



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

---

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**DISEÑO DE UNA PLANTA DE HIDROTRATAMIENTO DE  
CARGAS A DIÉSEL**

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

PRESENTA:

**ANAYA TORRES HÉCTOR DAVID**

DIRECTORA:

**DRA. MIRIAM NOEMÍ MORENO MONTIEL**





T-094-17

Ciudad de México, 14 de septiembre del 2017.

 Al C. Pasante:  
**HÉCTOR DAVID ANAYA TORRES**

 Boleta:  
**2009320974**

 Carrera:  
**IQP**

 Generación:  
**2010-2014**

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que la C. **Dra. Miriam Noemí Moreno Montiel**, sea asesora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

**"Diseño de una planta de hidrotratamiento de cargas a diésel".**

- Resumen.
- Introducción.
- I.- Generalidades.
- II.- Proceso de hidrodesulfuración (HDS)
- III.- Estudio modelo cinético.
- IV.- Diseño de la planta.
- V.- Evaluación económica de la planta.
- Conclusiones.
- Referencias.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

M. en C. Miguel Hesiquio Garduño  
 Presidente de la Academia de  
 Conocimientos Científicos.

Dra. Miriam Noemí Moreno Montiel  
 Directora de Tesis  
 Ced. Prof. 8758774

Ing. César Rodríguez Guerrero  
 Jefe del Departamento de Evaluación  
 y Seguimiento Académico.

Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández  
 Subdirector Académico

SEP

SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional



Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas  
Departamento de Evaluación y Seguimiento Académico

\*Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos\*.  
\*60 Aniversario del CECyT 14 "Luis Enrique Erro".  
\*60 Aniversario del Patronato de Obras e Instalaciones\*.  
\*50 Aniversario de la COFAA-IPN\*.  
\*30 Aniversario de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología\*.

T-094-17

Ciudad de México, 9 de noviembre del 2017.

Al C. Pasante:  
**HÉCTOR DAVID ANAYA TORRES**  
**PRESENTE**

Boleta: **2009320974** Carrera: **IQP** Generación: **2010-2014**


Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

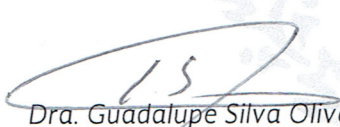
**"Diseño de una planta de hidrotratamiento de cargas de diésel"**

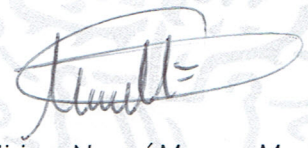
encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

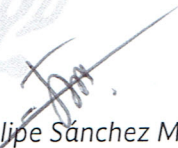
Atentamente  
**JURADO**

  
Dr. Mario Rodríguez de Santiago  
**Presidente**

  
M. en E. Armando Tonatiuh Avalos Bravo  
**Secretario**

  
Dra. Guadalupe Silva Oliver  
**1er. Vocal**

  
Dra. Miriam Noemí Moreno Montiel  
**2° Vocal**

  
Dr. José Felipe Sánchez Minero  
**3er. Vocal**

# Agradecimientos

Luz Elena Torres:

Para ti mi madre, que tanto amo. No hay suficientes palabras y mucho menos actos que yo pueda hacer para agradecerte todo el apoyo, no solo por la formación académica y el apoyo económico sino por el hecho de haber sembrado valores que me han formado hasta ser el hombre que ahora soy.

Héctor Anaya Gutiérrez:

Para ti padre que tanto amo. Has estado en las buenas y las malas, gracias por tu manera de mostrarme que en la vida hay cosas más importantes que lo material como por ejemplo el amor hacia la familia. Parte de mi carácter es por ti y tu ejemplo.

Víctor Anaya Torres:

Mi hermano amado agradezco que tú hayas sido un apoyo, alegría y diversión por ser el hermano mayor. Gracias por darme muchas sonrisas y desvelos más agradables cuando se juntaban tareas y gracias por ser esa gran ayuda por la parte técnica que facilitaron el uso de programas y elaboración de proyectos.

Dra. Miriam Noemí Moreno Montiel:

Gracias por todo el apoyo en estos años tanto el profesional como la gran amistad la motivación en esos semestres cuando todo se tornaba complicado, las risas y el trabajo, por la experiencias y lecciones aprendidas en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.

Dr. José Felipe Sánchez Minero:

Gracias por el apoyo para elaborar este trabajo al igual que la gran amistad durante la carrera, los consejos aprendizaje y el trato como su alumno como también las risas en este tiempo y sobre todo la formación profesional para afrontar el mundo laboral.

# CONTENIDO

NOMENCLATURA .....	1
RESUMEN.....	2
INTRODUCCIÓN.....	3
JUSTIFICACIÓN .....	6
OBJETIVO .....	7

## **CAPITULO I. Generalidades .....** 8

1.1 Evaluación de la calidad de Diésel en México .....	8
1.2 Innovaciones tecnológicas a las instalaciones.....	9
1.3 Sector transporte .....	9
1.4 Características del producto (Diésel).....	13
1.4.1 Características del Diésel que se comercializa en México .....	14
1.4.2 Composición de diferentes precursores para Diésel.....	15
1.4.3 Estudio de mercado.....	16

## **CAPÍTULO II. Proceso de hidrodesulfuración (HDS).....** 18

2.1 Hidrotratamiento .....	18
2.2 Hidrodesulfuración (HDS) .....	18
2.3 Proceso IMP.....	20
2.4 Proceso TOPSOE.....	22
2.5 Precedentes sobre la catálisis .....	23
2.6 Catalizadores .....	24
2.6.1 Catalizadores actualmente empleados.....	24
2.6.2 Desarrollo de nuevos catalizadores.....	24
2.6.3 Catalizadores a base de Pt, Pd, Pt-Pd.....	26
2.7 Soportes Alúmina-Titania ( $Al_2O_3-TiO_2$ ) .....	26

2.8 Formación de compósitos (Impregnación)..... 27

2.8.1 Coprecipitación ..... 27

2.8.2 Proceso sol-gel ..... 27

## **CAPÍTULO III. Estudio modelo cinético ..... 30**

3.1 Equilibrio Termodinámico ..... 30

3.2 Análisis de datos experimentales de referencia.....30

3.2.1 Efecto de la temperatura en catalizador rendimiento y conversión.....32

3.3 Modelo cinético propuesto.....36

## **CAPÍTULO IV. Diseño de la planta ..... 38**

4.1 Balance de materia.....38

4. Diseño de Equipos..... 40

4.2.1 Reactor (Reactor de lecho percolador) ..... 40

4.2.2 Bomba ..... 41

4.2.3 Columna de separación ..... 41

4.2.4 Tanque flash ..... 42

4.2.5 Compresor ..... 42

4.2.6 Tanques de almacenamiento ..... 43

## **CAPÍTULO V. Evaluación económica de la planta ..... 44**

5.1 Evaluación de costos de equipo ..... 44

5.2 Personal de la planta..... 45

5.3 Rentabilidad ..... 47

5.3.1 Costos de operación.....47

5.3.2 Costos de materia prima ..... 48

5.3.3 Estudio de factibilidad.....49

<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>52</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>53</b>
<b>APENDICE A Calidad en México para diésel.....</b>	<b>56</b>
<b>APENDICE B Diseño de equipo .....</b>	<b>61</b>
<b>APENDICE C Costo de diseño de equipos .....</b>	<b>70</b>
<b>APENDICE D Datos Experimentales (Experimentación Dr. Sánchez Minero).....</b>	<b>76</b>

# Nomenclatura

**3P:** resultado de la suma de las reservas probadas, probables y posibles

**4,6 DMDBT:** molécula de prueba utilizada para representar a los compuestos de azufre presentes en los destilados intermedios. 4,6 Dimetildibenzotiofeno

**°API:** de sus siglas en inglés *American Petroleum Institute*, es una medida de densidad que, en comparación con el agua a temperaturas iguales, precisa cuán pesado o liviano es el petróleo.

**Carbazol:** molécula que representa a los compuestos de nitrógeno presentes en los destilados intermedios.

**DMDCH:** dimetildiciclohexilo.

**DMDP:** dimetildifenilo.

**GLP:** gasóleo ligero primario.

**HDS:** hidrosulfuración.

**K:** grados kelvin

**kW:**kilo watt

**MBPD:** miles de barriles por día.

**Mmbd:** millones de barriles de crudo equivalente.

**MCHT:** metilciclohexiltolueno.

**Mo:** molibdeno

**Naftaleno:** molécula que representa a los compuestos aromáticos presentes en los destilados intermedios.

**Ni:** níquel

**NOM:** Norma oficial mexicana.

**OCDE:** Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico.

**Pd:** paladio

**PPM:** partes por millón

**Pt:** platino

**USD:** dólares estadounidenses.

**ZMVM:** zona Metropolitana del Valle de México.

**ZFN:** zona Fronteriza Norte.

**ZMG:** zona metropolitana de Guadalajara.

**ZMM:** zona metropolita de Monterrey.



# Resumen

En este trabajo se llevó a cabo el diseño de una planta de HDS a través del simulador Aspen Plus 8.8 para lo cual previamente se realizó el estudio de mercado del diésel, donde se hizo evidente la necesidad de un hidrocarburo limpio y que cumpla con las normas ambientales cada vez más estrictas. Esto se debe al incremento en la demanda de diesel del sector de transporte.

A su vez en este trabajo se eligió entre dos catalizadores el más adecuado para una mayor reducción de azufre, para lo cual se analizaron resultados reportados en la literatura en los cuales se trabajó con la molécula 4,6 DMDBT como molécula modelo representativa de los compuestos azufrados en el Diésel. El catalizador seleccionado fue  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ya que este presentaba mejores niveles de conversión del azufre en la molécula modelo. A partir de estos datos se obtuvieron la Energía de activación y factores de frecuencia que permitió obtener rendimientos y niveles de conversión los cuales fueron empleados en el diseño de la planta. Una vez que se evaluaron los parámetros cinéticos se propuso una ruta cinética.

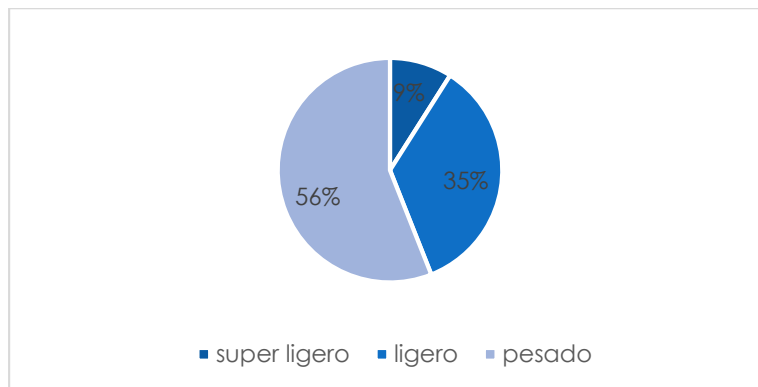
Por último se realizó a la evaluación económica para determinar si dicho proceso es viable o no, al trabajar con el capital fijo, capital de trabajo, inversión de capital total, gastos totales y el ingreso total se hizo una proyección a 10 años y se encontró que el proceso es rentable.

De esta manera se logra cumplir con los objetivos planteados en este proyecto entregando como una referencia o base para el diseño de una planta de HDS.

# INTRODUCCIÓN

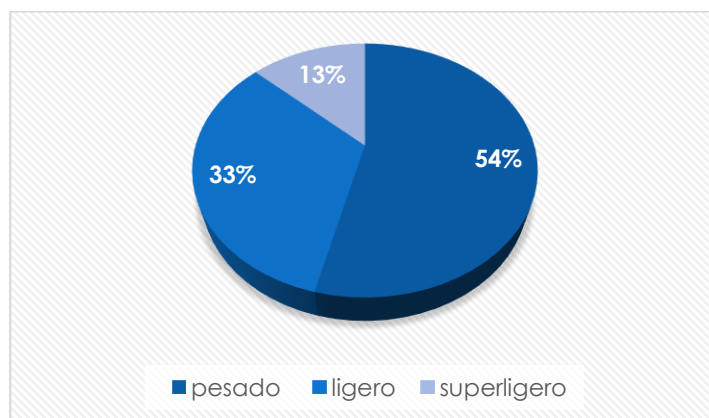
El procesamiento del petróleo se lleva a cabo en una refinería en la cual se somete a diferentes procesos para ser convertido en una gran variedad de productos. Uno de los primeros procesos a los cuales es sometido es la destilación, en este, los líquidos y los vapores se separan en fracciones de acuerdo a su peso molecular y temperatura de ebullición. Las fracciones más ligeras, incluyen gasolina y gas LP, la querosina y la fracción diésel se consideran líquidos medianamente pesados, los cortes más pesados incluyen gasóleos de vacío y residuo. [1]

De las reservas probadas de petróleo en 2007 el 50% está constituido por crudo pesado, llamado Maya y Altamira, mientras que el resto se constituye por crudo ligero y superligero, Istmo y Olmeca respectivamente como se observa en la Figura I.1 [2]



**Figura I.1** Crudos de México Distribución de reservas totales probadas al 2007. [2]

Las reservas remanentes totales, también llamadas 3P, con las que cuenta el país al 1 de enero de 2014, alcanzaron 42,158.4 millones de barriles de petróleo equivalente. En comparación a la reserva estimada para el año 2013, se tiene una disminución de 2,371.6 millones de barriles de petróleo equivalente. La reserva remanente 3P está conformada por 31.9 por ciento de reservas probadas. Como se puede observar en la Figura I.2 [3].



**Figura I.2** Crudos de México *Distribución de reservas totales probadas al 2014.* [3].

Con los estudios anteriores observamos que en 7 años el petróleo que predomina en México es el pesado. De acuerdo a estudios realizados por los países productores de petróleo, así como los reportes mundiales, la calidad y disponibilidad del petróleo cada vez será menor. En los últimos años todos los países con reservas de petróleo crudo probadas han informado que la calidad de sus crudos locales irá en decadencia con el paso de los años, al igual que sus volúmenes de producción global.

Esta tendencia a la baja de la calidad del petróleo está asociada principalmente con el contenido de azufre en el mismo. Como se observa en la Figura I.3, se prevé que la calidad del petróleo disminuya lo cual se ve reflejado en un aumento en el contenido de azufre el cual es cada vez mayor, y esto es inevitable, ya que la mayoría de los campos petroleros del mundo se encuentran en su etapa madura, esto quiere decir que lo que les queda, es petróleo pesado.

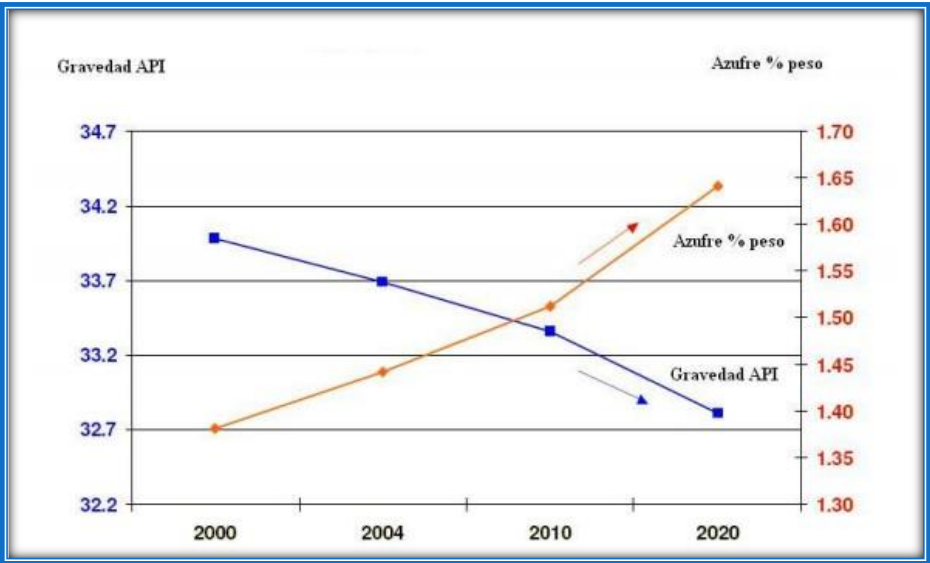


Figura I.3 Tendencia del crudo a futuro, aumento de azufre. [3].

México cuenta con 4 tipos de crudos comerciales: el Maya, el Istmo, el Olmeca y el Altamira en la Tabla I.1 se presentan las propiedades de estos tipos de crudos, como podemos observar el crudo Olmeca es el crudo más ligero ( $>^{\circ}$ API) con que cuenta México, pero además de los comerciales, existen otros tipos de crudos regionales como lo son: el Pánuco, el Mauro Álamo y el Tamaulipas, los cuales son crudos extra pesados. [3].

**Tabla I.1** Propiedades del crudo mexicano *subdirección de sistemas de información PMI, 2015.* [4]

Propiedades	Tipo de crudo			
	Istmo	Maya	Olmeca	Altamira
Gravedad, °API	32, 33	21, 22	38, 39	15, 16
Azufre, % peso	1.4	3.4, 3.8	0.73,0.93	5, 6
Viscosidad, (SSU 100°F)	60	320	38	1280, 1750
Punto de escurrimiento, ° F	-35	-25	-55	32
Agua y sedimentos (%VOL)	0.5	0.5	0.5	1
PVR (LB/P <sup>2</sup> )	6	6	6.2	3

La presencia de compuestos metálicos como Níquel y Vanadio así como el azufre en los crudos favorece la contaminación atmosférica la cual es uno de los más importantes factores de riesgo a los que se enfrentan los habitantes de las principales ciudades en México. Algunos estudios señalan que los vehículos automotores contribuyen con más del 90% de las emisiones, por lo que muchas de las estrategias ambientales están dirigidas a ese sector en particular al pre-tratamiento de gasóleo proveniente de la destilación primaria a través de modificaciones de los procesos de remoción de azufre (hidrodesulfuración es el más común) u otros alternos, enfocándose en estudiar catalizadores más activos y selectivos que los actuales (con base en NiMo y CoMo depositados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

# JUSTIFICACIÓN

La generación de energía es una de las actividades económicas más importantes que ha transformado la vida de las personas del mundo como la fuente principal de ingreso para las naciones, basado en gran medida en la explotación y aprovechamiento de los recursos naturales. El petróleo es, sin lugar a duda, la principal fuente de energía, pese a los esfuerzos por utilizar otras fuentes alternas de energía como la solar, eólica, fisión nuclear, mareomotriz, geotérmica, biomasa y celdas de combustible de hidrógeno. Del crudo obtenemos gasolina y diésel para nuestros autos y autobuses, combustible para barcos y aviones. La demanda de combustibles para el sector de transporte ha ido incrementándose en la mayoría de los países durante las últimas tres décadas. El consumo total a nivel mundial de petróleo se incrementó de 49.42 MBPD en 1971 a 77.12 MBPD en 2014, representando un incremento de 56%

La contaminación atmosférica es uno de los principales factores de riesgo a los que se enfrentan los habitantes de las principales ciudades de México. Y si bien se han emprendido acciones para controlar y reducir las emisiones de algunas fuentes, aún persisten en el aire altas concentraciones de contaminantes. Los automotores emiten en la zona metropolitana del valle de México el 75% de los contaminantes arrojado a la atmósfera. En específico, las partículas emitidas anualmente suman 20 mil toneladas, las cuales representan cerca del 5% y en su gran mayoría son provenientes de los automotores. El crudo del cual se obtiene la gasolina, contiene compuestos altamente contaminantes tales como metales y azufre. El contenido de azufre varía de acuerdo al lugar de origen del crudo; sin embargo, se puede decir que el gasóleo que se obtiene en la destilación primaria, contiene alrededor de 3% en peso. Es importante que el proceso para desulfurar se lleve a cabo de forma adecuada; evitando así la emisión a la atmósfera de gases nocivos para el medio ambiente. [5]

Por lo anterior Pemex tuvo que mejorar la calidad del diésel implementando en enero del año 2009 Diésel de ultra bajo contenido de azufre (DIÉSEL-UBA) como se muestra en la Tabla I.2 [6].

**Tabla I.2** Elaboración de productos Pemex.

Año	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
<b>Diésel</b>	324.7	318.2	328.1	334.0	343.5	333.7	289.5	273.8	299.6	313.4	286.6
<b>Pemex diésel</b>	319.6	3123	3183	3262	3361	2914	2210	1936	2259	2177	186.9
<b>Pemex diésel UBA</b>	-	-	-	-	-	44.5	67.7	80.1	72.6	92.1	97.8

\*Miles de barriles diarios

Esto como respuesta al **ACUERDO por el que la Comisión Reguladora de Energía ordena la Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-016-CRE-2016**, tiene como objeto establecer las especificaciones de calidad que deben cumplir los petrolíferos en cada etapa de la cadena de producción y suministro, en territorio nacional. Esta Norma es aplicable en todo el territorio nacional a las gasolinas, turbosina, diésel automotriz, diésel agrícola y marino, diésel industrial, combustóleo, gasóleo doméstico, gas avión, gasolina de llenado inicial, combustóleo intermedio y gas licuado de petróleo en toda la cadena de producción y suministro.

Las especificaciones de calidad para diésel automotriz:

El valor máximo de azufre en el diésel automotriz será de 15 mg/kg para las ZMVM, ZMG, ZMM y ZFN, así como para el importado mediante ducto, buque tanque, autotanque u otro medio de transporte terrestre [7]

A raíz de esto muchos sectores de la sociedad y la industria son los que apuntan a que la disponibilidad de este combustible es una cuestión urgente y transversal puesto que no solamente tiene que ver con la calidad del aire en las ciudades, sino con la progresiva disminución del efecto invernadero y con la renovación del parque vehicular, pues al no tener el combustible idóneo los vehículos más modernos y tecnológicamente avanzados no pueden circular en el país y esto provoca un envejecimiento de las unidades y el rezago del país

Las ventajas de usar Diésel con bajo contenido de azufre son:

- Ahorro de combustible entre 3 y 5%
- Reducción del 20% en emisiones contaminantes.
- Incremento del 20% en la vida útil de las unidades.
- Bajo contenido de azufre (15ppm)

En México, el contenido de azufre en el diésel es de aproximadamente de 500 ppm, mientras que en Estados Unidos y la Unión Europea el promedio es de 10 a 15 ppm; si se lograra homologar este uso del Diésel UBA el país estaría a la par con los países de primer mundo en materia de cuidado del medio ambiente y de uso de la tecnología, lo que lo pondría en una posición privilegiada y por supuesto potencializaría su competitividad y desarrollo. [8]

## OBJETIVO

Con base en lo anterior este trabajo tiene como objetivo general diseñar una planta de hidrotreamiento de cargas a Diésel, para lo cual es necesario cumplir con los siguientes objetivos particulares:

- Realizar un estudio de la demanda actual de Diésel bajo en azufre.
- Seleccionar el mejor catalizador de una base de datos para HDS de una molécula modelo.
- Obtener parámetros cinéticos.
- Determinar la capacidad y ubicación de la planta.
- Dimensionar equipos del proceso.
- Realizar la Evaluación económica para establecer la viabilidad de la planta de HDS.

# CAPITULO I. Generalidades

## 1.1 Evaluación de la calidad de diésel en México

En México, el principal consumidor del Diésel es el parque automotriz, que representa alrededor del 75% de la demanda mientras que el 25% restante, es empleado para otras actividades (agrícolas, industriales, etc.).

En nuestro país hasta antes de 1986, existían dos calidades de Diésel su principal diferencia era el contenido de azufre. Estos productos cumplían los requerimientos de los consumidores y su producción se lograba acorde con la tecnología e infraestructura disponible en la industria petrolera en esos años.

El contenido de azufre en el combustible afecta a la industria automotriz de dos formas. Una tiene que ver con la contaminación ambiental asociada a la emisión de óxidos de azufre (SOx) de los gases producidos en la combustión y otra directamente a las partes que componen los motores. Estos niveles altos de azufre ocasionan el deterioro de los motores, ya que cuando el combustible diésel con azufre se consume en la cámara de combustión de un motor, se forman óxidos de azufre que reaccionan con el vapor de agua para formar el ácido sulfúrico. Al igual que el sulfuro de hidrógeno, si estos vapores de ácidos se condensan, atacan químicamente las superficies de metal de las guías de válvula, de las camisas de los cilindros y pueden afectar los cojinetes. Todo esto provoca directamente un desgaste corrosivo que traerá como consecuencia un consumo excesivo de aceite y escape de gases, causando la reconstrucción prematura del motor.

Para compensar este efecto se formulaban aceites lubricantes que contenían en su preparación sustancias químicas que neutralizaban la acción corrosiva de los ácidos, pero que implicaban el uso de niveles elevados de ellas para proteger efectivamente los motores.

Por otro lado es bien conocido y ampliamente reportado el impacto de los óxidos de azufre en el ambiente. Para coadyuvar a la reducción de las emisiones de SOx a nivel nacional, a partir de 1986 se inició el proceso de sustitución del Diésel Nacional (posteriormente llamado Diésel) por Diésel Especial (al que se le identificó como Diésel Desulfurado). Este proceso concluyó en los primeros meses de 1993, de tal forma que a partir del año siguiente el parque automotriz sólo se empleaba Diésel Desulfurado cuyo contenido máximo de azufre es de 0.5% en peso y se mantiene la restricción de no incluir productos de desintegración al energético que se consume en el Valle de México.

Después de efectuar los análisis correspondientes y revisar las acciones que se han realizado en este campo, principalmente en los Estados Unidos, se concluyó que la mejor alternativa era la introducción a partir de 1994 de los motores de tecnología de punta y cuya operación demandaba de un diésel de calidad óptima.

Durante 1994, como resultado de la aplicación de la normatividad de emisiones más estricta a nivel internacional para motores a diésel, se hace referencia a la reglamentación de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos de Norteamérica, identificada como EPA-94, se introduce al Valle de México en la misma fecha que el vecino país del norte (octubre de 1993), el *diésel Sin*.

Este nuevo producto presenta entre sus características relevantes la décima parte del contenido de azufre del diésel Desulfurado, esto es 0.05% en peso máximo. En este campo, nuestro país se coloca a la vanguardia al ofrecer un producto de calidad ecológica internacional.

## **1.2 Innovaciones tecnológicas a las instalaciones.**

En los inicios de la industria petrolera, la corriente que daba origen al diésel se obtenía de las plantas de destilación atmosférica y de ahí se enviaba al consumidor, sin efectuarse ningún proceso posterior.

La calidad de los productos obtenidos mostraban niveles de azufre elevados y por tanto los automotores que los consumían, se diseñaban bajo el concepto de compensar estos factores adversos a través del aceite lubricante. Al pasar los años y como resultado de la aplicación de las normas ambientales, el diseño de los motores ha ido demandando de combustibles cada vez más limpios, conjugando así lubricantes de mejor calidad; todo esto dio como resultado cambios dramáticos en los procesos a que se someten las corrientes que dan origen al producto final.

Actualmente, el proceso más usado para el mejoramiento de la calidad del diésel en lo relativo a su contenido de azufre es el hidrot ratamiento, el cual es un proceso al que se someten los gasóleos primarios, gasóleos de vacío, productos de desintegración, así como los obtenidos en las plantas de hidrodeseintegración. Este proceso se puede llevar a cabo en reactores de lecho fijo o de lecho fluidizado (ebullente). Recientemente, se han incorporado a estas instalaciones los procesos denominados de hidrodese aromático, cuyo objetivo es reducir el contenido de aromáticos en el producto.

Para lograr la producción de estos combustibles, se han llevado a cabo una serie de mejoras en las instalaciones entre las que se pueden citar la selección de catalizadores avanzados, selección y adecuación de la corriente de proceso, optimización de las condiciones de operación e innovaciones tecnológicas de las plantas. Todas estas acciones se realizaron con el decidido soporte técnico proporcionado por el Instituto Mexicano del Petróleo. [9]

## **1.3 Sector Transporte**

El sector transporte contabilizó 55% de la demanda total de Diésel en 2010. Este sector consiste en autotransporte, aviación, ferroviario, navegación costera, y buques marinos. Se pronostica que la demanda mundial de petróleo en este sector sea de 58.7 mmbd en 2035; un incremento de 13.5 mmbd entre 2010 y 2035.

Un factor determinante para entender el comportamiento de la demanda de petróleo en el sector transporte, es identificar las posibles restricciones e incertidumbres que la puedan afectar. Una distinción clave es el crecimiento potencial de los automóviles de pasajeros y de vehículos comerciales. La importancia de esta desagregación deriva de las marcadas diferencias en las premisas claves de estos dos tipos de vehículos. En particular, mientras el concepto de saturación es importante para el propietario del automóvil de pasajeros, para el caso de población con alto nivel de ingreso, esta es la naturaleza y pieza del crecimiento económico y el negocio que es más relevante para la expansión del stock de vehículos comerciales.

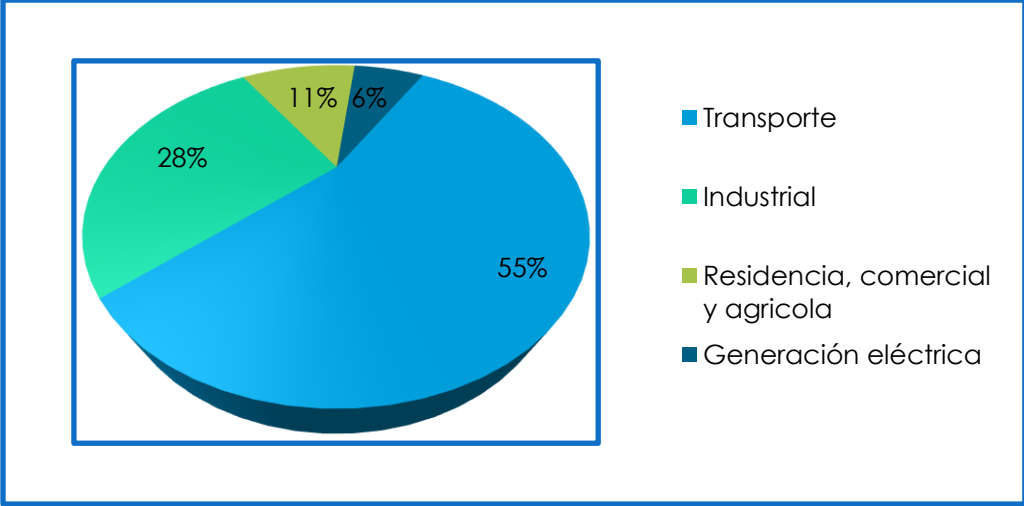
Existe una fuerte tendencia en el aumento de vehículos, en 2035 se espera que el 51.7% de todos los automóviles de pasajeros a nivel mundial se concentre en los países desarrollados, alcanzando 911 millones de automóviles. Caso especial lo presentará India, con una tasa de crecimiento promedio anual de 9.8% en la adquisición de vehículos automotores en el periodo de 2009 a 2035, pasando de 14 a 180 millones de automóviles. En seguida se encuentra China, que presentará una tasa de crecimiento anual de 7.1%, pasando de 49 millones de automóviles en 2009 a 297 millones en 2035. Por su parte, el parque de vehículos comerciales crecerá a un ritmo de 3.8% promedio anual en el periodo 2009 a 2035, alcanzando 481 millones al final de este periodo. El desarrollo en la región de Asia es central para tal incremento, contabilizando 58% del total mundial.



Un factor clave en el crecimiento de la demanda de petróleo en el sector transporte es el patrón del autotransporte, ya que es la cantidad promedio de combustible usado entre el parque de automóviles y vehículos comerciales. Esto se determina por los patrones de uso, por la eficiencia del parque vehicular de motores a combustión interna, y por el ritmo de desarrollo y penetración de la tecnología, incluyendo los motores a base de otros combustibles que no sean petróleo.

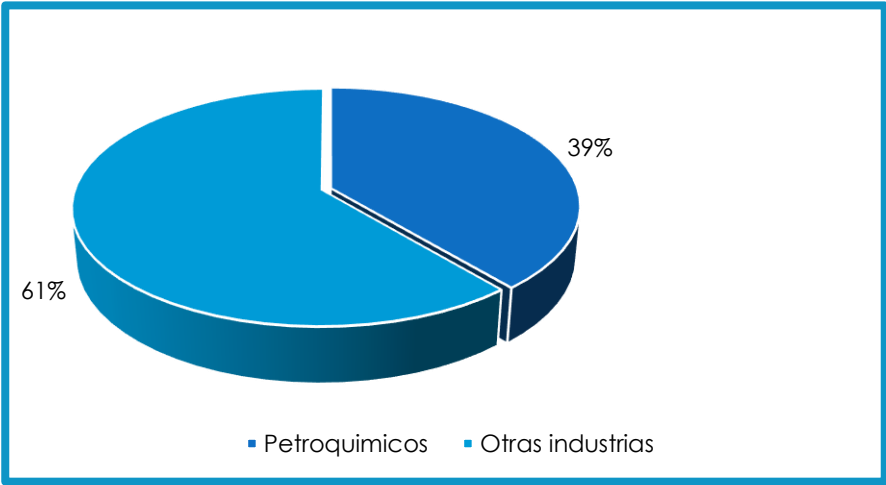
En este sentido, la demanda de petróleo en el autotransporte crecerá a un ritmo de 0.8% promedio anual, pasando de los 35.0 a 43.0 mmbd entre 2010 y 2035. Se espera que los países desarrollados tengan el mayor crecimiento en el periodo, principalmente impulsados por China e India, debido al alto crecimiento del parque vehicular, pues en conjunto sumarían 477 millones de vehículos al 2035. Por el contrario, se espera que exista un retroceso en la demanda de petróleo en el sector transporte en los países miembros de la OCDE, cayendo en -4.4% promedio anual entre 2010 y 2035, debido a la mejora en la eficiencia energética, la incorporación de combustibles alternativos y el moderado crecimiento del parque vehicular.

En la Figura 1.1 se muestra como se clasifica el consumo de petróleo de acuerdo a las áreas más importantes como son el transporte, la industria, uso doméstico, comercio, agrícola y generación eléctrica.



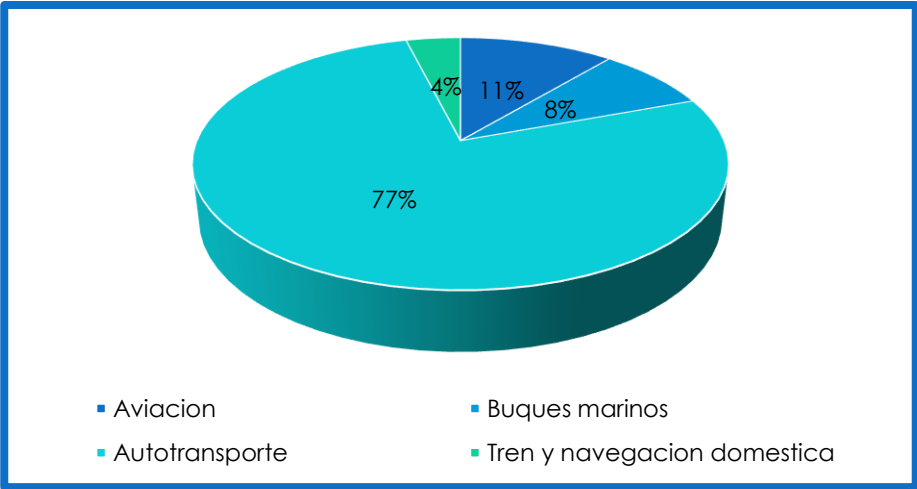
**Figura 1.1** Clasificación del consumo de Petróleo por sector. OPEP<sup>2012</sup>. [10]

Del sector industrial el 39% es empleado para el consumo en procesos petroquímicos y el restante en otras industrias, tal como se observa en la Figura 1.2.



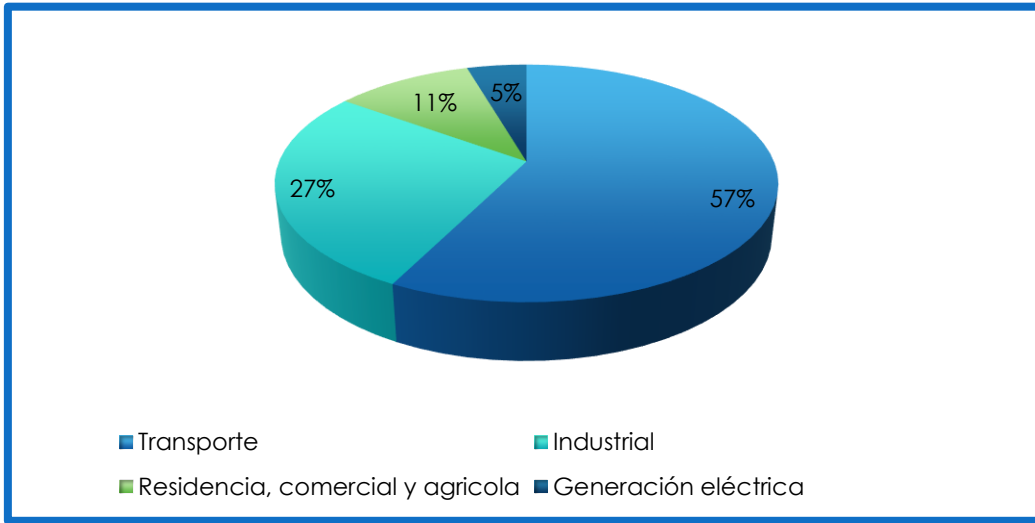
**Figura 1.2** Consumo de Petróleo en el Sector Industrial. [10]

En relación al consumo en el transporte este se distribuye en cuatro sectores: aviación, buques marinos, autotransporte, tren y navegación como se muestra en la Figura 1.3. Como se puede observar el mayor consumo es el empleado en la industria automotriz con el 78%.



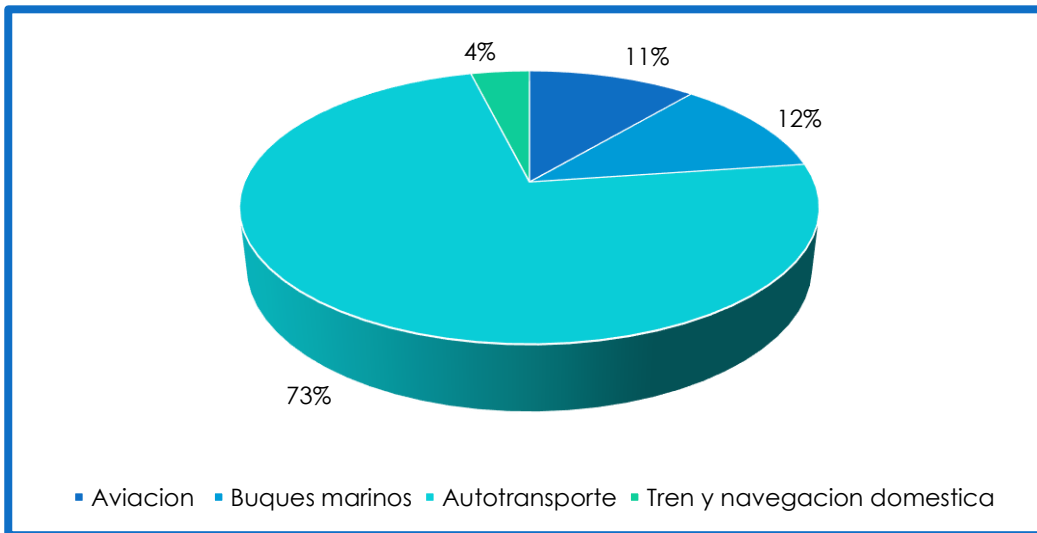
**Figura 1.3** Distribución del consumo de combustible por área de transporte. [10]

De acuerdo a la proyección que se tiene para el año 2035 se esperan incrementos en el área transporte, lo que implica una mayor producción de combustibles con menor azufre. Esto se puede observar en la Figura 1.4.



**Figura 1.4** Distribución de la demanda del petróleo por sector proyección 2035.

En la Figura 1.5 se muestra que el mayor porcentaje es para el área de auto transporte por lo que es importante tener combustibles más limpios.



**Figura 1.5** Distribución de combustibles dependiendo del área de transporte, proyección 2035. [10]

Además de la capacidad de destilación de petróleo, también es importante evaluar la ampliación de unidades de proceso secundarias. Cabe mencionar que la importancia de estos procesos ha ido en aumento con una tendencia cada vez más estricta hacia la obtención de productos más ligeros con mejores especificaciones de calidad. También debe considerarse que los proyectos de avances a los procesos de refinación secundaria se realizarán a través de pequeñas mejoras en las instalaciones existentes.

En cuanto a la capacidad de conversión, la tendencia histórica muestra una mayor participación de la demanda de productos ligeros e intermedios, especialmente diésel, lo que ha dado lugar a una mayor proporción de las mejoras de capacidad de conversión en comparación con las unidades de destilación. En lo que respecta a los procesos de eliminación de azufre, las especificaciones más estrictas sobre el contenido de azufre en los países de la OCDE y en varios países en desarrollo, han obligado a una expansión de la capacidad de hidrotreamiento. En este sentido, se espera que en 2018 el total de las mejoras de capacidad de este proceso alcance alrededor del 85% de los de las unidades de destilación.

Por tipo de proceso, las mejoras globales de conversión fueron de 4.7 mmbd para el período 2012-2016. La mayor parte de esta capacidad se realizó mediante unidades de hidrocrackeo, 2.0 mmbd, seguido de unidades coquizadoras, 1.5 mmbd y unidades de craqueo catalítico fluidizado (FCC) con 1.2 mmbd. La mayoría de las nuevas unidades de hidrocrackeo se construirán en Asia, en donde el crecimiento de la demanda de diésel es mayor. Por su parte, las innovaciones de coquización están orientadas a mejorar el proceso de tratamiento del petróleo pesado y por lo tanto están presentes sobre todo en Latinoamérica, Estados Unidos y Canadá.

Respecto de los avances en el proceso de FCC, estos se encuentran principalmente en las regiones en desarrollo, en donde hay un crecimiento en la demanda de gasolina.

En el período 2012-2016, la capacidad de desulfuración se incrementó en 6.2 mmbd. La mayor parte de esta nueva capacidad se realizó en Asia con 2,8 mmbd, Medio Oriente y América Latina con 1.4 mmbd y 0.8 mmbd, respectivamente. Esto refleja las tendencias recientes hacia productos más limpios dentro de estas regiones, y también un esfuerzo por ofrecer a sus clientes potenciales productos de bajo contenido de azufre. El resto de las adiciones de capacidad están distribuidos en América del Norte con 0.3 mmbd, África con 0.3mmbd y Europa con 0.1 mmbd. [10]

#### **1.4 Características del producto (diésel)**

En una refinería, el petróleo se convierte a una gran variedad de productos mediante procesos físicos y químicos. El primer proceso al que se somete el petróleo en la refinería, es la destilación para separarlo en diferentes fracciones.

La sección de destilación es la unidad más flexible en la refinería, ya que las condiciones de operación pueden ajustarse para poder procesar un amplio intervalo de alimentaciones, desde crudos ligeros hasta pesados. Dentro de las torres de destilación, los líquidos y los vapores se separan en fracciones de acuerdo a su peso molecular y temperatura de ebullición. Las fracciones más ligeras, incluyendo gasolinas y gas LP, vaporizan y suben hasta la parte superior de la torre donde se condensan.

Los líquidos medianamente pesados, como la querosina y la fracción diésel, se quedan en la parte media. Los líquidos más pesados y los gasóleos ligeros primarios, se separan más abajo, mientras que los más pesados en el fondo. Las gasolinas contienen fracciones que ebulen por debajo de los 200°C mientras que en el caso del diésel sus fracciones tienen un límite de 350°C. Esta última contiene moléculas de entre 10 y 20 carbonos, mientras que los componentes de la gasolina se ubican en el orden de 12 carbonos o menos.

El combustible diésel, también se manufactura, en muchos casos a partir de mezclas de gasóleos con querosina, y aceite cíclico ligero, el cual es producto del proceso de desintegración catalítica fluida.

En un tiempo, la manufactura de diésel involucró utilizar lo que quedaba después de remover productos valiosos del petróleo. Hoy en día el proceso de fabricación del diésel es muy complejo ya que comprende escoger y mezclar diferentes fracciones de petróleo para cumplir con especificaciones precisas. La producción de diésel estable y homogéneo requiere de experiencia, respaldada por un estricto control de laboratorio. [11]

#### **1.4.1 Características del diésel que se comercializa en México.**

En el mundo se han creado diferentes legislaciones que establecen las características que deben de poseer los combustibles fósiles para la protección ambiental. En México la **NOM-016-CRE-2016, Especificaciones de calidad de los petrolíferos** es la que estipula dichas especificaciones. Algunas propiedades de interés en este proyecto, especificadas en la legislación son:

- Índice de cetano. Es un parámetro que permite cuantificar la calidad de diésel en un rango entre 0 y 100, donde 100% representa la más alta calidad, tiene que ver con la cantidad de hexadecano presente en el combustible. El valor especificado es de 45 como mínimo.

- Azufre total. Cantidades excesivas de compuestos azufrados en el combustible diésel pueden además de generar niveles altos de contaminación al ambiente, tener efectos de corrosión en los motores durante su operación, La norma, especifica una concentración máxima de azufre de 500ppm, pero para principios de 2009 esta será de 15ppm.

- Cantidad de aromáticos. El diésel tiene un alto contenido de moléculas aromáticas y poli aromáticas, las cuales, al llevarse a cabo la combustión, permanecen sin reaccionar debido a su gran estabilidad. La cantidad máxima permitida para este tipo de compuestos es 30% volumen.

La calidad de Pemex Diésel, antes Diésel Sin, es de las mejores del mundo. La empresa Exxon Chemical realizó un estudio comparativo de los atributos del Diésel que se comercializa en diferentes países. De los 32 tipos estudiados, Pemex Diésel ocupó el cuarto lugar por su contenido de cetano y el quinto lugar por su contenido de azufre.

Adicionalmente, en pruebas de laboratorio, la empresa Ethyl Petroleum Additives, certificó que la calidad del Pemex Diésel no requiere del uso de aditivos.

### 1.4.2 Composición de diferentes precursores para diésel.

Existe un gran número de precursores destinados a la producción de diésel. Estos incluyen los productos pesados obtenidos de la destilación atmosférica, gasóleo ligero primario (GLP), aceite cíclico ligero (ACL); gasóleos provenientes de los procesos de visco-reducción (VB), delayed coking (D.COK), fluid coking (F.COK) e hidrocracking (HCK). Las propiedades de estos precursores pueden ser muy diferentes dependiendo de su origen. En la Tabla 1.1 se muestran los precursores para diésel con las siguientes características

**Tabla 1.1** Precursores para la producción de diésel.[12]

PROPIEDAD	GLP	ACL	HCK	VB	D.COK	F:COK
<b>Gravedad específica</b>	0.845	0.942	0.820	0.860	0.857	0.936
<b>Azufre% peso</b>	1.2	2.76	0.002	2.7	0.45	3.8
<b>Nitrógeno% peso</b>	0.03	0.063	-5	0.06	0.04	0.1
<b>Numero de cetanos</b>	55	21	60	40	40	27
<b>Índice de bromo</b>	0.5	15	0	20	17	21
<b>Parafinas % vol.</b>	34	14	40	22	30	4
<b>Naftenos, %vol.</b>	41	9	55	38	35	31
<b>Aromáticos, %vol.</b>	25	77	5	40	35	65

La comparación de estas propiedades con las necesarias para la fabricación de diésel que no genere un impacto sobre el medio ambiente, permite conocer el grado de transformación que se requiere para la refinación de cada uno de estos precursores.

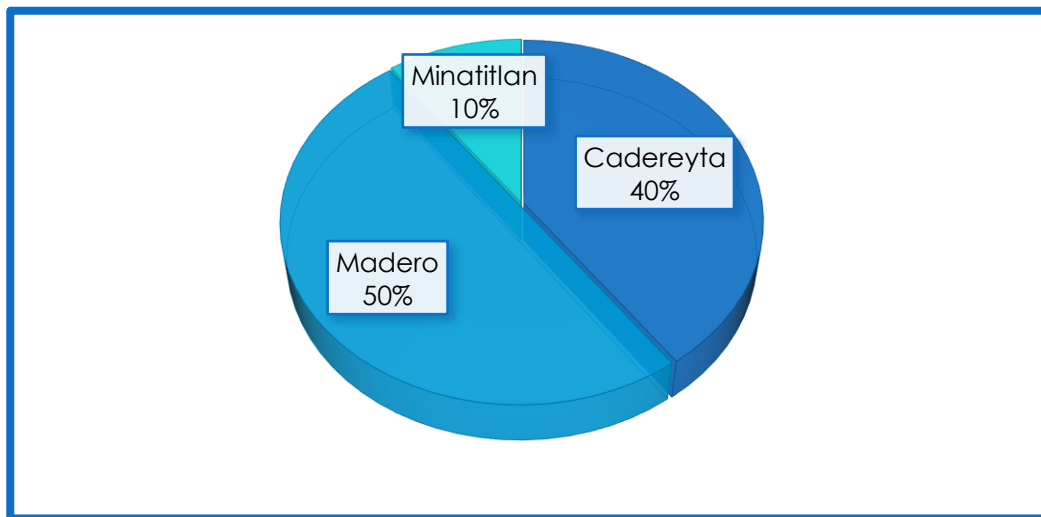
En la actualidad, la mayoría del diésel que se produce en México es obtenido del tratamiento de cargas con mayor proporción de GLP, debido a que su contenido de azufre no es demasiado alto, pero a consecuencia de la crisis energética es necesario crear procesos capaces de operar con cargas cuyo contenido de azufre sea mayor. El siguiente nivel es tratar mezclas con alto contenido de ACL, su contenido de azufre lo coloca en el segundo más pesado de los precursores de diésel según lo reportado en la Tabla 1.1.

### 1.4.3 Estudio de mercado

La demanda de petrolíferos en México y en el mundo, se ha orientado principalmente hacia el consumo de gasolina y diésel. Tan sólo la demanda nacional de estos, entre 2000 y 2006, aumentó 35% para gasolina y 21% para diésel; considerando esta tasa de crecimiento, para el 2012 la demanda nacional de gasolina fue 40% mayor a la de 2006, en tanto que para el diésel, 42% mayor.[13]

De los diferentes tipos de diésel que se producen en México, PEMEX diésel representa el mayor porcentaje de dicha producción, además es el que mayor crecimiento ha tenido con respecto a otras cargas

En el año 2006 PEMEX produjo 328 mbd de diésel, de los cuales, aproximadamente, el 3% se destinó al proceso de HDS; dicha producción se distribuyó en 3 de las 6 refinерías que operan en México, como se aprecia en la Figura 1.6 [14].



**Figura 1.6** Producción de cargas a HDS por Refinería en el 2006. [14]

En la Tabla 1.2 se presenta la perspectiva actual del comercio interno y externo de los diferentes tipos de diésel y precursores de importancia en nuestro país

**Tabla 1.2.** Perspectiva actual del comercio interno y externo para la producción del diésel.

Rubro	Producto	Producción (MBD)	Costo
<b>Comercio Interno</b>	diésel industrial	33.0	<b>6004.79 pesos/m<sup>3</sup></b>
	diésel marino	14.9	<b>5989.5 pesos/m<sup>3</sup></b>
	PEMEX diésel	333.1	<b>5995.14 pesos/m<sup>3</sup></b>
	Gasóleo domestico	1.1	<b>4723.33 pesos/m<sup>3</sup></b>
<b>Exportaciones</b>	Aceite cíclico ligero	0	<b>64.16 dólares/barril</b>
	diésel desulfurado	0	<b>66.41 dólares/barril</b>
	diésel SIN	0.1	<b>70.81 dólares/barril</b>
	Gasóleo de vacío	0.	<b>61.77 dólares/barril</b>
<b>Importaciones</b>	<b>PEMEX diésel</b>	<b>34.1</b>	<b>71.74 dólares/barril</b>
	<b>diésel UBA</b>	<b>38.6</b>	<b>73.22 dólares/barril</b>
	<b>Gasóleo de vacío</b>	<b>21.2</b>	<b>65.66 dólares/barril</b>

Para su comercialización, el diésel debe de cumplir ciertas especificaciones, estas tienen por objetivo la reducción en emisión de gases de combustión que generan estos hidrocarburos. [15]



# CAPÍTULO II. Proceso de Hidrodesulfuración (HDS).

## 2.1 Hidrotratamiento

Uno de los muchos procesos llevados a cabo, dentro de la industria de la refinación de crudo, es el proceso de hidrotratamiento, que consiste principalmente en el tratamiento de las fracciones de petróleo en presencia de hidrógeno y un catalizador. Se pueden distinguir dos tipos de procesos de hidrotratamiento denominados; hidroconversión e hidropurificación.

En las reacciones de hidroconversión, el principal propósito es la eliminación de un gran número de heteroátomos modificando la estructura de las moléculas heterocíclicas presentes en los diferentes cortes, con el fin de obtener combustibles o carburantes refinados, es decir; con moléculas más pequeñas y relación de H/C más elevada [16]. Dentro de las operaciones que se comprenden en esta clasificación encontramos, el hidrorompimiento o hidrocracking.

Por otra parte, las reacciones de hidropurificación o mejor conocida como hidrorefinación, consiste en la remoción de los heteroátomos presentes en las diferentes cargas, sin alterar el peso molecular promedio de la mezcla, dando como resultado diferentes reacciones que pueden ocurrir simultáneamente al eliminar cada uno de los elementos presentes en la carga. Las principales reacciones que se llevan a cabo en el proceso de hidropurificación son [17]: hidrodesulfuración (HDS), que consiste en eliminar átomos de azufre, hidrodesnitrogenación (HDN), donde se remueven los átomos de nitrógeno, hidrodesmetalación (HDM) que consiste en remover todos los metales presentes en las cargas tales como; el níquel y vanadio, hidrodesaromatización (HDA) que consiste en la hidrogenación de los compuestos aromático e hidrodesoxigenación (HDO) donde se disminuyen los compuestos oxigenados.

## 2.2 Hidrodesulfuración (HDS)

La Hidrodesulfuración es la tecnología físico-química que se lleva a cabo en la refinación del petróleo, donde el principal propósito consiste en remover los heteroátomos de azufre contenidos en las fracciones de petróleo crudo. Con la finalidad de obtener combustibles ecológicos de mayor calidad evitando así la emisión de compuestos azufrados a la atmósfera y por ende la contaminación ambiental. En la Figura 2.1 se muestra un proceso típico de hidrodesulfuración (Kabe y Col). El proceso consiste en una mezcla de hidrocarburos que se alimentan a un reactor catalítico de lecho empacado, el cual se pone en contacto con hidrógeno recirculado y fresco donde se lleva a cabo la reacción de hidrodesulfuración, formando ácido sulfhídrico como compuesto azufrado, bajo condiciones de operación que van de 320-425 °C y 55-170 atm [18].

El efluente del reactor pasa a través de un intercambiador de calor para ser enfriado por la corriente de alimentación y así ser llevada la mezcla a un separador flash de alta presión, donde son separadas en dos fases gas y líquido, posteriormente la mezcla gaseosa es llevada a una columna de absorción de gases donde se remueve un determinado porcentaje de H<sub>2</sub>S en contracorriente con una solución de H<sub>2</sub>O, y el efluente gaseoso se hace pasar a una columna de absorción con una solución de aminas y así eliminar el H<sub>2</sub>S y recircular el H<sub>2</sub> al reactor catalítico. Por último el efluente obtenido del primer separador es llevado a una columna de destilación donde se obtiene el combustible diésel con bajo contenido en azufre.

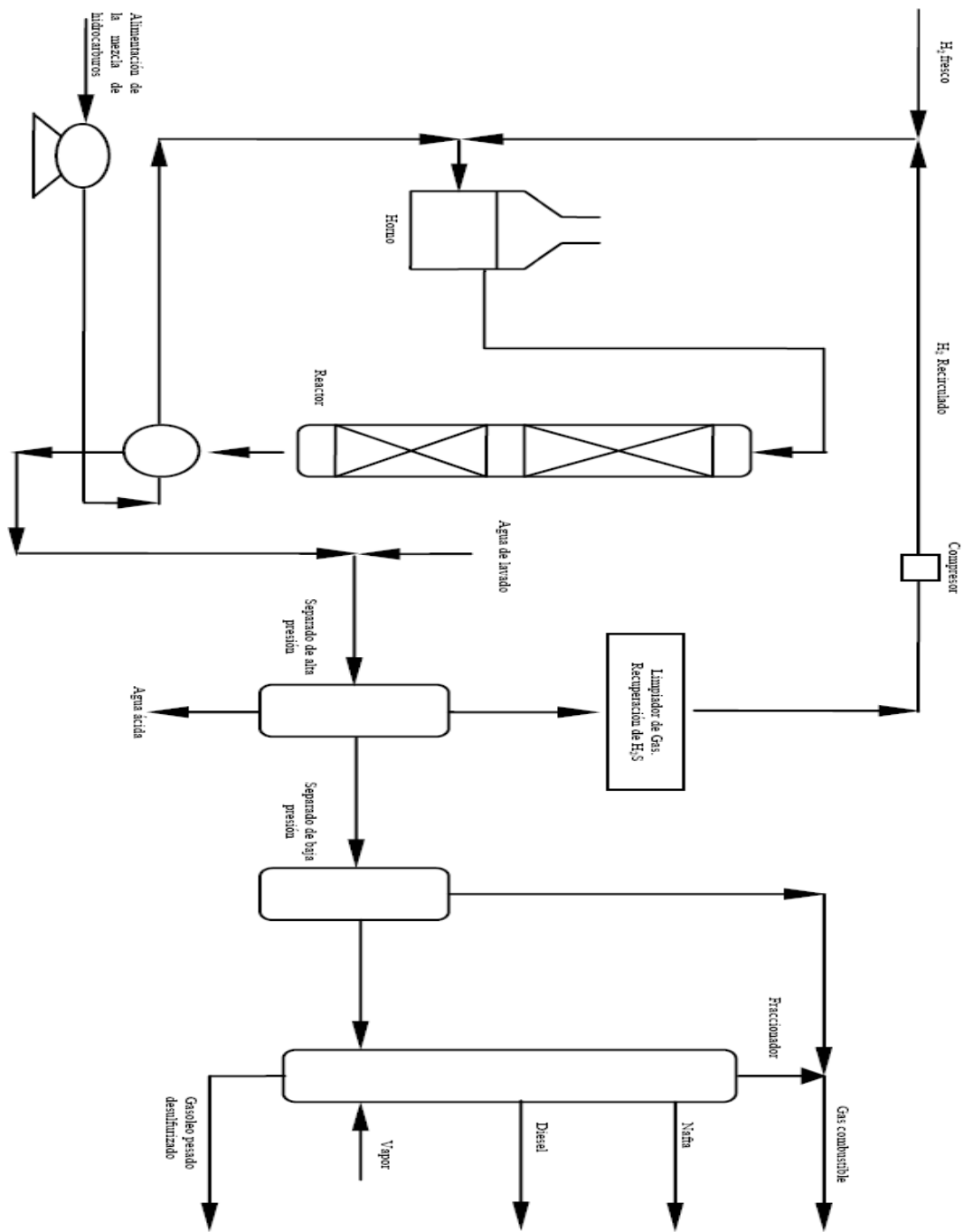


Figura 2.1 Proceso tipo de hidrodesulfuración (Kobe y col). [17]

En la actualidad existen procesos para el Hidrotratamiento que difieren, esencialmente, en el catalizador utilizado y en el número de reactores; estos cambios se deben al avance en la investigación, respecto a la eficiencia del catalizador.

A continuación se describen dos procesos, el primero que es un proceso actualmente implementado en las refinerías de Pemex, y el segundo, un proceso sueco, que por sus características, podría ser una solución potencial al problema planteado.

### 2.3 Proceso IMP

El proceso de Hidrotratamiento (HDT) desarrollado por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Se trata de un proceso de una sola etapa que emplea un reactor con tres lechos fijos de catalizador en serie; cuenta con una corriente de amortiguación con hidrógeno entre la primera y la segunda cama, y un sistema de intercambio térmico entre el segundo y el tercer lecho, el cual ayuda a la liberación de calor producido por las reacciones.

Para separar los productos, se utiliza un sistema que minimiza el uso de equipos para separar el gas de recirculación que tiene una gran cantidad de hidrógeno. Esta corriente rica en hidrógeno, primero se endulza y después se pasa por un compresor para posteriormente ser llevado al reactor. Una parte del gas residual se lleva a dos separadores líquido-vapor en serie, y finalmente los productos pasan a un fraccionador y a una torre agotadora.

El proceso está diseñado para tratar cargas con 50% de GLP y 50% de ACL. En la Tabla 2.1 se muestran las características que tienen la carga alimentada y el producto final.

**Tabla 2.1** Características de la materia prima y producto obtenido en el proceso IMP.

Propiedad	GLP	ACL	Producto
<i>Gravedad específica</i>	0.858	0.926	-
<i>Nitrógeno máximo (ppm)</i>	1000	2000	-
<i>Azufre (% peso)</i>	2.0 máx.	3.0 máx.	<b>0.05 máx.</b>
<i>Aromáticos (% vol)</i>	30.4	75.5	<b>30 máx.</b>
<i>Número de Bromo máx. (g/100g)</i>	2.0	7.0	
<i>Número de Cetano</i>	-	-	<b>48 mín.</b>
<i>T (°C) al 90% de destilado máx.</i>	-	-	<b>345 máx.</b>

En la Figura 2.2 se muestra el diagrama de este proceso.

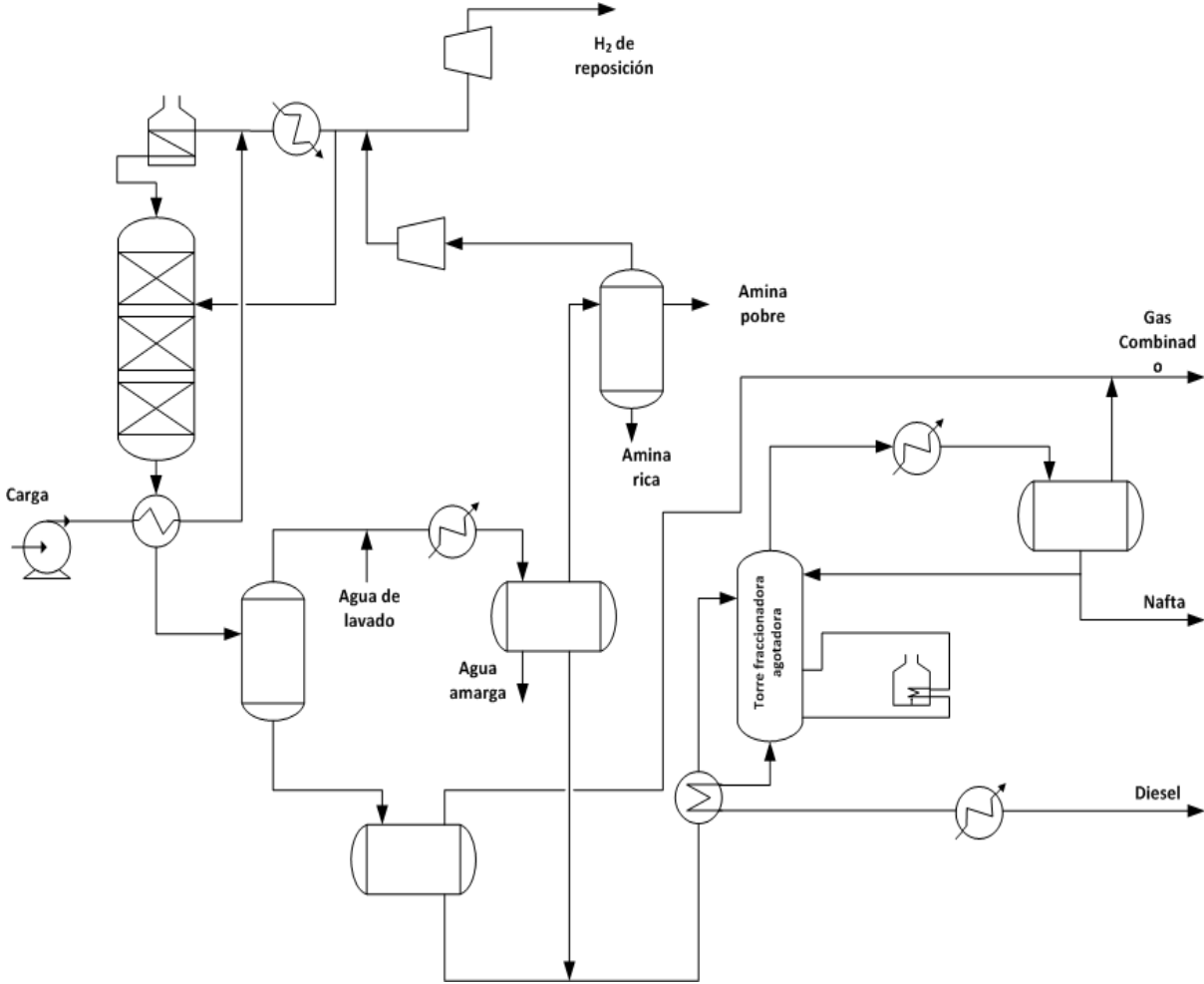


Figura 2.2 Proceso de HDT desarrollado por el IMP. [18]

## 2.4 Proceso TOPSOE

Este proceso es utilizado para desaromatizar una carga de diésel sueco (SC1), por debajo del 5% en volumen, que a su vez se combina con la reducción de azufre hasta las 10ppm, o menos.

Se alimenta al proceso una carga de 20mbd, las condiciones de operación se especifican en la Tabla 2.2. La concentración de dicha carga antes de entrar a la segunda etapa es un poco más baja que la máxima soportada por el catalizador en el segundo reactor; esto es debido a que se utiliza un catalizador de Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que es más caro que un convencional de Ni-Mo.

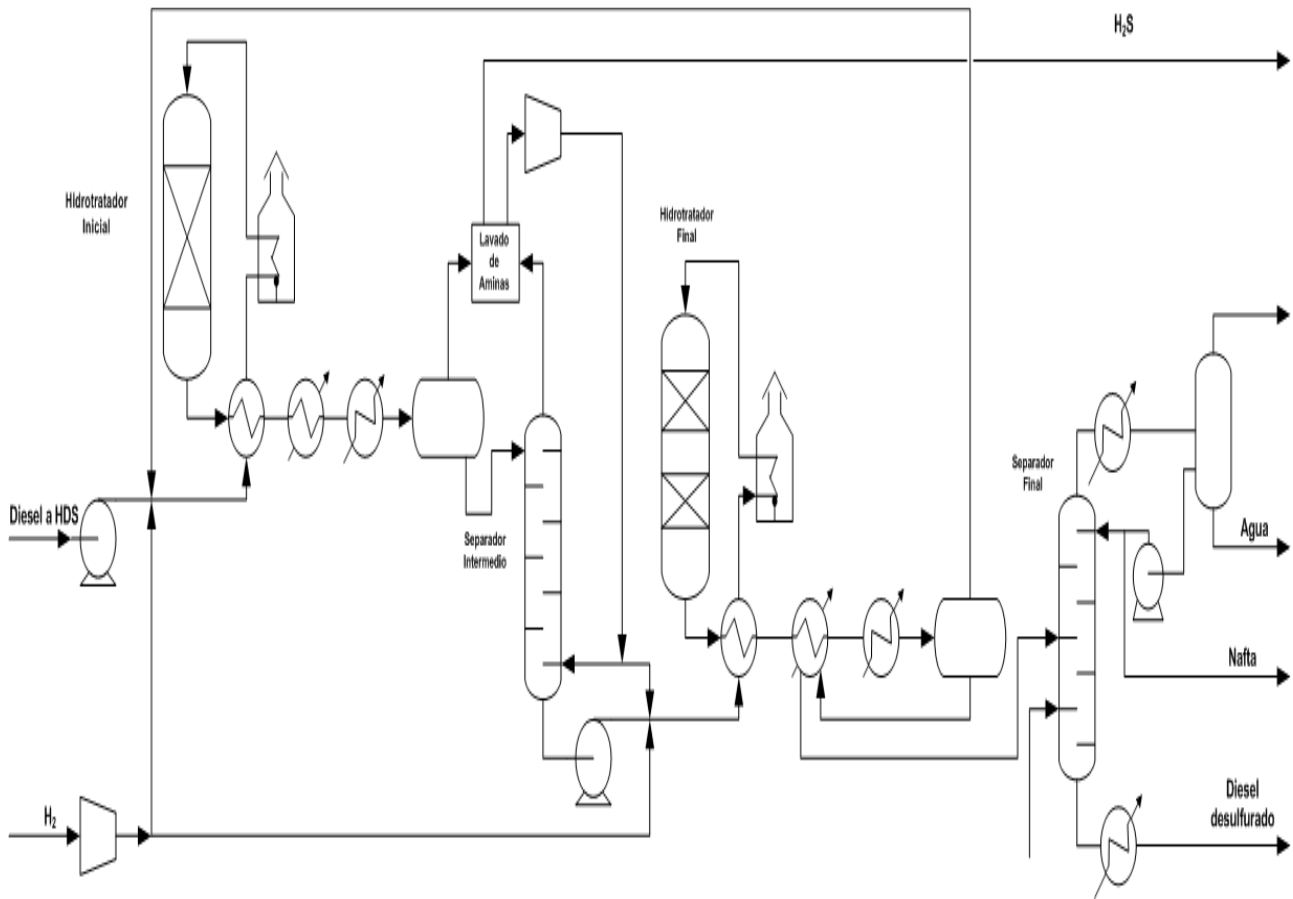
El propósito de tener una primera sección de hidrotratamiento, es reducir el azufre contenido en la mezcla hasta el nivel más bajo posible; lo cual permitirá al segundo hidrotratador alcanzar la desaromatización deseada. La alimentación de SC1 se mezcla con una corriente de hidrógeno, que se calienta hasta alcanzar la temperatura deseada antes de entrar al primer reactor; la corriente de salida del reactor se enfría y se lleva a un separador, en donde el gas se pasa a un lavado con aminas para remover el H<sub>2</sub>S, y el líquido se va a un separador intermedio.

El segundo hidrotratador opera de manera similar al primero, a excepción del catalizador empleado en este. La alimentación a este, viene de la corriente baja del separador intermedio, mezclada con hidrógeno recirculado de la unidad de aminas. El hidrógeno que sale del separador inmediato, se recircula hasta la corriente de alimentación principal. El producto obtenido del segundo hidrotratador es separado del H<sub>2</sub>S, gases disueltos y de la nafta que se haya formado; esto se realiza en una torre de separación. [19]

**Tabla 2.2** Condiciones de operación en el proceso *Topsoe*.

Condiciones de operación	Etapa 1 HDS	Etapa 2 HAD
Presión del reactor (psig)	780	850
Temperatura E/S (°F)	640/680	570/610
Amortiguación de refrigeración entre las camas	No requerido	Gas tratado
H <sub>2</sub> /aceite (SCF/bbl)	1500	1800
Consumo de H <sub>2</sub> (SCF/bbl)	-	440
Contenido de azufre en producto (ppm)	-	10
Contenido de aromáticos en producto (%vol)	-	5

En la Figura 2.3 se muestra el diagrama de este proceso.



**Figura 2.3** Proceso de dos etapas para la desaromatización de una carga de diésel con alto porcentaje de azufre y aromáticos. [19]

## 2.5 Precedentes sobre los catalizadores

Los catalizadores de hidrotratamiento son utilizados para remover azufre, nitrógeno, oxígeno y otros contaminantes presentes en los hidrocarburos. Además, provocan una disminución en el contenido de olefinas y aromáticos presentes en las fracciones del petróleo.

En la actualidad, el proceso de hidrotratamiento convencional de destilados intermedios utiliza catalizadores de CoNi-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, las normas ambientales vigentes exigen una drástica reducción de los compuestos contaminantes, llegando incluso a su eliminación total (hidrotratamiento profundo). Por lo tanto, es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores con una mayor actividad, principalmente hacia los compuestos contaminantes más refractarios (aquellos que presentan una baja reactividad sobre catalizadores convencionales). En este sentido, podemos destacar los trabajos realizados por Topsoe, los cuales señalan que la fase activa NiMoS o CoMoS puede alcanzar una mayor actividad que la fase activa MoS<sub>2</sub>. Principalmente, durante la transformación de los compuestos de azufre y nitrógeno más refractarios.

Estudios muestran que los catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> con diferente contenido de SiO<sub>2</sub> en el soporte presentan una mayor actividad para la transformación de 4,6-DMDBT el cual es empleado como molécula modelo para representar los compuestos azufrados en el Diésel. Sin embargo, para poder establecer el comportamiento de estos nuevos catalizadores, es necesario un estudio más detallado. Por consiguiente, se requiere de pruebas de caracterización que ayuden a predecir con una mayor exactitud el desempeño de los sitios activos que presenta cada catalizador durante la adsorción de los diferentes compuestos contaminantes. [20]

## **2.6 Catalizadores**

La mejora de catalizadores en la industria se ha ido incrementando conforme va surgiendo la necesidad de obtener productos de mayor calidad. Se han venido haciendo una serie de investigaciones en torno a este tema, en donde se ha tratado de encontrar, por medio de experimentos, los mejores puntos de partida para la síntesis de estos. Estas investigaciones involucran desde el metal a utilizar (fase activa) y el soporte de dicha fase. A continuación se presenta un breve resumen a sobre los principales catalizadores empleados en el HDT de hidrocarburos destinados a la producción de combustibles, y los avances en la investigación para el desarrollo de otros más activos.

### **2.6.1 Principales catalizadores actualmente empleados.**

Entre los catalizadores que se emplean en la industria para el hidrotreatmento de derivados del petróleo se encuentran aquellos cuyos componentes activos son el cobalto y los óxidos de molibdeno soportados en alúmina, óxidos de níquel, sulfuros de tungsteno y níquel, y óxidos de vanadio. Los catalizadores de cobalto y óxidos de molibdeno en alúmina son los más empleados debido a su alta selectividad, fácil regeneración y resistencia al envenenamiento.

Los catalizadores del tipo cobalto-molibdeno (CoMo) son selectivos a la remoción de azufre, mientras que los del tipo níquel-molibdeno (NiMo) los son a la remoción de nitrógeno, sin embargo ambos eliminan el azufre y nitrógeno presentes en las moléculas de hidrocarburo. NiMo presenta una mayor actividad hidrogenante que CoMo. Por lo tanto, si la reducción de azufre es el principal objetivo, entonces CoMo eliminará este heteroátomo con un consumo de hidrógeno menor al del que tendría NiMo. Si se desea mayor reducción de nitrógeno o aromáticos, los catalizadores del tipo NiMo son los indicados. [21] Otros catalizadores usados en el hidrotreatmento son: níquel-tungsteno (NiW) y NiCoMo. El NiW es aplicado en el tratamiento de cargas donde es necesaria una mayor actividad hidrogenante. En general su actividad desulfurante es pobre. NiCoMo busca combinar los beneficios de CoMo y NiMo, pero es raramente aplicado. [22] Desafortunadamente, para la producción de combustibles a partir de las fracciones más pesadas del petróleo, la actividad catalítica de estos materiales no es suficiente para alcanzar el contenido máximo permisible de azufre, nitrógeno, aromáticos y otros contaminantes, según la norma ambiental. Es aquí en donde surge el interés de desarrollar nuevos catalizadores más activos.

### **2.6.2 Desarrollo de nuevos catalizadores**

Se han hecho numerosas investigaciones para desarrollar catalizadores que permitan cumplir con la demanda en las características de los combustibles fósiles. En Diciembre de 1999, Frédéric Bataille [23], estudió la actividad del dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT), moléculas presentes en el petróleo difíciles de sulfurar, en catalizadores sulfurados de Mo, CoMo y NiMo soportados en alúmina. Como conclusión de dicha investigación se determinaron dos rutas de reacción, desulfuración directa (DSD) e hidrogenación (HID). Para el DBT se observó una mayor selectividad hacia el producto obtenido por la ruta de DSD, mientras que para la

molécula de 4,6 DMBT se favoreció la ruta de HID. En esta última existe un fuerte impedimento estérico generado por los grupos alquil presentes en las posiciones 4 y 6 de la molécula, lo cual evita que el azufre tenga una interacción directa con los sitios activos del catalizador, siendo los anillos aromáticos los primeros en hidrogenarse. [24]. Por su parte los estudios de K. Thomas se enfocaron en el estudio de los factores más importantes en el diseño de catalizadores tolerantes al azufre, los catalizadores que emplearon y sus características son las que se muestran en la Tabla 2.3.

**Tabla 2.3** Características de los catalizadores estudiados por K. Thomas.

Soporte	Si/Al	Tratado con ácido	Área (m <sup>2</sup> /g)	V	(cm <sup>3</sup> /g)	Soporte
<b>CBV-500 (Comercial)</b>	2.8	No	872 a 937	-	0.3%p Pt,	Amina (am) y Cl
<b>CBV-740 (Comercial)</b>	22	a 937		-	0.5%p Pd ó ambos	Amina (am) y Cl
<b>CBV-760 (Comercial)</b>	39	Si		-	0.3%p Pt,	Amina (am) y Cl
<b>CBV-780 (Comercial)</b>	40	Si		-	0.5%p Pd ó ambos	Amina (am) y Cl
<b>S5A (sílice-alúmina amorfa)</b>	5	Si		1.08	0.3%p Pt,	Amina (am) y Cl
<b>I1 (Industrial)</b>	-	-	380	-	0.5%p Pd ó ambos	-
<b>I2 (Industrial)</b>	-	-	399	-	0.3%p Pt,	-
<b>I3 (Industrial)</b>	-	-	574	-	0.5%p Pd ó ambos	

Estos catalizadores fueron evaluados, primero, para HID de tolueno en ausencia de azufre. Para este caso, metilciclohexano fue el único producto y se determinó que la tasa de HID es función de la acidez del soporte; los catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados en CBV-780 y CBV-760 son más activos que los soportados en S5A.

Para evaluar la influencia de H<sub>2</sub>S se agregaron al sistema 200 ppm de azufre introducidos como dimetildisulfuro (DMDS). Los catalizadores más activos fueron aquellos cuyo precursor de la fase activa es una amina. También se determinó que, para este sistema, la acidez del soporte no es un factor que influya en la actividad catalítica, a excepción de los catalizadores Pt-Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en donde la acidez interviene en la interacción electrónica que hay entre el Pd y el Pt. Di



### 2.6.3 Catalizadores Pt, Pd, Pt-Pd

Los catalizadores que se aplican a la HDS de fracciones pesadas de petróleo deben tener propiedades altamente hidrogenantes, los metales nobles son conocidos por poseer una hidrogenación aromática superior a la de los catalizadores comerciales, NiMo y CoMo. Sin embargo, estos metales tienen la desventaja de ser muy sensibles a la presencia del azufre, entonces, si la concentración de este es muy grande el catalizador puede desactivarse. El Pd y el Pt, son catalogados como metales que son menos susceptibles a convertirse en sulfuros inactivos y es por esto que han sido objeto de experimentos para probar su efectividad. [25]

### 2.7 Soportes alúmina-titania ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ )

El soporte no es solamente un portador inerte sobre el cual se dispersa el componente activo, y que a su vez incrementa la estabilidad térmica del catalizador, sino que además las propiedades electrónicas de su superficie, intrínsecas e inducidas por el método de preparación y tratamiento térmico, determinan la extensión de las interacciones que existen entre metal-soporte, y al mismo tiempo determinan el grado de dispersión metálica sobre la superficie del material y consecuentemente se modifica la actividad catalítica intrínseca de los sitios, contribuyendo así a la actividad catalítica del catalizador. [26]

La aplicación de los óxidos metálicos como soportes, adsorbentes y catalizadores se debe a que son capaces de presentar una gran diversidad de propiedades estructurales (polimorfismo) dependientes de la Temperatura, que van desde el estado microcristalino o amorfo pasando por las fases cristalinas, y en algunos casos microcristalinas, de transición hasta las fases cristalinas termodinámicamente más estables (cerámicos). Durante el proceso de reordenamiento estructural el tamaño y forma de partícula, la fracción de espacios vacíos y el área superficial se modifican (textura). Los cambios estructurales de volumen repercuten sobre la estructura de la superficie,

Las alúminas presentan una relativa facilidad de modificar su textura, resistencia térmica a las condiciones de reacción, estabilización de las fases metálicas, alta dispersión, extrusión y bajo costo. Sus propiedades ácido-base son catalíticamente activas en reacciones que demandan sitios ácido-base como la isomerización de olefinas y la deshidratación de alcoholes. Y la cantidad y fuerza de sitios ácido-base se ven afectadas por la presencia de algunos cationes y aniones. [27]

La Titania ( $\text{TiO}_2$ ) presenta un gran potencial en actividad catalítica, pero presenta ciertas desventajas respecto de la alúmina, de tal manera que difícilmente la Titania sola formará parte de un catalizador, tales como: menor estabilidad térmica, desarrolla un área superficial baja, menor extrudabilidad, y los extrudados presentan una baja resistencia a la abrasión. La Titania cristaliza en anasa a baja temperatura y posteriormente en rutilo e incluso puede cristalizar directamente en rutilo, y la cristalización está acompañada del proceso de sinterización. La Titania presenta propiedades químicas superficiales excepcionales que lo hace diferente de los soportes convencionales tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{SiO}_2$ . [28]

Esto conlleva al aprovechamiento de las propiedades de cada uno de estos óxidos; por parte de la Titania, la disminución en la interacción entre el soporte y el metal; y con la alúmina se cuenta con áreas superficiales elevadas, alta estabilidad térmica y la acidez de las zeolitas es benéfica para la actividad inicial en la HDS. Partiendo de esta información se pasa al diseño de soportes con óxidos mixtos y, a su vez, a la variación en los métodos de preparación de estos.

Debido a todas las características, el interés por este tipo de soportes ha conllevado a estudiar diversas técnicas de preparación. A continuación se da una breve explicación de tres de estas técnicas.

## **2.8 Formación de compósitos (Impregnación)**

Se trata del recubrimiento de partículas de un óxido o hidróxido, Alúmina o Titania, con un tamaño de partícula definido. Se hacen impregnaciones sucesivas de un precursor sobre otro, que puede ser una sal o un alcóxido. Posteriormente se seca y calcina para obtener los óxidos correspondientes, y la textura resultante va a depender directamente de las partículas iniciales de los precursores.

Sin embargo, cuando se requiere aumentar el contenido del metal en solución, aun realizándose múltiples impregnaciones, a altas concentraciones de sal, el metal no se integra a la matriz de la partícula inicial cuando se llega al equilibrio; lo cual lleva a un impedimento en el contenido de metal en el sólido resultante.

Se trata de un recubrimiento de las partículas de un óxido o hidróxido, ya sea de alúmina o titania, con un tamaño de partícula definido y se recubre con impregnaciones sucesivas con un precursor del segundo óxido, que puede ser una sal o un alcóxido. Posteriormente se seca y calcina para obtener los óxidos correspondientes, y la textura resultante va a depender directamente de las partículas iniciales del óxido o hidróxido impregnado.

Sin embargo, cuando se requiere aumentar el contenido del metal en solución, aun realizándose múltiples impregnaciones, a altas concentraciones de sal, el metal no se integra a la matriz de la partícula inicial cuando se llega al equilibrio; lo cual lleva a un impedimento en el contenido de metal en el sólido resultante.

### **2.8.1 Coprecipitación**

Este método se llama de esta forma debido a que involucra a más de un metal, ya que en un principio solamente se hacía para un metal y era llamado precipitación. Se necesita de una solución acuosa de sales.

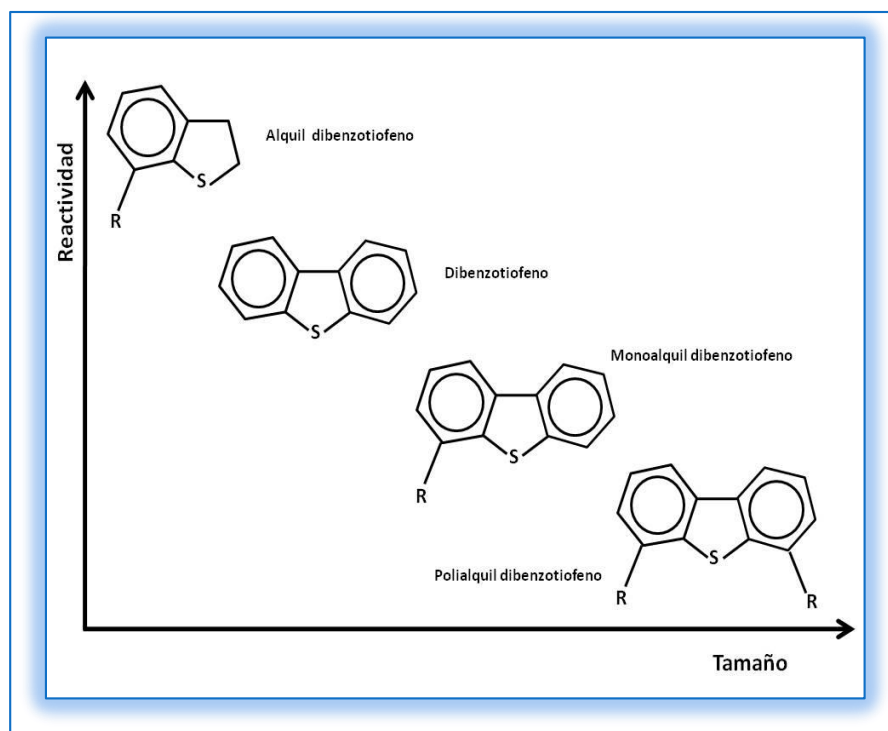
Metálicas que se ponen en contacto con un álcali acuoso, hidróxido de amonio carbonato de amonio, para causar la precipitación de un hidróxido o carbonato metálico insoluble. Los principales parámetros a tomar en cuenta para el método son el pH, el agente precipitante, la naturaleza de la solución y la temperatura de síntesis. El contenido (% peso) de cada metal en el soporte final se determina directamente del contenido en la solución precursora, con lo que se supone que las velocidades de precipitación de las sales son las mismas o muy similares.

### **2.8.2 Proceso sol-gel**

Consiste en hidrolizar una mezcla de alcóxidos metálicos mediante la adición de agua o una solución de agua-alcohol, para formar un sol, compuesto por partículas altamente reactivas (MOH). Esto lleva a una condensación de estas especies a través de diversas reacciones competitivas, y da paso a la formación de un gel. Éste, es una mezcla de hidróxidos que al ser calcinados forman los óxidos mixtos deseados. Normalmente, las reacciones de condensación y/o hidrólisis pueden ser catalizadas mediante la adición de un ácido o una base a la mezcla de alcóxidos. Los parámetros que determinan la estructura final en el material son la relación molar agua/alcóxido, el catalizador empleado, el solvente, pH, temperatura de síntesis y agentes complejantes empleados. La mezcla de alcóxidos metálicos determina la composición final del soporte. Este método se ha catalogado como el que proporciona la mayor homogeneidad en cuanto a la dispersión de los óxidos presentes en el Óxido mixto.

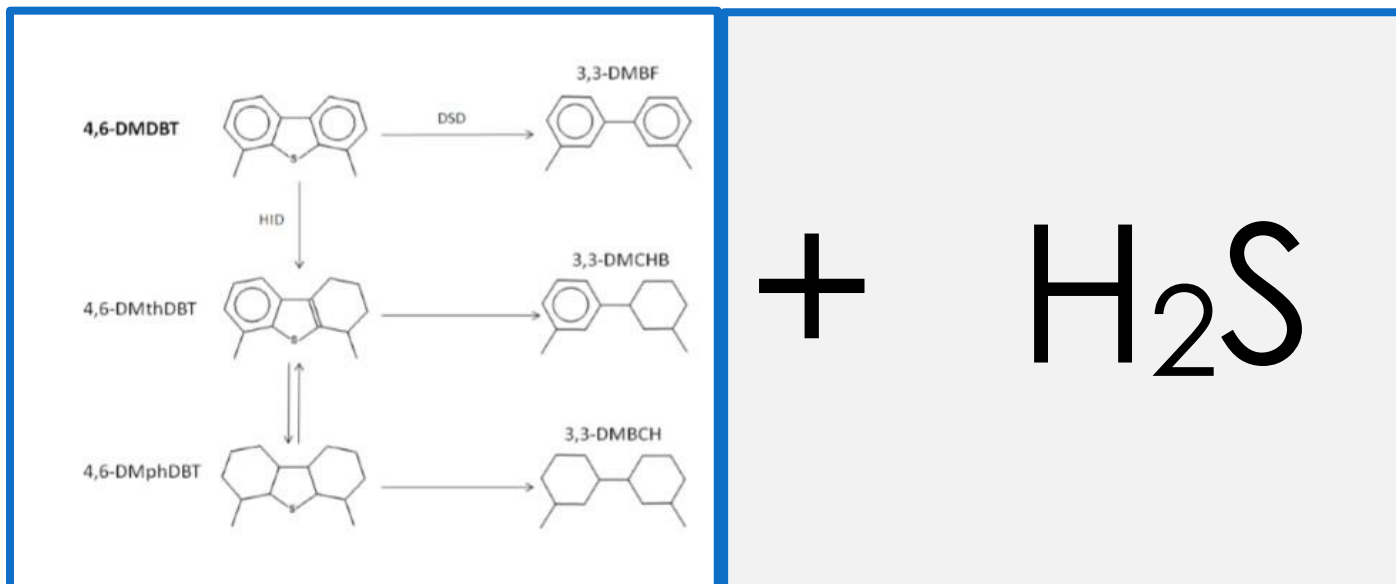
Como se puede ver, el uso de soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  otorgan a los catalizadores de Pd y Pt propiedades que les dan mayor resistencia a la desactivación y mayor actividad desulfurante.

Como se ha mencionado en numerosas ocasiones, la molécula de 4,6 DMDBT posee propiedades que la hacen difícil de sulfurar, por esta misma razón, como se ha notado, ha sido objeto de diversos estudios para el perfeccionamiento de la HDS de fracciones de petróleo que se destinan a la producción de combustibles. En el petróleo hay gran variedad de compuestos azufrados que pueden ser divididos en diversos grupos según la complejidad de sus estructuras, dichas estructuras influyen en la reactividad de las moléculas. En la Figura 2.4 se aprecia que las moléculas del grupo polialquil dibenzotiofeno, grupo al que pertenece el 4,6 DMDBT, presentan una reactividad baja con respecto al resto de los grupos, debido a su gran tamaño e impedimento estérico generado por los grupos alquílicos. Por lo tanto, cualquier catalizador que nos permita obtener una alta conversión de este tipo de compuestos, también nos permitirá obtenerla para otro tipo de compuestos más fáciles de hidrodesulfurar.



**Figura 2.4** Disminución en la reactividad de los compuestos azufrados por su tamaño. [29]

El mecanismo de reacción para el 4,6 DMDBT ya es también muy estudiado, y la gran mayoría de investigadores coinciden con el propuesto por Prins [29] como se observa en la Figura 2.5



**Figura 2.5** Rutas de reacción para la HDS de 4,6 DMDBT. [29]

En este esquema se consideran las dos rutas de reacción de la HDS de 4,6 DMDBT, en donde los principales productos para la Hidrogenación (HID) son el 3,3 dimetilciclohexilbenceno (3,3 DMCHB); 3,3 dimetilbicyclohexil (3,3 DMBCH) y los intermediarios 4,6 dimetil parahidro y tetrahidreo dibenzotiofeno (4,6 DMphDBT y 4,6 DMthDBT, respectivamente); y el producto para la DSD es el 3,3 dimetilbifenil (3,3 DMBF).

# CAPÍTULO III. Estudio modelo cinético.

## 3.1 Equilibrio termodinámico

El equilibrio termodinámico de una reacción da una visión completa del comportamiento que tiene la conversión de reactivos a productos. Mediante el cálculo de la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) se puede determinar si una reacción se lleva o no a cabo y, si ésta es reversible. La  $K_{eq}$  es función del cambio de energía de Gibbs estándar de la reacción ( $\Delta G^\circ$ ), la cual a presión fija depende sólo de la temperatura. Por lo tanto  $K_{eq}$  es función de la temperatura [30]. Cuando una  $K_{eq}$ , a una temperatura dada, es muy grande, la reacción se lleva a cabo y es irreversible, conforme esta va haciéndose más chica, la reacción puede ser reversible, hasta el punto en que a las condiciones dadas, la reacción no sucede.

Como se ha mencionado antes, la HDS de 4,6-DMDBT se lleva a cabo por dos distintas rutas, DSD y HID; para que esto suceda deben cumplirse ciertas condiciones, como son: altas concentraciones de hidrógeno, presión de 800 psi y temperatura de entre 300 a 340°C. Bajo estas condiciones se determinó el valor de la  $K_{eq}$ , ver Figura 3.1 en función de la temperatura para cada ruta de reacción descrita en la Tabla 3.1

**Tabla 3.1** Rutas de reacción para desulfuración e hidrogenación directa. [31].

Reacción	Reactivos		Productos		
Rxn1, desulfuración directa				H <sub>2</sub> S	
Rxn2, hidrogenación			3H <sub>2</sub>		
Rxn3, hidrogenación			5H <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> S
Rxn4, hidrogenación			6H <sub>2</sub>		
Rxn5, hidrogenación			8H <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> S

## 3.2 Analisis de datos experimentales de referencia.

Para el desarrollo de este trabajo y poder establecer una cinética es necesario contar con datos experimentales, para lo cual se tomó como referencia los datos experimentales [Apéndice D]. Recabados por el Dr. Sánchez-Minero. A continuación se describe brevemente las condiciones de operación a las cuales se obtuvieron los datos experimentales.

El reactor que se empleó es un Reactor Batch de 300ml de volumen y las condiciones de operación se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Condiciones de operación empleadas.

Catalizador A	Catalizador B	Presión	Temperatura	Velocidad de agitación
CAT A	CAT B		De reacción	
NiMo/ $Al_2O_3$	NiMo/ $Al_2O_3$ - $SiO_2$	4.0Mpa (580 psi o 40 atm)	Un rango de 287°C a 325°C	1000 RPM
	Soporte ( $SiO_2$ )		Temperatura máxima del reactor 325°C	Velocidad de agitación mecánica
	10% en peso			

En la Figura 3.1 se presenta el reactor con el cual se llevó a cabo la reacción que servirá de base para el cálculo de parámetros cinéticos en este trabajo.



Figura 3.1 Reactor empleado para la evaluación del catalizador.

La reacción estudiada es la Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT en presencia de Naftaleno y Carbazol, en la cual se obtienen como productos Metilciclohexiltolueno (MCHT), Dimetildiciclohexilo (DMDCH) y Dimetildifenilo (DMDP). Como puede observarse en la Tabla 3.1 se emplearon dos catalizadores de Níquel-Molibdeno uno sin soporte de alúmina (CAT A) y el otro con un soporte alúmina y 10%  $SiO_2$  (CAT B). Las temperaturas a las cuales se realizaron las pruebas fueron de 287°C, 300°C, 312°C y 325°C. El propósito de esta parte del trabajo es comparar estos catalizadores y de ahí establecer cuál sería el óptimo para una mayor reducción de azufre y ya con ese obtener los parámetros cinéticos que serán empleados en el diseño de la planta.

### 3.2.1 Efecto de la temperatura en catalizador rendimiento y conversión

En la Figura 3.2 se presenta el porcentaje de conversión del 4,6-DMDBT con el CAT A en función del tiempo para las cuatro temperaturas ya mencionadas. Como es evidente la conversión aumenta al incrementar la temperatura hasta alrededor del 60% en promedio entre la temperatura más baja y la más alta. También es de esperarse que las mayores conversiones se alcanzan a mayores tiempos de reacción.

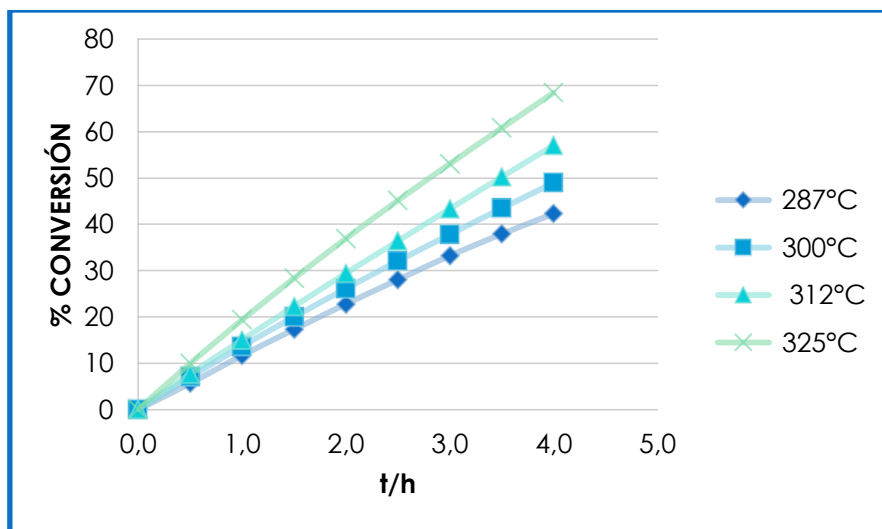


Figura 3.2 Efecto de la temperatura en el % de conversión del 4,6 DMDBT con el CAT A.

Por otra parte en la Figura 3.3 se presentan los resultados análogos a los anteriores obtenidos al agregar un 10% de  $SiO_2$  al soporte de Alúmina del mismo catalizador. Se puede observar que este catalizador CAT B mejora los niveles de conversión del 4,6DMDBT, hasta un 16% en promedio. Mientras que el efecto de la temperatura se hace más evidente ya que el aumento en la conversión es alrededor del 68% entre la temperatura más baja y más alta, 8% mayor al que se observó con el CAT A.

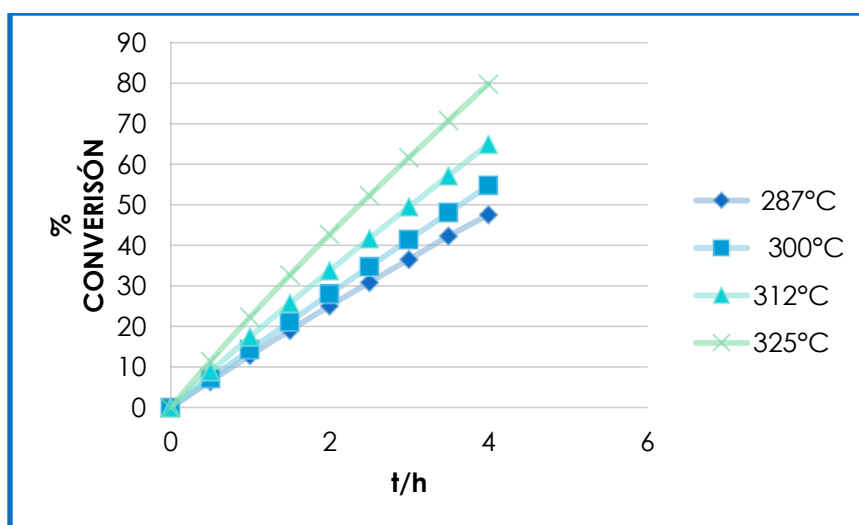
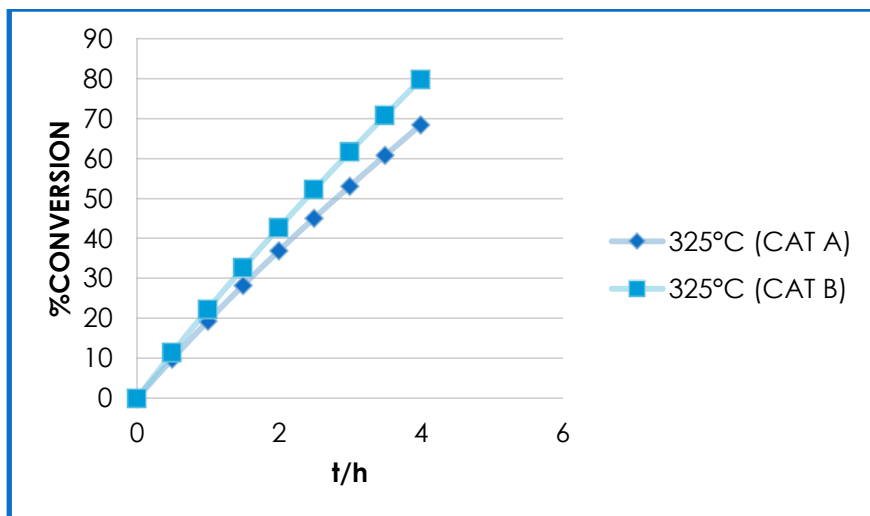


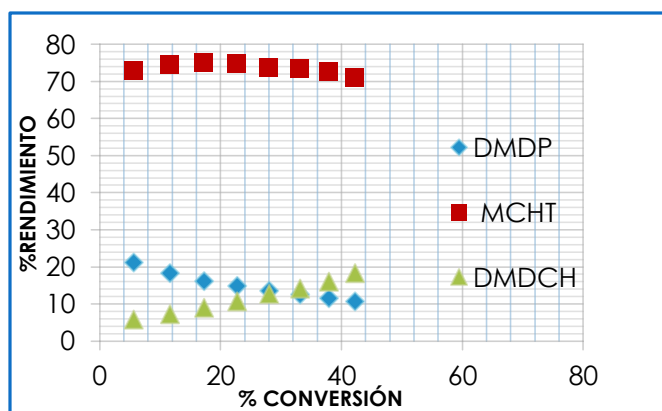
Figura 3.3 Efecto de la temperatura en el % de conversión del 4,6 DMDBT con el CAT B.

En la Figura 3.4 se muestra una comparación del nivel de conversión en los puntos máximos de reacción es decir a la temperatura más alta (325°C) de ambos catalizadores, podemos observar un mejor funcionamiento del CAT B.

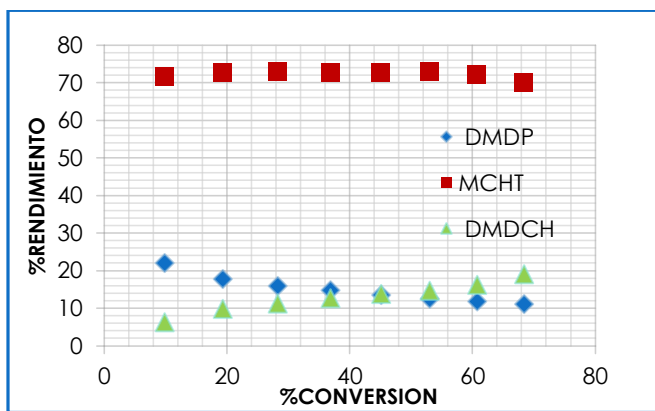


**Figura 3.4** Efecto del catalizador en el nivel de conversión del 4,6 DMDBT a 325°C.

La transformación de 4,6-DMDBT ocurre a través de diferentes rutas de reacción como se presentó en el capítulo previo. Para establecer un posible esquema de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT en la Figura 3.5 y 3.6 se presentan los rendimientos obtenidos de los productos principales (MCHT, DMDP y DMDCH) en función del nivel de conversión a 287°C y 325°C respectivamente y con el CAT A.



**Figura 3.5** Rendimientos de productos a 287°C, CAT A.



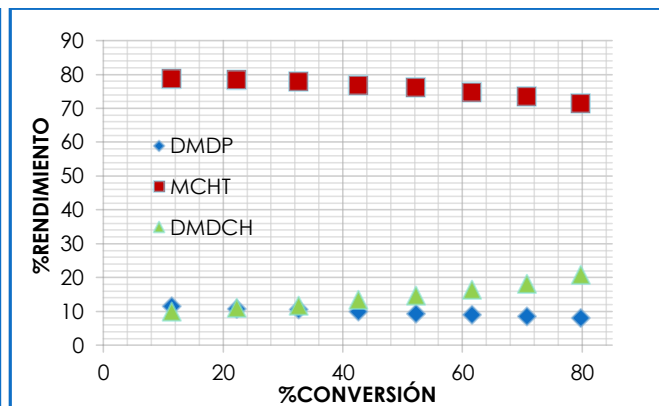
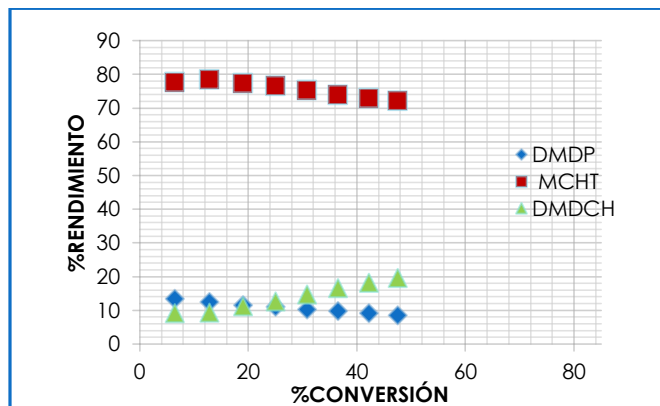
**Figura 3.6** Rendimientos de productos a 325°C, CAT A.

En la Figura 3.5 se puede observar como el MCHT podría participar en una de las rutas cinéticas para formar el DMDCH ya que este alcanza un máximo en el rendimiento de alrededor del 75% y después empieza a disminuir hasta un 71%, lo que indica que participa en la reacción de formación del DMDCH, a su vez el DMDP también



contribuye a la formación de dicho compuesto ya que su rendimiento disminuye conforme aumenta la conversión y en consecuencia el DMDCH es quien aumenta la conversión del 4,6 DMDBT. Haciendo un análisis análogo pero ahora a 325°C, en la Figura 3.6 se observa la misma tendencia salvo que en este caso los niveles de conversión de 4,6 DMDBT con mayores lo que incrementa también el rendimiento del producto principal (DMDCH) no así el de los otros productos, lo que comprueba que estos son precursores del DMDCH.

En las Figuras 3.7 y 3.8 se presentan los rendimientos de productos en función de los niveles de conversión de 4,6 DMDBT, usando el CAT B.



**Figura 3.7** Rendimientos de productos a 287°C, CAT B.

**Figura 3.8** Rendimientos de productos a 325°C, CAT B.

Como es evidente en las Figuras anteriores, el MCHT vuelve a ser parte importante en la formación de DMDCH ya que nuevamente alcanza un máximo en el rendimiento de alrededor del 79% y después comienza a disminuir aun cuando la conversión del 4,6 DMDBT sigue aumentando. Este comportamiento indica su participación junto con el DMDP en la formación del producto principal.

En las Figuras 3.9 y 3.10 se presenta una comparación en el rendimiento del DMDP para los dos catalizadores empleados a una temperatura de 287°C y 325°C respectivamente, con el efecto de analizar la importancia de éste en la formación del DMDCH.

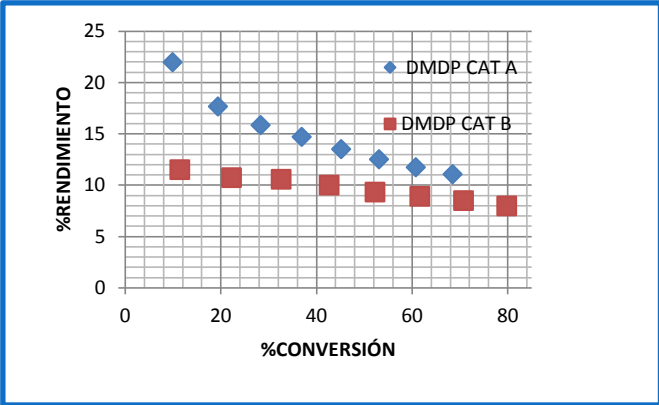


Figura 3.9 Rendimiento de DMDP a 287°C.

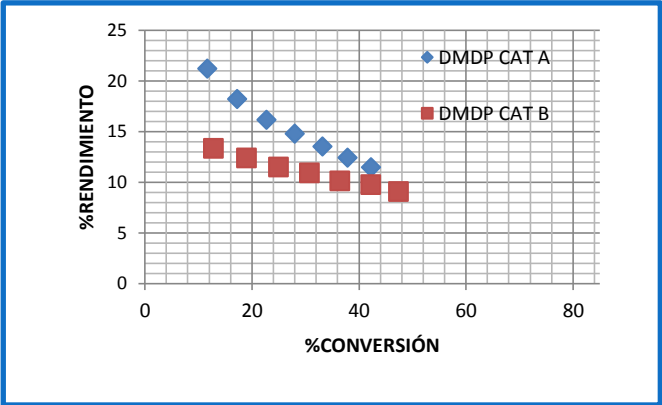


Figura 3.10 Rendimiento de DMDP a 325°C.

Para el caso de la formación del DMDCH, se presenta el rendimiento de éste en función de la conversión con los dos catalizadores comparados, a una temperatura de 287 °C y 325°C respectivamente. Es evidente que con el catalizador Ahora bien en la comparación del DMDCH a 287°C con el CAT A y el CAT B observamos que hay un mejor rendimiento en el CAT A pero su conversión llega a un 45% y al comparar mismo componente pero a diferente temperatura el CAT B se observa como las temperaturas y el soporte mejoran la conversión logrando un 80% esto se puede apreciar mejor en la Figura 3.11 y Figura 3.12.

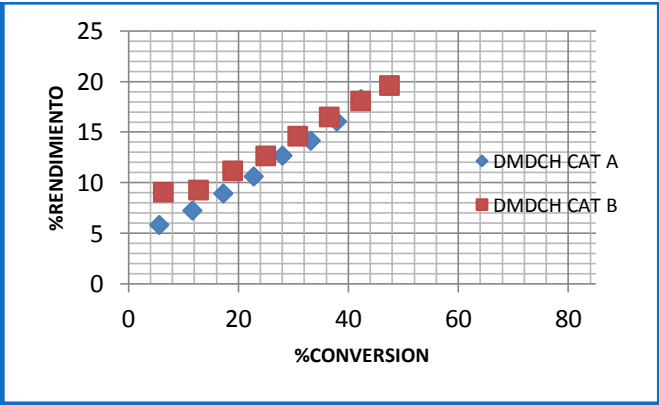


Figura 3.11 Rendimiento de DMDCH a 287°C.

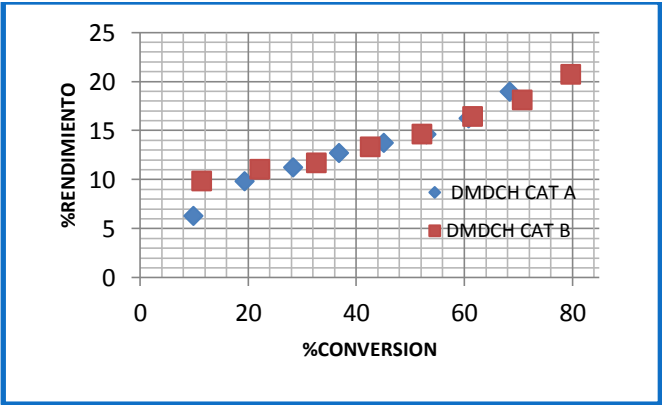


Figura 3.12 Rendimiento de DMDCH a 325°C.

En la formación del MCHT este tiene un comportamiento importante ya que con el CAT B comienza con un rendimiento mayor y su conversión solo llega a un 50% mucho menor a la de los demás compuestos en comparación con el CAT A como se observa en las figuras 3.13 y 3.14.

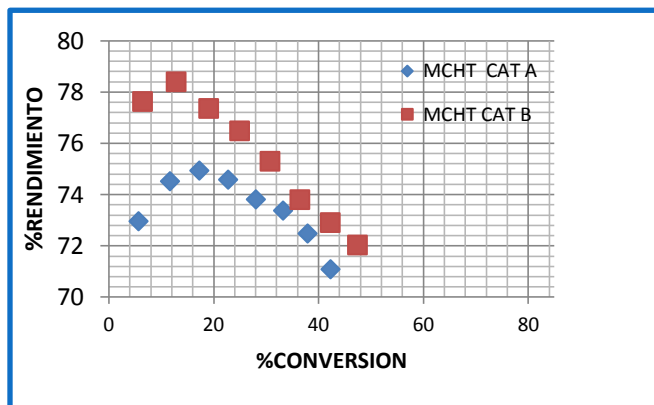


Figura 3.13 Rendimiento CAT A vs CAT B a 287°C.

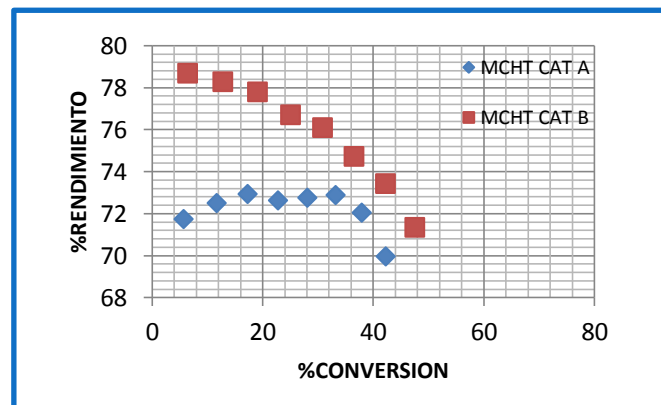


Figura 3.14 Rendimiento CAT A vs CAT B a 325°C.

### 3.3 Modelo cinético propuesto.

Al observar el comportamiento de los compuestos DMDP, DMDCH y MCHT podemos establecer una ruta reacción como se muestra en la Figura 3.15., sin embargo para propósitos prácticos englobaremos las constantes  $k_1$  y  $k_2$  con la  $k_3$ , en una constante cinética global  $k$ , la cual determinaremos a través de los datos experimentales de la conversión del 4,6 DMDBT hacia el DMDCH.

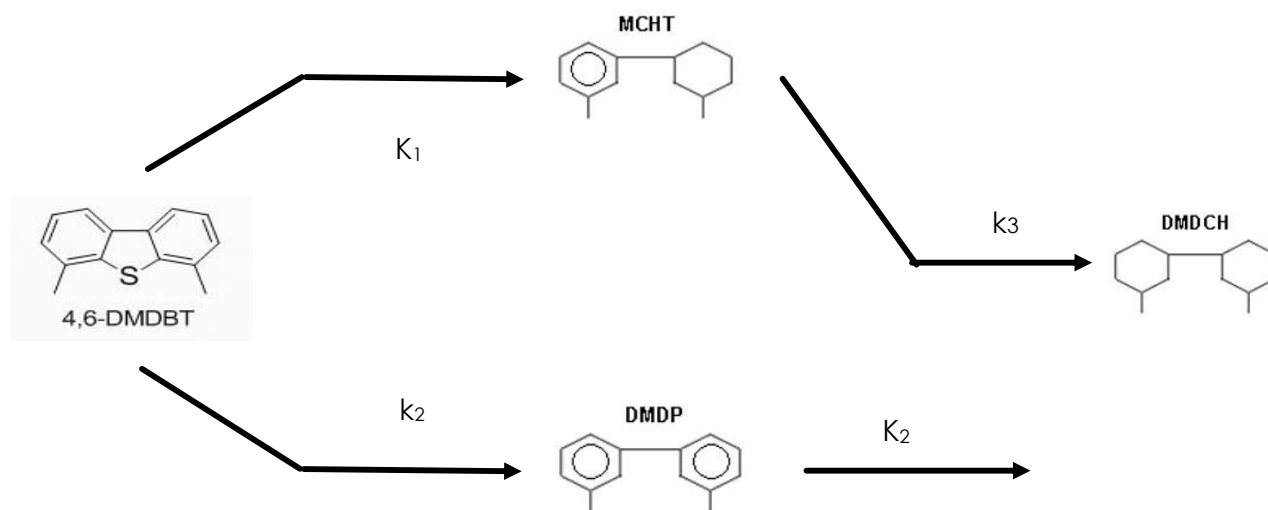


Figura 3.15. Ruta Cinética para la conversión del 4-6 DMDBT.

La energía de activación y el factor de frecuencia se determinan a través de la ecuación de Arrhenius  $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$  (Ecuación 3.1)

Donde:

k (T): constante cinética (dependiente de la temperatura)

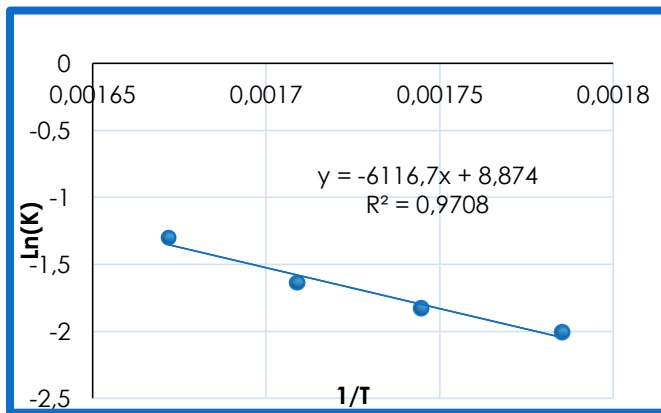
A: factor preexponencial o factor de frecuencia. Indica la frecuencia de las colisiones.

Ea: energía de activación, expresada en J/mol.

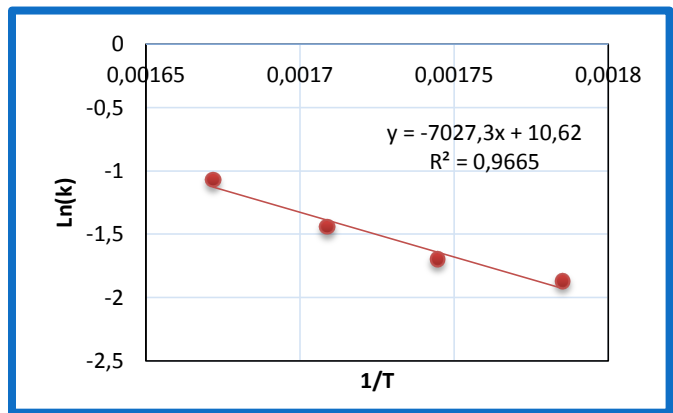
R: constante universal de los gases. Su valor es  $8,314 \frac{J}{(mol K)}$

T: temperatura absoluta (K) [32].

En las Figuras 3.16 y 3.17 se presentan los resultados obtenidos para el CAT A y CAT B respectivamente.



**Figura 3.16** CAT A Ln (k) V.S. 1/T.



**Figura 3.117** CAT B Ln (k) V.S. 1/T.

Las energías de activación y los factores de frecuencia para cada catalizador se presentan en la Tabla 3.2

**Tabla 3.2** Energía de activación y factor de frecuencia para CAT A y CAT B.

	Ea(J/mol)	A( s <sup>-1</sup> )
CAT A	50856.28	7143.79
CAT B	58427.36	40945.61

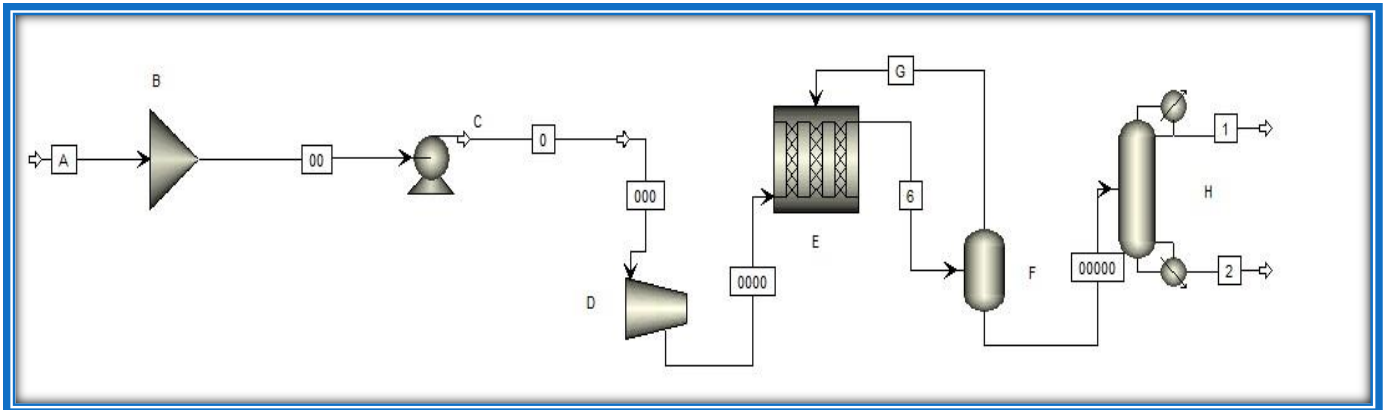
Es evidente que con el CAT B se obtiene una Ea mayor por lo que esta será la que emplearemos para el diseño del reactor.

# CAPÍTULO IV. Diseño de la planta.

## 4.1 Balance de materia

El diseño de la planta se llevó a cabo con ayuda del Simulador Aspen, y un esquema aproximado de los principales equipos se muestra en la en la Figura 4.1. A lo largo de este capítulo se ira detallando cada uno de los equipos aquí presentados para poder establecer el Balance de materia. Los equipos que componen la unidad de Hidrodesulfuración son:

- A] Sección de alimentación
- B] Sección de mezclado: Mezclador
- C] Bomba
- D] Compresor
- E] Reactor
- F] Sección de Fraccionamiento
- G] Recirculación
- H] Columna

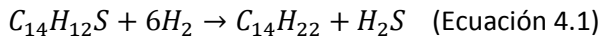


**Figura 4.1** Componentes principales de la planta por medio de Aspen.

Consideraremos que se introducen a nuestro proceso global un total de 20,000 barriles día de hidrocarburo (GLP), lo que equivale a  $3.18 \times 10^6$  Litros/día; esperando una conversión global del 80%. Finalmente se obtendrían  $2.54 \times 10^6$  litros/día (16000 barriles día) de un hidrocarburo más limpio y desulfurado con el 5% en peso de azufres.

La relación de alimentación de hidrocarburo respecto al hidrogeno es de  $57 \text{ m}^3$  /Barriles [33].

Considerando que el dimetildibenzotiofeno es el compuesto representativo del azufre y la reacción que se lleva a cabo es la Ecuación 4.1, se procedió a realizar el balance de materia.

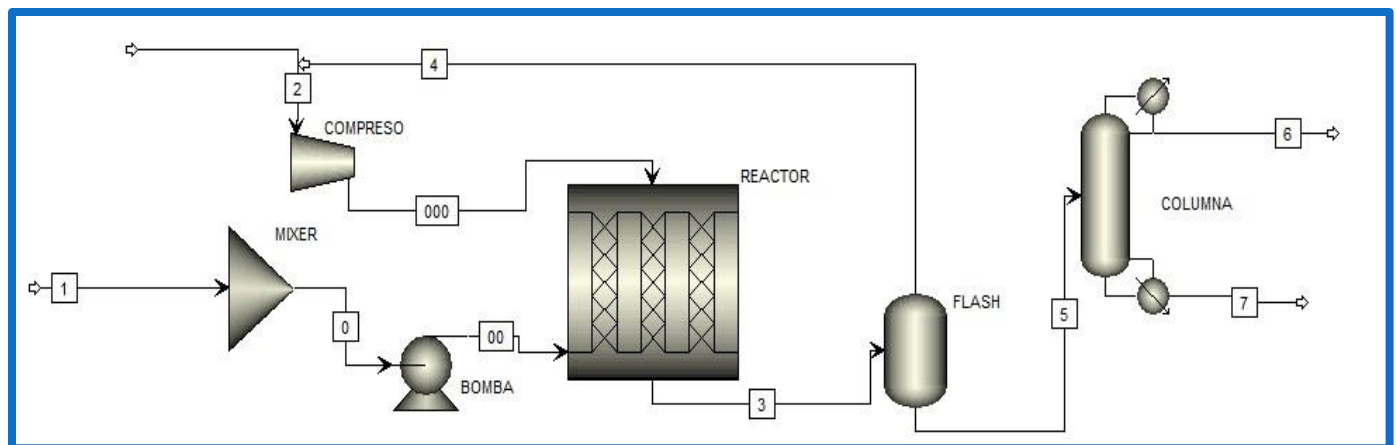


Considerando que el porcentaje de compuestos azufrados que entra en la alimentación al reactor es del 2% podemos obtener la cantidad de hidrogeno que reacciona con dichos compuestos.

El balance se muestra en la Tabla 4.1, donde cada una de las corrientes corresponde a las presentadas en el diagrama del proceso de la Figura 4.1.

**Tabla 4.1** Balance de materia en las corrientes del proceso.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7
Compuestos (Kg/h)	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)
Diésel	88,000	0	87,120	0	87,121	0	87,121
Azufrados	1,761	0	73	0	73	43	$\geq 1$
H <sub>2</sub>	0	111,000	109,668	109,668	0	0	Trazas
H <sub>2</sub> S	0	0	1,010	41	969	41	$\geq 1$
Ligeros	0	0	4356	$\geq 1$	4356	4350	$\geq 1$



**Figura 4.2** Proceso de HDS por medio de Aspen.

## 4.2 Diseño del equipo.

### 4.2.1 Reactor (Reactor de lecho percolador).

De acuerdo con la tecnología IMP, se propone el diseño de un reactor de lecho percolador adiabático, con las alimentaciones de hidrocarburo y gas ( $H_2$ ) fluyendo en paralelo de la parte superior del reactor (domo), hacia abajo. Los flujos se hacen pasar a través de 3 camas que se localizan a una altura de 0.2, 1.0 y 4.18 m, en cada una de las camas catalíticas se localiza el catalizador en donde se llevarán a cabo las reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación.

Las ventajas de utilizar un reactor de lecho percolador son; que el régimen del flujo del gas y el líquido aprovechan el flujo tapón y se puede alcanzar una alta conversión, un gran tamaño de partícula por lo tanto la separación es fácil, el líquido retenido (holdup) es bajo, por lo tanto las reacciones homogéneas son líquidas, y con una baja caída de presión.

Las desventajas que presenta este tipo de reactor son: una pobre distribución de la fase líquida, mojado parcial del catalizador, una alta resistencia intra partícula, pobre mezclado radial, el control de temperatura es difícil para reacciones altamente exotérmicas y por último una baja interacción entre el gas y el líquido disminuye el coeficiente de transferencia de masa [34].

De acuerdo con los resultados experimentales la constante cinética de reacción, además de las propiedades fisicoquímicas del catalizador y las condiciones de reacción que se lleva en tres fases dentro del reactor, nos permite suponer que el paso controlante es la reacción química, por lo que las resistencias a la transferencia de masa interna y externa es igual comparada con el sistema de reactor batch y reactor trickled bed que opera continuamente debido a que el catalizador esta mojado completamente, opera a 325 °C y 50 atm, las características se describen en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2** Características del reactor.

Condiciones de operación	P (Atm)	T (°C)
	50	325
Dimensiones del reactor	Longitud, m	Diámetro, m
	7	3

#### 4.2.2 Bomba.

Muchas de las bombas empleadas en la extracción y transporte de petróleo son bombas centrífugas. Estas máquinas dinámicas clásicas, transportan los fluidos con ayuda de uno o varios rotores que giran constantemente. A través de una tubería de aspiración, el fluido entra en la bomba que lo acelera mediante el rotor. En el rotor y en la carcasa de presión, la energía mecánica aportada se transforma en presión. De este modo, el fluido abandona la bomba por su cara externa a través del tubo de presión y con una presión mayor. Las demandas de bombeo en el servicio de este tipo de plantas químicas diseñadas para funcionar largos periodos de tiempo sin provocar paros en la planta [35].

Las especificaciones se obtuvieron con el apoyo del programa Aspen plus 8.8 que se muestran en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3** Características de la bomba.

<b>Potencia de la bomba</b>	<b>300 (kW)</b>
<b>Flujo volumétrico</b>	<b>1,050 L/min</b>
<b>Eficiencia</b>	<b>65%</b>

#### 4.2.3 Columna de separación.

La columna de separación en el proceso cumple la tarea de purificar las corrientes gaseosas que contiene  $H_2$  y  $H_2S$ , que se obtiene de las unidades flash. Se emplea agua como medio de absorción ya que ambos contaminantes,  $H_2$  y  $H_2S$ , son solubles en ésta, así mismo la obtención del número teórico de etapas se realizó con el flujo de salida del reactor que se utilizó en la simulación del programa aspen versión 8.8 y con las especificaciones que se muestran en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4** Características de la columna de separación.

<b>Condiciones de operación</b>	<b>P (bar)</b>	<b>T(°C)</b>	<b>No. De platos</b>	<b>Plato de alimentación</b>
	<b>1</b>	<b>220</b>	<b>10</b>	<b>2</b>



#### 4.2.4 Tanque flash.

Este equipo tiene la función de separar la mezcla líquido-gas que surge del reactor. La fase gaseosa que contiene esta corriente está conformada por hidrógeno que no se consumió en la reacción, por consiguiente será recirculada para reutilizarse de nueva cuenta en el reactor.

En el proceso sugerido en el presente proyecto existen una unidad de tanque flash para separar los componentes que se encuentran en fase gas ( $H_2$ ,  $H_2S$ ) de los que se encuentran en fase líquida (corriente de hidrocarburos) a las condiciones a las que estos operan. Las dimensiones de estos equipos se estimaron empleando reglas heurísticas y el programa aspen plus versión 8.8 que comúnmente se emplean en la industria de procesos de refinación, petroquímicos, etc. En la Tabla 4.5 se presentan las dimensiones del equipo.

**Tabla 4.5** Características de operación del tanque flash.

	P (bar)	T (°C)
Condiciones de operación	17	200

#### 4.2.5 Compresor.

Cuando se trabaja con gases incompresibles como el  $H_2$ , es necesario el uso de un compresor para su desplazamiento. En la Tabla 4.6 se presenta la potencia requerida para el compresor. Cabe mencionar que los compresores son equipos sumamente costosos y por tal motivo, tienen un fuerte impacto sobre la factibilidad de un proceso; por esta razón siempre es recomendable tratar con fluidos líquidos, pero en nuestro caso resulta imposible la condensación de dichos gases.

**Tabla 4.6** Características de operación del compresor.

	P (atm)	Eficiencia	Potencia necesaria(kW)
Condiciones de operación	58	75%	1,000

#### 4.2.6 Tanques de almacenamiento.

Los tanques son receptáculos empleados para retener, transportar o almacenar líquidos o gases. El diseño preliminar de estos es directo y elemental. Solo se necesita saber su tamaño, temperatura, presión y condiciones de exposición. Las reglas para determinar el tamaño se basan en el sentido común y la experiencia, pero para el principiante se han formalizado algunos criterios mostrados en la Tabla 4.7 y 4.8 Para el almacenamiento de gasóleo se recomienda un tanque de techo flotante para evitar pérdidas de combustible en fase gas y el aumento de presión en el mismo. El material de construcción es de Acero al Carbón debido a los bajos costos de adquisición. Las ecuaciones de diseño para los tanques de almacenamiento se describen en el apéndice [36].

**Tabla 4.7** Tanque para gasóleo.

<b>Capacidad (<math>m^3</math>)</b>	<b>213</b>
<b>Tipo de tanque</b>	<b>Cilíndrico</b>
<b>Material</b>	<b>Acero al carbón</b>

**Tabla 4.8** Tanque para producto final.

<b>Capacidad (<math>m^3</math>)</b>	<b>134</b>
<b>Tipo de tanque</b>	<b>Cilíndrico</b>
<b>Material</b>	<b>Acero al carbón</b>

## CAPÍTULO V. Evaluación económica de la planta.

Al promover un proceso nuevo de manufactura de vienes es necesario realizar un estudio económico del proyecto, lo cual conlleva a verificar si el proyecto es factible. Esto es indispensable pues nos refiere a ver si es posible llevar a cabo el proceso.

### 5.1 Evaluación de costos de equipo

Por medio de gráficos o correlaciones podemos realizar una rápida y conveniente estimación de los costos de manufactura y operación, así como conocer el margen de ganancias que el proyecto otorga para decidir sobre la factibilidad de éste.

En la Tabla 5.1 se presentan los costos del equipo que se utilizara para la planta [37]

**Tabla 5.1** Costos del equipo para la planta de HDS. [Apéndice C]

Equipo	Material	Unidades	Costo dólares
Reactor	Acero inoxidable	1	440,000
Compresor	Acero al carbón	1	350,000
Tanque flash	Acero inoxidable	1	276,000
Columna	Acero inoxidable	1	800,000
Bomba	Acero al carbón	1	125,000
Horno	Acero al carbón	1	347,727
Tanques diésel	Acero al carbón	2	240,000
Tanques de almacenamiento	Acero al carbón	6	895,743
Mezclador	Acero al carbón	1	18,900
Tubería	Acero inoxidable		382,974
<b>Total</b>			<b>3,876,344</b>

## 5.2 Personal de la planta

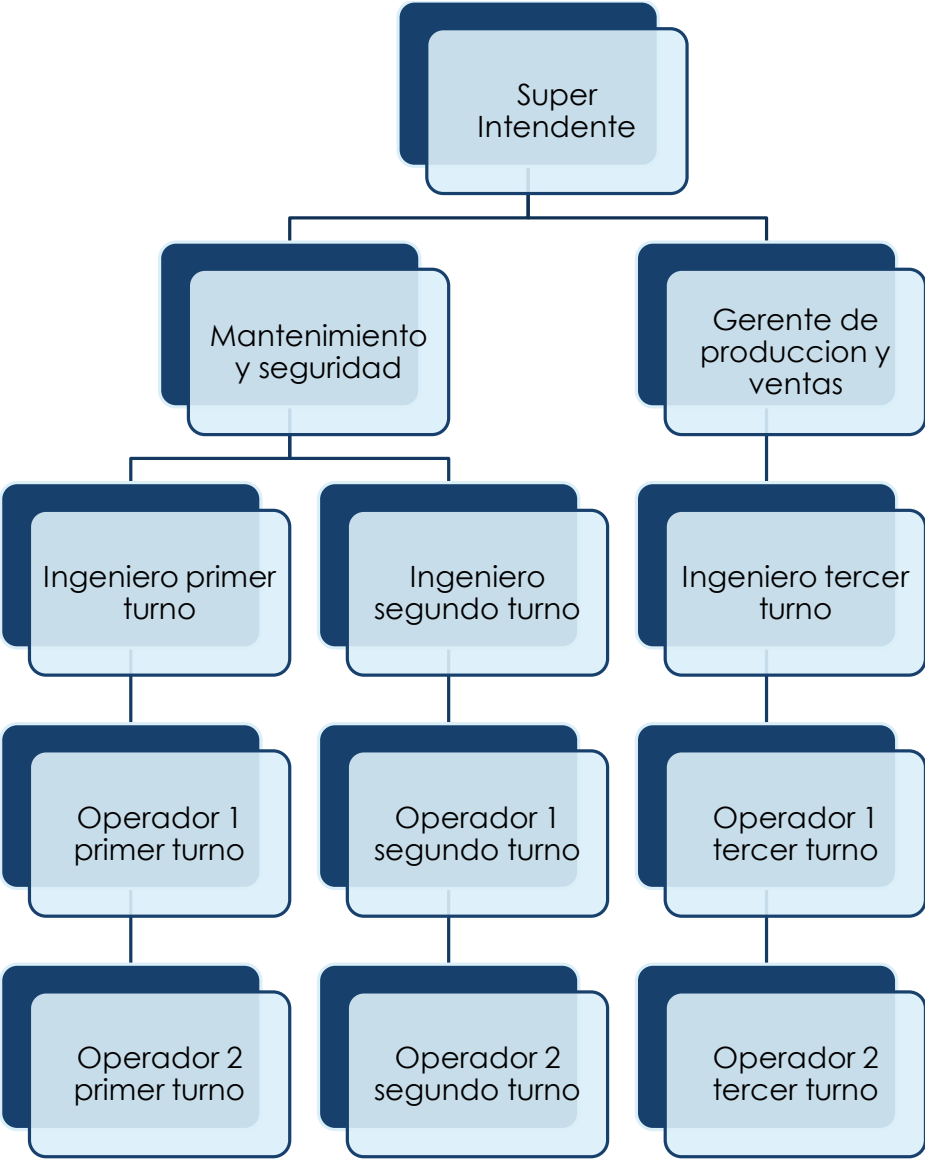
El costo de mano de obra está incluido dentro de capital de trabajo, por lo que solo se hace mención del personal necesario y el sueldo a percibir durante un año de labor. El cálculo se realiza tomando como base el salario mínimo establecido. [38]

Los puestos, sueldos y trabajadores requeridos se muestran en la tabla 5.2

**Tabla 5.2** Personal y salarios.

Área	Cantidad / Puestos	salario (dólares)
Planta	Ingenieros / 8	12,000
Dirección	Director de planta	1,500
	Gerente de producción y ventas	1,000
Mantenimiento	Jefe de mantenimiento	1,500
Seguridad	Jefe de seguridad	2,000
Administración	Secretarios	7,00
Limpieza	Personas de limpieza	3,00
Total		1,7200

En la Figura 5.1 se muestra en el organigrama la distribución del personal en la planta.



**Figura 5.1** Distribución del personal.

### 5.3 Rentabilidad del proyecto

Para poder obtener la rentabilidad de un proyecto, se requieren conocer todos los gastos e ingresos que se realicen, para este fin. [39]

#### 5.3.1 Costos de operación.

Tabla 5.3 Flujos de capital.

Mantenimiento y operación	Costo (dólares / año )
Equipo instalado	3,876,344
Costo adicional (1-20%)	775,269
Costo de terreno	100,000
Costo de tuberías	382,974
<b>Total 1</b>	<b>5,134,587</b>
Sistema de tratamiento de agua (8% del total 1)	1,635,860
Costo por contingencias (18 % del total 2)	2,208,411
Costo de automatización	3,302,800
<b>Total costo de construcción</b>	<b>7,585,923</b>
construcción de la planta) Gastos de mantenimiento ( 5 % de construcción de la planta)	379,296
Costos de suministros (15-20% del costo del mantenimiento)	75,860
Impuestos y seguridad ( 2-3 % del costo de la construcción de la planta)	11,379
<b>Total</b>	<b>20,334,116</b>

En la Tabla 5.4 se muestra los gastos indirectos totales del proceso.

**Tabla 5.4** Gastos totales.

Gastos indirectos	Dólares / año
<b>Gastos de venta (10% de ventas totales)</b>	<b>33,879,553</b>
<b>Investigación (3-4% de las ventas totales)</b>	<b>13,551,821</b>
<b>Gastos administrativos (5% de las ventas)</b>	<b>16,939,777</b>

### 5.3.2 Costos de materia prima

En la Tabla 5.5 se muestra los gastos que se presentan para la materia prima.

**Tabla 5.5** Costos de materia prima.

Producto	Volumen / masa	Precio unitario	Precio total
<b>GLP</b>	<b>4,558,957 B/año</b>	<b>32.6442 D/B</b>	<b>148,823,505</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	<b>2,715 Ton/año</b>	<b>735.951 D/TON</b>	<b>1,998,226</b>
<b>Catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	<b>31,135.4 kg/carga</b>	<b>88.87 D/kg</b>	<b>2,767,064</b>
<b>Depreciación 10%</b>			<b>15,358,880</b>
<b>Diésel (precio de venta)</b>	<b>7,786,667B/año</b>	<b>43.5097</b>	<b>338,795,530</b>

### 5.3.3 Estudio de factibilidad.

Los gastos para arrancar la planta se muestran en la Tabla 5.6.

**Tabla 5.6** Inversión de la planta.

Gastos	Costos (USD/año)
<b>Producción</b>	<b>168,947,675</b>
<b>Gastos indirectos</b>	<b>64,371,151</b>
<b>Salarios</b>	<b>2,064,000</b>
<b>Total</b>	<b>235,382,826</b>

De lo anterior de los datos con los que se dispone son:

Capital Fijo = **20, 334,116 USD**

Capital de trabajo **5, 601,122 USD**

Inversión de capital total = **25, 935,238 USD**

Gastos totales = **235, 382,826 USD/Año**

Ingresos totales = **338, 795,530 USD Año**

Con los datos anteriores se realiza una proyección a 10 años que se presentan en la Tabla 5.7.

**Tabla 5.7** Proyección del proyecto a 10 años, \*Flujo en dólares.

Año	Inversión Inicial	Ingresos	Gastos totales	Ingresos netos
0	25,935,238			<b>0</b>
1		338,795,530	235,328,826	<b>103466,704</b>
2		365,899,172	254,155,132	<b>111744,040</b>
3		395,171,106	274,487,543	<b>120683,564</b>
4		426,784,795	296,446,546	<b>130338,249</b>
5		460,927,578	320,162,270	<b>140765,309</b>
6		497,801,785	345,775,251	<b>152026,533</b>
7		537,625,927	373,437,271	<b>164188,656</b>
8		580,636,001	403,312,253	<b>177323,748</b>
9		627,086,882	435,577,233	<b>191509,648</b>
10		677,253,832	470,423,412	<b>206830,420</b>
Total				<b>1,498,876,871</b>



Una vez que se obtiene la proyección de 10 años se evalúa la depreciación el ingreso gravable impuesto a pagar para obtener el FDI (tasa de rendimiento mínima aceptable) dicha evaluación se presenta en la Tabla 5.8.

**Tabla 5.8** Proyección FDI a 10 años, Flujo en dólares.

Año	Depreciación	Ingreso Gravable	Impuesto por Pagar	FDI
<b>0</b>				
<b>1</b>	65,069,654.2	98,293,368.8	34,402,679.1	<b>69,064,024.92</b>
<b>2</b>	65,069,654.2	103,208,037	36,122,813	<b>72,517,226.17</b>
<b>3</b>	65,069,654.2	108,368,439	37,928,953.7	<b>76,143,087.47</b>
<b>4</b>	65,069,654.2	113,786,861	39,825,401.4	<b>79,950,241.85</b>
<b>5</b>	65,069,654.2	119,476,204	41,816,671.4	<b>83,947,753.94</b>
<b>6</b>	65,069,654.2	125,450,014	43,907,505	<b>88,145,141.64</b>
<b>7</b>	65,069,654.2	131,722,515	46,102,880.3	<b>92,552,398.72</b>
<b>8</b>	65,069,654.2	138,308,641	48,408,024.3	<b>97,180,018.66</b>
<b>9</b>	65,069,654.2	145,224,073	50,828,425.5	<b>102,039,019.6</b>
<b>10</b>	65,069,654.2	152,485,276	53,369,846.8	<b>107,140,970.6</b>

El método de comparación de proyectos involucra:

$$VPN = - INVERSIÓN INICIAL + \sum_0^{10} \frac{FDI}{(1+i)^n} \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

$$TREMA = TI + \%de RIESGO$$

Donde:

VPN: valor presente neto (valor equivalente del proyecto tal que se diera en el presente)

TIR: tasa interna de retorno (representa la tasa de interés que se gana sobre el saldo no recuperado de la inversión)

TREMA: tasa de rendimiento mínima aceptable = FDI

$$TREMA = TI + \%de\ RIESGO \quad (\text{Ecuación 5.2})$$

Donde  $i=TIR$

Ti= tasa interbancaria que equivale al 6.2% [40]

% DE RIESGO= 15%

***Si  $TIR > TREMA$  el proceso es rentable***

Resolviendo para  $i=27.93\%$  y resolviendo para  $TREMA= 21.20\%$  se obtiene que  $TIR>TREMA$  por lo tanto **el proceso es rentable**

## Conclusiones

Para poder llevar a cabo el diseño de la planta de hidrotratamiento de cargas a diésel, es necesario contar con algunos puntos determinantes en la construcción principalmente del reactor el cual es el corazón de la planta, por lo cual en este trabajo era necesario contar con un modelo cinético basado en datos experimentales que nos permitieran establecer los parámetros cinéticos en función de los niveles de conversión que se desean tener en la planta. Para satisfacer este punto, en este trabajo se realizó el estudio cinético de la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT sobre dos catalizadores, en los cuales se observó que la molécula de 4,6-DMDBT se transforma principalmente mediante la ruta de hidrogenación. La incorporación de sílice sobre el soporte de alúmina mejora la capacidad de hidrogenación del catalizador (mayor actividad en la HDS de 4,6-DMDBT). La energía de activación y el factor de frecuencia aumentaron en el catalizador **NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CAT B) en comparación al catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CAT A)**. Los rendimientos generados con el **catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>** son mayores al igual que la conversión. Se propuso la ruta cinética para elegir el producto de formación que fue el DMDCH ( $k_3$ ) con esa molécula se simuló en el programa Aspen plus 8.8.

Los niveles de azufre se redujeron hasta 15ppm eso con los datos cinéticos que se introdujeron en el reactor del programa Aspen plus 8.8.

Se logró diseñar una planta de hidrotratamiento, aplicando los conocimientos adquiridos en la carrera con ayuda del programa Aspen Plus 8.8 el cual es una herramienta de trabajo efectiva para el diseño de planta. Con los datos obtenidos de la simulación se determinó a través de la evaluación económica si dicho proceso es viable o no, con la valoración del capital fijo, capital de trabajo, inversión de capital total, gastos totales y el ingreso total se calculó una proyección a 10 años y se encontró que el proceso es rentable, puesto que cumplió con la condición: ***Si TIR > TREMA*** por lo tanto **el proceso es rentable** ya que el valor del **TIR=27.93%** y el **TREMA=21.20%**.

Cumpléndose con los objetivos establecidos propuestos para el presente trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] Refinación PEMEX. (2004) El Diésel Productos PEMEX En Línea. Junio 2015, de PEMEX. Sitio web: <http://www.ref.pemex.com/octanaje/24DIEL.htm>
- [2] Secretaría de Energía. (2007). Perspectiva del mercado de petróleo crudo 2007-2016. Marzo 2016, de [sener.gob.mx](http://www.sener.gob.mx) Sitio web: [http://www.sener.gob.mx/webSener/res/PE\\_y\\_DT/pub/Prospectiva%20Petroleo%20Crudo%20Finas.pdf](http://www.sener.gob.mx/webSener/res/PE_y_DT/pub/Prospectiva%20Petroleo%20Crudo%20Finas.pdf).
- [3] PEMEX, Exploración y Producción. (1 de Enero, 2016). Reservas remanentes totales de PEMEX. En Evaluación de las Reservas de Hidrocarburos (pp.20-21). México: PEMEX.
- [4] P.M.I. Comercio Internacional. (Junio, 2015). Características de Crudos Mexicanos. México: PEMEX, Subdirección P.M.I.
- [5] Secretaria de Energía. (Primera Edición 2014). Prospectiva Petrolíferos 20014-2024. México: PEMEX, Exploración y Producción.
- [6] PEMEX. (2014). Refinación. En Anuario Estadístico (pp.40-41). México: PEMEX, Exploración y Producción.
- [7] Comisión Reguladora de Energía. (12 de Mayo, 2016). NOM-016-CRE-2016, Especificaciones de calidad de los petrolíferos. Diario Oficial de la Federación.
- [8] Motor a Diésel. (Octubre, 2005). Diésel UBA en México. 2006, de MGC Comunicación Corporativa S.A. de C.V Sitio web: <http://www.motoradiesel.com/item/783-diesel-uba-en-mexico.html>
- [9] Rodríguez, N., Rosas, J. (mayo, 2000). Evolución De La Calidad del Diésel En México. 2015, de Refinería, PEMEX. Sitio web: <http://www.ref.pemex.com/octanaje/5evo.htm>
- [10] Secretaría de Energía. (2013). Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2013-2027, de Secretaría de Energía. Sitio web: <http://docplayer.es/874716-Prospectiva-de-petroleo-crudo-y-petroliferos-2013-2027.html>
- [11] Leiva, M., & Rodríguez, M. (octubre 1998). El Diésel. 2015, de Refinería, PEMEX Sitio web: <http://www.ref.pemex.com/octanaje/24DIESEL.htm>
- [12] Heinrich, G., Kasztelan, S. & Kerdraon, L. (1992) Documentos Instituto Francés del Petróleo, División de Procesos. Francia: Rueil.
- [13] Ceballos J., Esquivel, I. (mayo 8, 2008). Situación Actual y Futura De La Industria Nacional De Refinación. 2015, de PEMEX. Sitio web: <http://www.pemex.com/index.cfm?action=news&ionid=8&catid=42&contentid=18064>.
- [14] PEMEX. (Marzo 5, 2007). Proceso Del Petróleo Crudo En El Sistema Nacional De Refinación. 2015, de Sistema Nacional de Refinación Sitio web: [http://www.pemex.com/files/content/5ML06\\_Ref](http://www.pemex.com/files/content/5ML06_Ref)
- [15] PEMEX. (Diciembre 20, 2007). Programa de operación 2008. 2015, de Instituto Federal de Acceso a la Información. Pública.Sitioweb:[http://www.sisi.org.mx/jspsi/documentos/2008/seguimiento/18572/1857200073508\\_065.zip](http://www.sisi.org.mx/jspsi/documentos/2008/seguimiento/18572/1857200073508_065.zip).
- [16] Huang J. & Schwarz J. A. (1995). Catalytic Naphtha Reforming, Revised and Expanded. Illinois, U.S.A.: Marcel Dekker, INC.

- [17] Girgis, B. & Gates, B. (1998). *Transition Metal Sulphides: Chemistry and Catalysis*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- [18] Thomas, M. & Thomas, J. (2015). *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Houston: Wiley-VCH
- [19] Sogaard-Andersen, Cooper, B.H. & Hannerup, P. (1992) Topsoe's process. *Proceedings of NPRA Annual Meeting*. Nueva Orleans.
- [20] Sánchez, J. (2009). Modelamiento cinético del sistema de reacción 4,6DMDBT-Naftaleno-Carbazol utilizando catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Mexico: UNAM.
- [21] James, H. & Handwerk, G. (2001). *Petroleum Refining: Technology and economics*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- [22] David, S., Jones, J. & Pujadó, P. (2006). *Handbook of Petroleum Processing*. New York: Springer.
- [23] Bataille, F., Lemberon, J., Michaud, P., Pérot, G. & Vrinat, M. (2000). Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity and Reaction Mechanism. *En Journal of Catalysis Vol.191*, (pp. 409-422). New York: Elsevier.
- [24] Thomas, K., Binet, C., Chevreau, T., Cornet, D. & Gilson, J. (2002). Hydrogenation of Toluene over Supported Pt and Pd Catalysts: Influence of Structural Factors on the Sulfur Tolerance. *En Journal of Catalysis Vol.212*, (pp. 63-75). New York: Elsevier.
- [25] Niquille-Röthlisberger, Adeline & Prins, R. (2007). Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt, Pd, and Pt-Pd catalysts supported on amorphous silica-alumina. *En Journal Catalysis today, Vols. 123*, 198-207, (pp. 1-10). Zurich, Switzerland: Elsevier.
- [26] Galindo, I., & de los Reyes, J. (2007). Effect of alumina-titania supports on the activity of Pd, Pt and bimetallic Pd-Pt catalysts for hydrorefining applications. *En Fuel Processing Technology Vols. 88*, 859-863, (pp. 859-863). New York: Elsevier.
- [27] Galindo, I., & de los Reyes, J. (2007). Effect of alumina-titania supports on the activity of Pd, Pt and bimetallic Pd-Pt catalysts for hydrorefining applications. *En Fuel Processing Technology Vols. 88*, 859-863, (pp. 141-236). New York: Elsevier.
- [28] Montoya, A. (1996). *Propiedades estructurales y catalíticas de los sistemas de óxidos metálicos mixtos de Alúmina-Titania*. México: UAM.
- [29] Niquille-Röthlisberger, Adeline & Prins, R. (2006). Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene and dibenzothiophene over alumina-supported Pt, Pd, and Pt-Pd catalysts. *En Journal Catalysis today, Vol. 242*. Zurich, Switzerland: Elsevier.
- [30] Smith, J., Van Ness, J. & Abbott, M. (2003). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. México: McGraw Hill.
- [31] Whitehurst, D., Farag, H., Nagamatsu, T. & Mochida, I. (1998). Assessment of Limitations and Potentials for Improvement in Deep Desulfurization Through Detailed Kinetic Analysis of Mechanistic Pathways. *Catalysis Today Vol. 45*, (pp. 302-304.). Trondheim, Norway: Elsevier.

- [32] [www.iupac.org](https://web.archive.org/web/20070927234708/http://www.iupac.org/goldbook/A00102). (1997). Activation energy (Arrhenius activation energy), de WaybackMachine. Sitio web: <https://web.archive.org/web/20070927234708/http://www.iupac.org/goldbook/A00102>
- [33] Candelaria, S., Sánchez, G. & Zomora, L. (Mayo de 1999). Diseño de Una Planta de Hidrotratamiento de Combustibles. México: UAM.
- [34] Smith, J. (1995). Ingeniería de la Cinética Química, 2ª Edición. México: CECSA.
- [35] Branan, C. (2000). Rules of thumb for chemical engineers. USA: Elsevier
- [36] Frank, C. & Dryden, E. (1963). Ingeniería Química del Diseño de Plantas Industriales. México: Tratados y Manuales Grijalbo.
- [37] Jiménez, A. (2003). Diseño de Procesos en Ingeniería Química. México, D.F.: Reverté.
- [38] Garret, D. (1990). Equipment Cost Estimates and Chemical Engineering Economics. (pp.255-307). New York: Van Nostrand Reinhold.
- [39] Peters, M. & Timmerhaus, K. (1960). Cost Estimation. Plant Desing and Economics for Chemical Engineers. (pp.838). New York, St. Louis: McGraw-Hill Book Company.
- [40] The TIIE. (2016). Evolución de la TIIE 2016, de The TIIE. Sitio web: <http://tiie.com.mx/tiie-2016/>

# Apéndice A. Especificaciones de la calidad de los petrolíferos

DOF: 12/05/2016

**ACUERDO por el que la Comisión Reguladora de Energía ordena la publicación del Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-016-CRE-2016, Especificaciones de calidad de los petrolíferos.**

**Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos.- Comisión Reguladora de Energía.**

ACUERDO Núm. A/018/2016

ACUERDO POR EL QUE LA COMISIÓN REGULADORA DE ENERGÍA ORDENA LA PUBLICACIÓN EN EL DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN DEL PROYECTO DE NORMA OFICIAL MEXICANA PROY-NOM-016-CRE-2016, ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DE LOS PETROLÍFEROS

En la Tabla A.1 y A.2se muestran las especificaciones del diésel de acuerdo a la NOM ya mencionada

**Tabla A.1** Propiedades del diésel

Nombre del producto:			Valor límite	
Propiedad	Unidad	Método de prueba	Diésel Automotriz	Diésel agrícola/marino
Gravedad específica a 20/4 °C	Adimensional	Densidad, densidad relativa (gravedad específica o gravedad de petróleo crudo y productos líquidos de petróleo por el método hidrométrico, ASTM D 1298, D 4052)	informar	informar
Temperaturas de destilación: Temp. inicial de ebullición: el 10% destila a el 50% destila a el 90% destila a Temp. final de ebullición	°C	Destilación de productos de petróleo (ASTM D 86, D 7344, D 7345)	informar 275.0 máx informar 345.0 máx. informar	informar  345.0 máx.
Temperatura de inflamación	°C	Temperatura de inflamabilidad: Prueba Pensky-Martens de copa cerrada (ASTM D 93, D 7094, D 3828)	45.0 mínimo	60.0 mínimo
Temperatura de escurrimiento	°C	Punto de fluidez de productos (ASTM D 97)	Marzo a octubre: 0 °C máximo; Noviembre a febrero: -5 °C máximo	
Temperatura de nublamiento	°C	Punto en el que los combustibles de petróleo se enturbian (ASTM D 2500)	Informar <sup>1)</sup>	informar

**Tabla A.2** Especificaciones del diésel

Índice de cetano	Adimensional	Cálculo del índice de cetano de combustibles destilados (ASTM D 4737, D 976)	45 mínimo	45 mínimo
Número de cetano	Adimensional	Número de cetano del diésel (ASTM D 813)	45 mínimo	45 mínimo
Azufre	mg/kg (ppm)	Determinación de azufre en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía (ASTM D 4204) Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros (ASTM D 5453, D 2622, D 7039, D 7220)	15 máximo 500 máximo resto del país	500 máximo
Corrosión al Cu, 3 horas a 50 °C	Adimensional	Detección de corrosión por cobre en productos de petróleo por la prueba de mancha de tira de cobre (ASTM D 130)	estándar # 1 máximo	estándar # 1 máximo
Residuos de carbón (en 10 % del residuo)	% masa	Residuos de carbón mediante prueba Ramsbottom de productos de petróleo (ASTM D 524)	0.25 máximo	0.25 máximo
Agua y sedimento	% vol.	Agua y sedimento en combustibles de destilación media por centrifugado (ASTM D 2709)	0.05 máximo	0.05 máximo
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	Viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos (cálculo de viscosidad dinámica, ASTM D 445)	1.9 a 4.1	1.9 a 4.1
Cenizas	% masa	Cenizas en productos de petróleo (ASTM D 482)	0.01 máximo	0.01 máximo
Color	Adimensional	Color de productos de petróleo/ visual (ASTM D 1500)	2.5 máximo	Morado
Contenido de aromáticos	% vol.	Tipos de hidrocarburos en productos líquidos de petróleo por absorción de indicador fluorescente (ASTM D 1319, ASTM D 5188)	30 máximo	30 máximo
Lubricidad	micrones	HFRR Test (ASTM D 6079, ASTM D 7688)	520 máximo	520 máximo
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)	% masa	Poliaromáticos totales (ASTM D 5188)	Informar	Informar



## **OBLIGACIONES ADICIONALES:**

- (1) La temperatura máxima debe ser menor o igual que la temperatura ambiente mínima esperada.
- (2) A la entrada en vigor de esta Norma, el contenido máximo de azufre en el diésel automotriz será de 15 mg/kg para las ZMVM, ZMG, ZMM y ZFN, así como para el importado mediante ducto, buque tanque, autotanque u otro medio de transporte terrestre y el distribuido en los 11 corredores referidos en el Anexo 1; para el resto del país el contenido de azufre será de 500 mg/kg máximo. A partir del 1º de julio de 2018, el contenido máximo de azufre en este petrolífero será de 15 mg/kg en todo el territorio nacional.
- (3) La conductividad eléctrica debe ser medida a la temperatura del diésel al momento de entrega. El requisito de conductividad mínima de 25 psi/m aplica en todos los casos de transferencia a alta velocidad, esto es, 7 m/s. Cuando la velocidad difiera de 7 m/s, deberán aplicarse las condiciones establecidas en la Tabla 2 del estándar ASTM D975.

Sección 5 NOM-016

### **5. Muestreo y medición de las especificaciones de los petrolíferos.**

#### **5.1. Responsabilidades en materia de muestreo y medición de las especificaciones de calidad de los petrolíferos.**

La responsabilidad de la toma de muestras y determinación de las especificaciones de calidad recaen en:

- a. Los productores
- b. Los importadores
- c. Los transportistas
- d. Los almacenistas y distribuidores
- e. El expendedor al público

**5.1.1.** Los productores serán responsables de la calidad de los productos finales derivados de sus procesos, para lo cual deberán realizar el muestreo en el tanque de almacenamiento del producto final y entregar el informe de resultados en términos de la LFMN previo al cambio de propiedad o transferencia de custodia del producto en territorio nacional.

En los procesos de muestreo en la cadena de producción, se tomarán aquellas muestras representativas por cada lote de producto final destinado a venta o entrega en territorio nacional, aplicando para el muestreo, de manera enunciativa más no limitativa, la normativa a que hace referencia el apartado 5.2 de esta Norma. A dichas muestras se les determinarán las especificaciones de las Tablas 1 a 13, según corresponda, y demás previsiones establecidas en el texto de la presente Norma.

**5.1.2.** Los importadores serán responsables de la determinación de las especificaciones de calidad en las instalaciones donde se realice el cambio de propiedad o transferencia de custodia del producto.

El lote de producto importado debe contar con un informe de resultados en términos de la LFMN, certificado de calidad o documento de naturaleza jurídica y técnica análogo según el país de procedencia, en el cual haga constar que el petrolífero correspondiente cumple de origen con las especificaciones establecidas en las Tablas 1 a 13; el informe de resultados deberá entregarse previo al cambio de propiedad o transferencia de custodia. El certificado de calidad o documento análogo, deberá especificar la toma de muestras, el lote, la ubicación del centro de producción y el lugar de origen del producto.

Adicionalmente, deberá realizarse una toma de muestras y la determinación de las especificaciones de calidad indicadas en el Anexo 4, previo al cambio de propiedad o transferencia de custodia, como se detalla a continuación:

**a.** En el supuesto de importarse petrolíferos por medio de buque tanque, el muestreo y la determinación de las especificaciones de calidad se hará en las instalaciones correspondientes, tomando las muestras representativas por embarque, aplicando la normativa a que hace referencia el apartado 5.2 de esta Norma.

**b.** En el caso de su importación por medio de carro tanque, autotanque o semirremolque, se tomarán las muestras representativas de una población de vehículos con producto proveniente del mismo lote, aplicando la normativa a que hace referencia el numeral 5.2 de esta Norma. Tratándose de la entrega directa del petrolífero a instalaciones donde se lleva a cabo el expendio al público, bastará con la entrega del certificado de origen al momento del cambio de propiedad o transferencia de custodia.

**c.** En relación a su importación por medio de ducto, el muestreo y la determinación de las especificaciones de calidad se realizarán en las instalaciones de medición previo al cambio de propiedad o transferencia de custodia, por lo que se tomará para cada lote las muestras representativas, aplicando la normativa a que hace referencia el apartado 5.2 de esta Norma.

**5.1.3.** Los transportistas podrán realizar la medición de la calidad en el punto donde reciban el producto en sus instalaciones o equipos, y deberán realizarla en el punto de entrega. Lo anterior, sin perjuicio de que los Permisarios, cuyos sistemas se encuentren interconectados, formalicen protocolos de medición conjunta, conforme a lo establecido en el Artículo 31 del Reglamento de las actividades a que se refiere el Título Tercero de la Ley de Hidrocarburos.

En el caso del transporte en el Sistema Nacional de GLP, se deberá realizar el muestreo y la medición de la calidad en los puntos de recepción y entrega del producto. Para tal efecto, se aplicará la normativa en materia de muestreo a que hace referencia el apartado 5.2 de esta Norma.

Los lotes de petrolífero transportado deben contar con un informe de resultados emitido por un laboratorio de prueba, en términos de la LFMN y demás disposiciones aplicables, en el cual haga constar que el petrolífero cumple con las especificaciones aplicables, así como con la descripción del lote y, en su caso, la ubicación del centro de producción o el lugar de donde proviene el producto. El informe de resultados deberá entregarse previo al cambio de propiedad o transferencia de custodia del producto.

Adicionalmente, se deberá realizar una toma de muestras y la determinación de las especificaciones de calidad indicadas en el Anexo 4 previo al cambio de propiedad o transferencia de custodia, como se detalla a continuación:

**a.** En el supuesto de transportarse petrolíferos por medio de buque tanque, el muestreo y la determinación de las especificaciones de calidad se hará en las instalaciones correspondientes, tomando las muestras representativas por lote, aplicando la normativa a que hace referencia el apartado 5.2 de esta Norma.

**b.** En el caso de su transporte por medio de carro tanque, auto tanque o semirremolque, se tomarán las muestras representativas de una población de vehículos con producto proveniente del mismo lote, aplicando la normativa a que hace referencia el apartado 5.2 de esta Norma. Tratándose del transporte a instalaciones donde se lleva a cabo el expendio al público, bastará con la entrega del documento en el que se refieran las especificaciones de calidad del petrolífero que deriven del informe de resultados correspondiente, previo al cambio de propiedad o transferencia de custodia.

**c.** En relación a su transporte por medio de ductos, el muestreo y la determinación de las especificaciones de calidad podrá realizarse en el punto de recepción de las instalaciones o equipos de dicho sistema, sin embargo, deberá realizarse en los puntos de entrega a otros sistemas previo al cambio de propiedad o transferencia de custodia del petrolífero de que se trate. Para ambos casos, el muestreo y la determinación de las especificaciones de calidad se realizarán en las instalaciones de medición, por lo que se tomará para cada lote las muestras representativas aplicando la normativa a que hace referencia el apartado 5.2 de esta Norma.

**5.1.4.** Los almacenistas y distribuidores serán responsables de la guarda del producto, desde su recepción en la instalación o sistema hasta su entrega. Asimismo, los almacenistas serán responsables de conservar la calidad

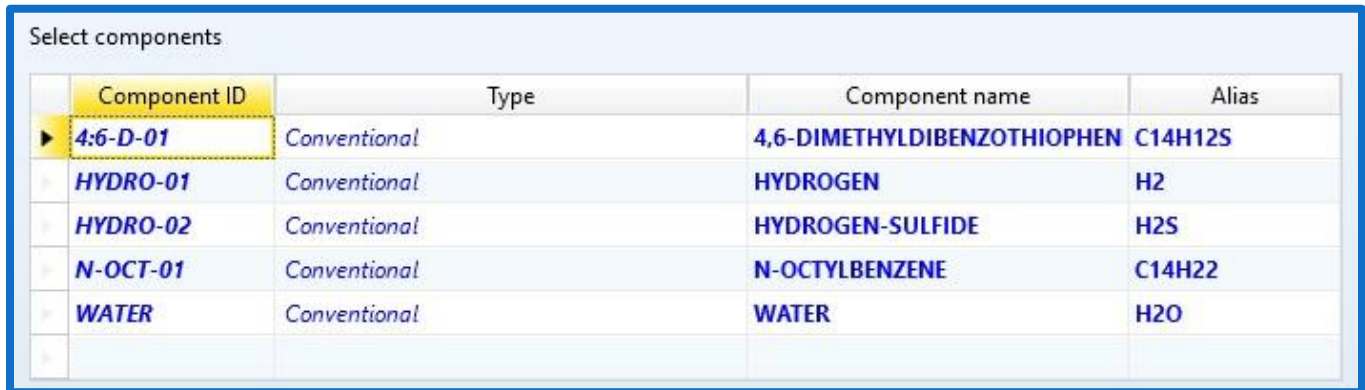
y podrán realizar el muestreo y la determinación de las especificaciones de calidad del producto recibido en su sistema, sin embargo, estarán obligados a realizarla para su entrega a otro sistema previo al cambio de propiedad o transferencia de custodia. Lo anterior, sin perjuicio de que los Permisarios, cuyos sistemas se encuentren interconectados, formalicen protocolos de medición conjunta para cumplir con las responsabilidades indicadas, conforme a lo establecido en los Artículos 22 y 36 del Reglamento de las actividades a que se refiere el Título Tercero de la Ley de Hidrocarburos.

Los lotes de producto almacenado y distribuido deben contar con un informe de resultados emitido por un laboratorio de prueba, en términos de la LFMN y demás disposiciones aplicables, en el cual haga constar que el petrolífero cumple con las especificaciones de calidad aplicables, así como con la descripción del lote y, en su caso, la ubicación del centro de producción o el lugar de donde proviene el producto. El informe de resultados deberá entregarse previo al cambio de propiedad o transferencia de custodia del producto.

Adicionalmente, se hará una toma de muestras y la determinación de las especificaciones de calidad indicadas en el Anexo 4 previo al cambio de propiedad o transferencia de custodia en las instalaciones correspondientes, por lo que a la entrega de petrolíferos a buque tanque, carro tanque, auto tanque, semirremolque, vehículos de reparto y ductos, se tomarán las muestras representativas de cada lote de producto, aplicando la normativa a que hace referencia el apartado 5.2 de esta Norma.

## Apéndice B. Diseño del equipo mediante de Simulador Aspen.

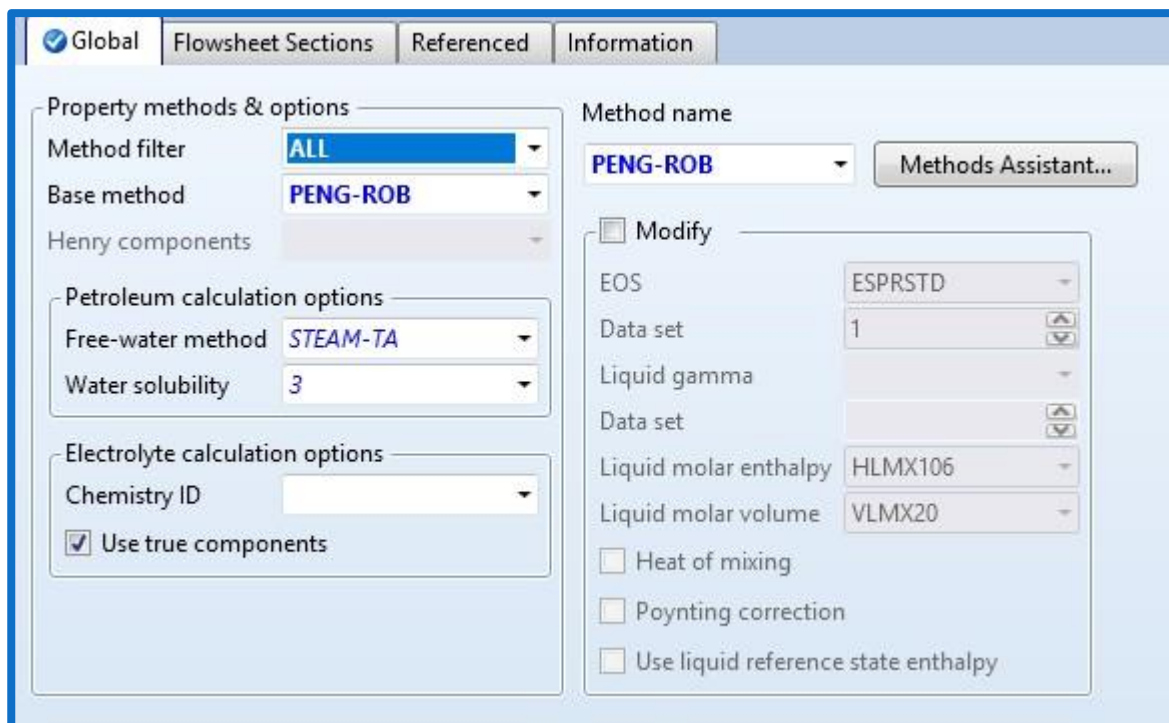
Como herramienta de apoyo se utilizó el programa de aspen plus versión 8.8 para diseñar la mayor parte del equipo. Principalmente se necesita tener los datos de balance de materia para así introducir los reactivos y productos que estarán presentes en la corrida el primer paso es introducir dichos elementos como se muestra en la Figura B.1



Component ID	Type	Component name	Alias
▶ 4:6-D-01	Conventional	4,6-DIMETHYLDIBENZOTHIOPHEN	C14H12S
▶ HYDRO-01	Conventional	HYDROGEN	H2
▶ HYDRO-02	Conventional	HYDROGEN-SULFIDE	H2S
▶ N-OCT-01	Conventional	N-OCTYL BENZENE	C14H22
▶ WATER	Conventional	WATER	H2O

Figura B.1 Inserción de datos programa aspen plus 8.8

El siguiente paso es elegir un paquete termodinámico para que sea adecuado el comportamiento de las reacciones así como se muestra en la Figura B.2



Global | Flowsheet Sections | Referenced | Information

Property methods & options

Method filter: ALL

Base method: PENG-ROB

Henry components: [empty]

Petroleum calculation options

Free-water method: STEAM-TA

Water solubility: 3

Electrolyte calculation options

Chemistry ID: [empty]

Use true components

Method name: PENG-ROB [Methods Assistant...]

Modify

EOS: ESPRSTD

Data set: 1

Liquid gamma: [empty]

Data set: [empty]

Liquid molar enthalpy: HLMX106

Liquid molar volume: VLMX20

Heat of mixing

Poynting correction

Use liquid reference state enthalpy

Figura B.2 Selección de paquete termodinámico

Para continuar con la simulación se coloca el balance de materia de nuestra planta como datos para las corrientes; la ventaja de trabajar con un simulador es que podemos manipular a nuestras necesidades lo que quiero obtener en cada corriente así que solo es colocar las cantidades de cada línea en cada equipo principal y el programa nos va a arrojar datos de un diseño preliminar para cada equipo

### Reactor

Lo más importante en la simulación es adecuar el tipo de reacción que necesito en mi reactor para la reacción el 4,6 DMDTB se transforma, en el programa es importante especificar la estequiometría esto se muestra en la Figura B.3

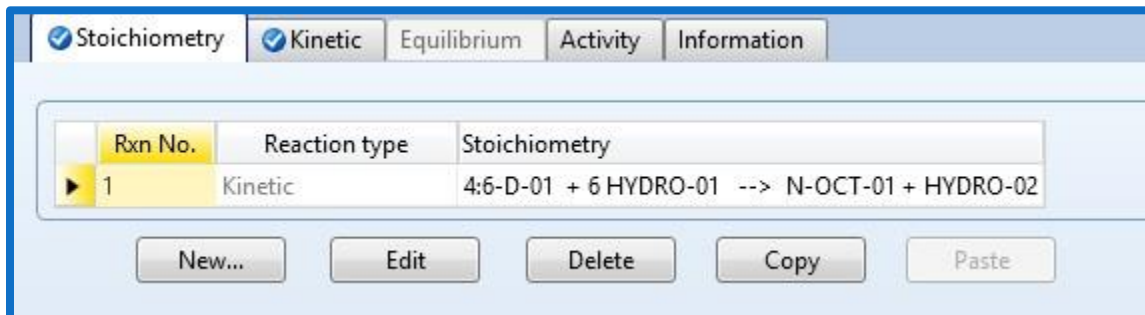


Figura B.3 Estequiometría del 4,6 DMDTB.

Para tener una simulación adecuada es necesario colocar la cinética de la reacción estos valores vamos a introducir gracias a los cálculos que se llevaron a cabo en el capítulo 3, estos datos se colocan así como se muestra en la Figura B.4

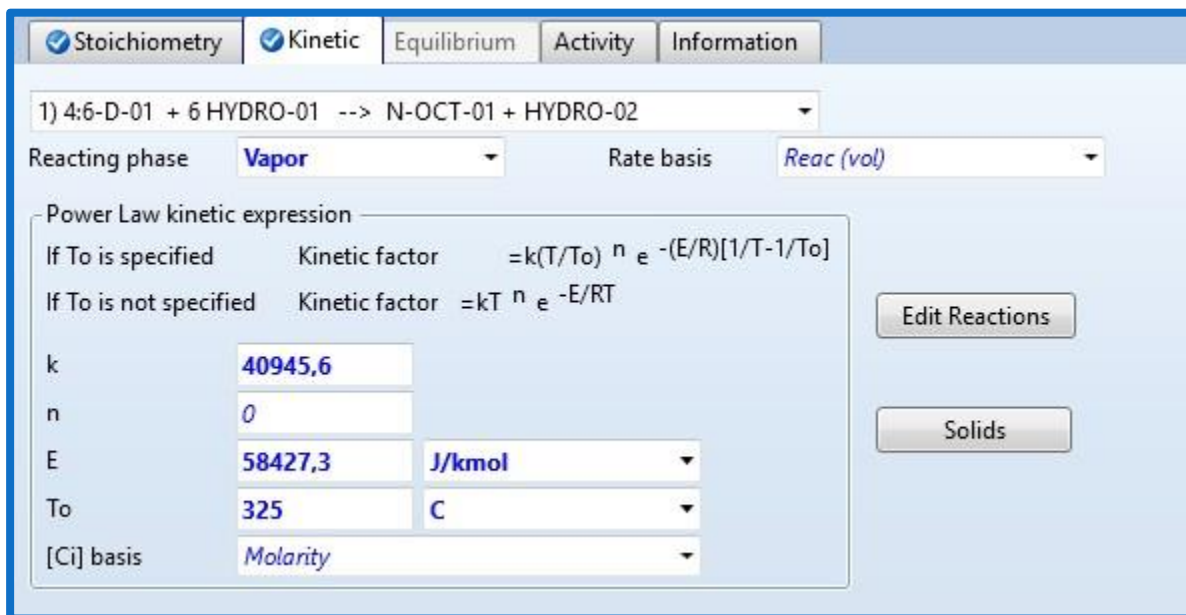


Figura B.4 Datos cinéticos.

El reactor empleado es de lecho percolador y los datos que se obtienen para su diseño son los que se muestran en las figuras B.5 y B.6 con esos Datos aspen plus 8.8 se encarga de entregar especificaciones de todo el equipo

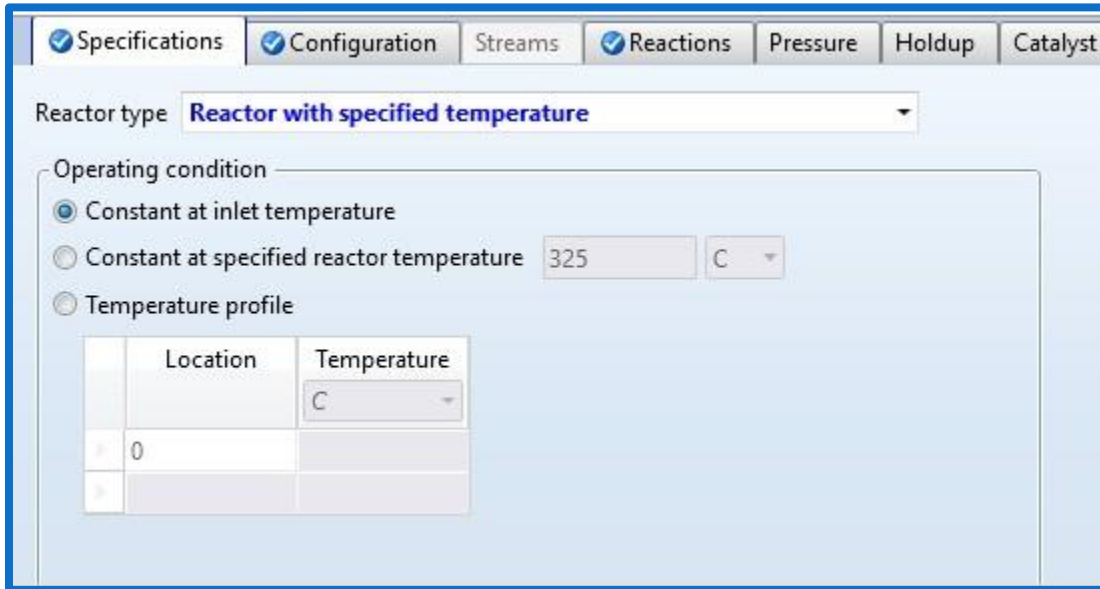


Figura B.5 Especificaciones de temperatura.

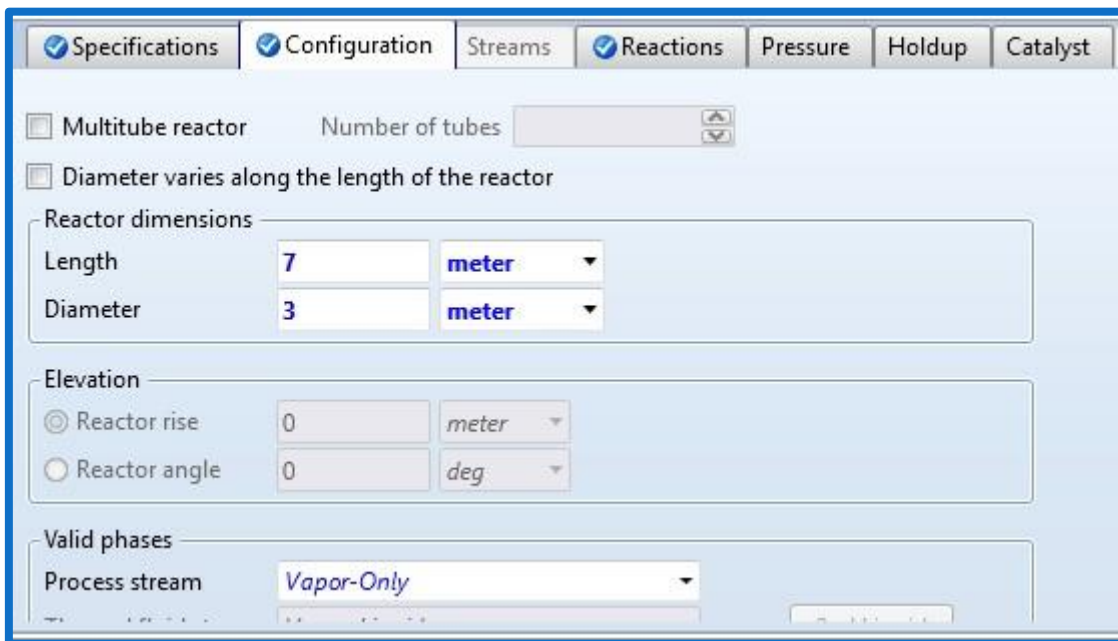
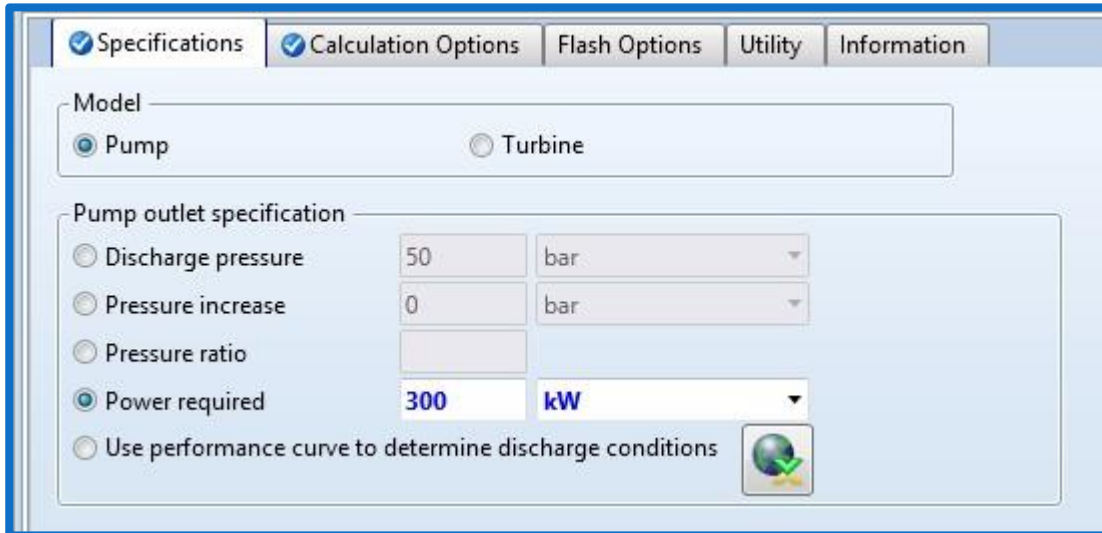


Figura B.6 Configuración de tamaño.

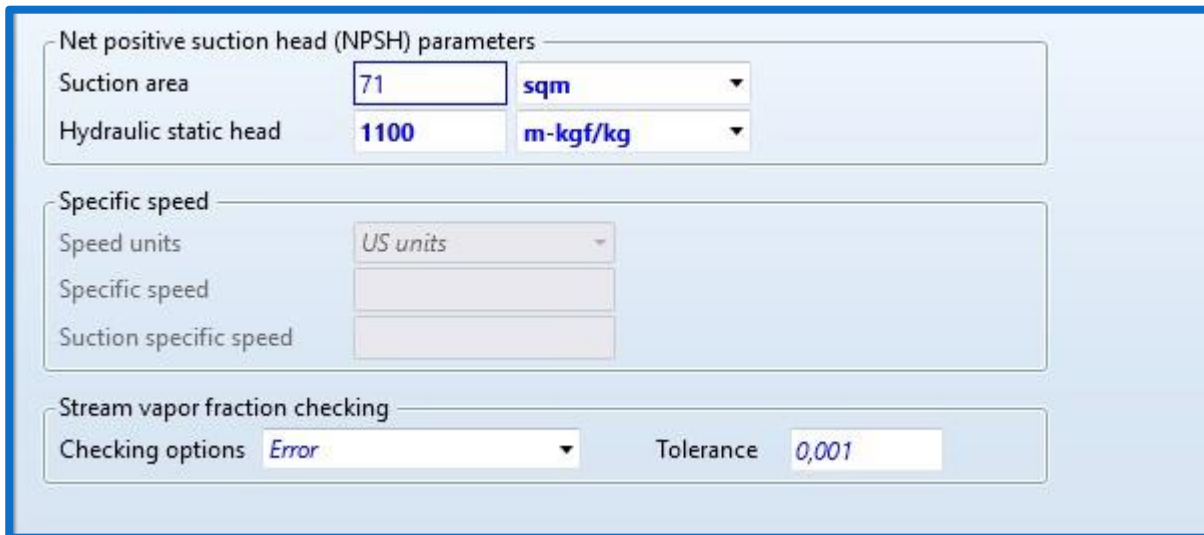
## Bomba

Se colocaron las corrientes de entrada y salida de la bomba en el simulador arrojando los datos de la bomba que se puede emplear en el proceso dichos datos se presentan en la Figura B.7 y B.8



The screenshot shows a software interface with several tabs: Specifications, Calculation Options, Flash Options, Utility, and Information. The 'Specifications' tab is active. Under the 'Model' section, the 'Pump' radio button is selected. The 'Pump outlet specification' section contains several options: 'Discharge pressure' (50 bar), 'Pressure increase' (0 bar), 'Pressure ratio' (empty), 'Power required' (300 kW), and 'Use performance curve to determine discharge conditions' (with a globe icon). The 'Power required' option is selected.

Figura B.7 Caballos de potencia de la bomba.



The screenshot shows the 'Net positive suction head (NPSH) parameters' section. It includes 'Suction area' (71 sqm) and 'Hydraulic static head' (1100 m-kgf/kg). Below this is the 'Specific speed' section with 'Speed units' set to 'US units'. At the bottom is the 'Stream vapor fraction checking' section with 'Checking options' set to 'Error' and 'Tolerance' set to 0,001.

Figura B.8 NPSH de la bomba.

## Compresor

En el compresor la corriente de alimentación del hidrogeno al introducir ese dato en el programa arroja los siguientes datos de diseño del compresor como se muestran en las Figuras B.9, B.10 y B.11

	Total	Units	In	Out	Rel. diff
▶ Mole-flow		kmol/hr	44645,5	44645,5	0
▶ Mass-flow		kg/hr	90000	90000	0
▶ Enthalpy		cal/sec	1,54992e+07	1,5738e+07	-0,0151764

Figura B.9 Alimentación del compresor.

Specifications	Calculation Options	Power Loss	Convergence	Integration Parameters	Utility	Information
<b>Model and type</b>						
Model	<input checked="" type="radio"/> Compressor <input type="radio"/> Turbine					
Type	Isentropic					
<b>Outlet specification</b>						
<input type="radio"/> Discharge pressure		bar				
<input type="radio"/> Pressure increase		bar				
<input type="radio"/> Pressure ratio						
<input checked="" type="radio"/> Power required	1000	kW				
<input type="radio"/> Use performance curves to determine discharge conditions						

Figura B.10 Potencia de la bomba.



Summary	Balance	Parameters	Performance	Regression	Utility Usage	Status
▶ Compressor model	Isentropic Compressor					
▶ Phase calculations	Vapor phase calculation					
▶ Indicated horsepower	1000					kW
▶ Brake horsepower	1000					kW
▶ Net work required	1000					kW
▶ Power loss	0					kW
▶ Efficiency	0,72					
▶ Mechanical efficiency	1					
▶ Outlet pressure	0,0507346					bar

**Figura B.11** Tipo y eficiencia del compresor.

### Columna

A través de la misma simulación de la planta la salida del flash que alimenta la columna a 200°C por lo que el programa arrojo los datos que se muestran en las Figuras B.12, B.13 y B.14

Configuration	Streams	Pressure	Condenser	Reboiler	3-Phase	Information
Setup options						
Calculation type	Equilibrium					
Number of stages	10	Stage Wizard				
Condenser	Partial-Vapor					
Reboiler	None					
Valid phases	Vapor-Liquid					
Convergence	Standard					
Operating specifications						
Distillate rate	Mass	70000	kg/hr			

**Figura B.12** Numero de etapas para la columna.

Configuration		Streams	Pressure	Condenser	Reboiler
Feed streams					
	Name	Stage	Convention		
▶	S14	10	On-Stage		
Product streams					
	Name	Stage	Phase	Basis	
▶	S15	1	Vapor	Mole	
▶	S16	10	Liquid	Mole	

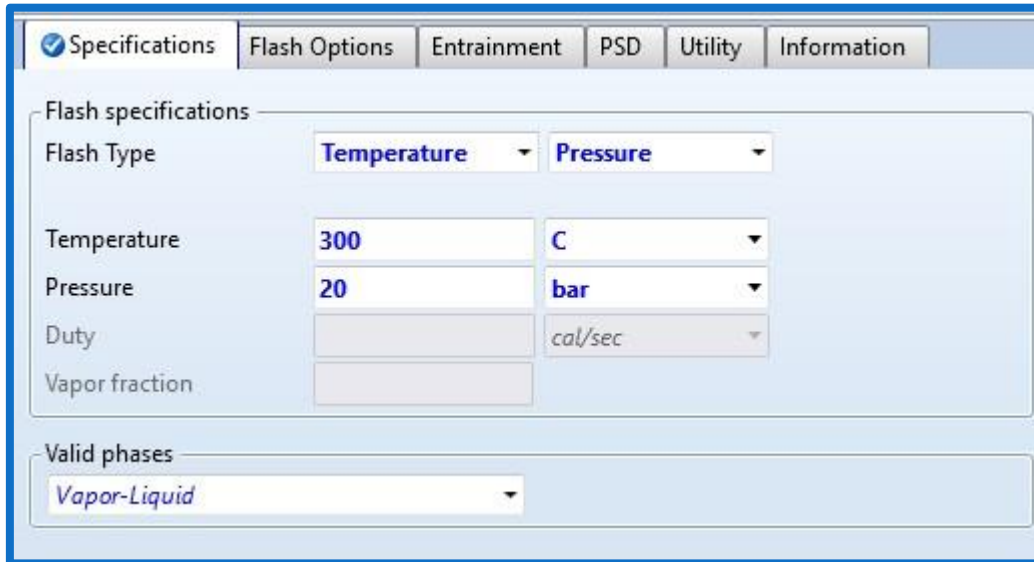
Figura B.13 Plato de alimentación.

Configuration		Streams	Pressure
View			
Pressure profile			
	Stage	Pressure	
		bar	
▶	10	20	
	1	20	

Figura B.14 Presión dentro de la columna.

## Flash

El diseño del flas A través de la misma simulación es por alimenta del reactor a 300°C y 20 bares por lo que el programa arrojo los datos que se muestran en las Figuras B.15 y B.16.

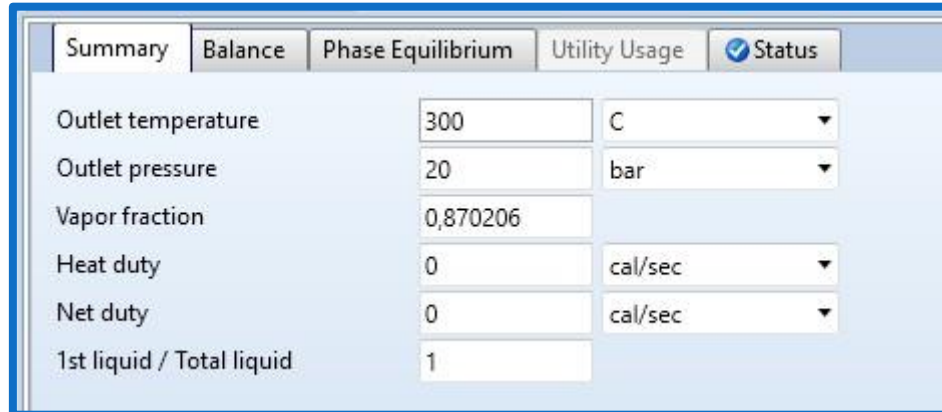


Flash specifications	
Flash Type	Temperature Pressure
Temperature	300 C
Pressure	20 bar
Duty	cal/sec
Vapor fraction	

Valid phases

Vapor-Liquid

**Figura B.15** Temperatura y presión del tanque flash.



Status	
Outlet temperature	300 C
Outlet pressure	20 bar
Vapor fraction	0,870206
Heat duty	0 cal/sec
Net duty	0 cal/sec
1st liquid / Total liquid	1

**Figura B.16** Estatus de trabajo del tanque flash.

## Tanques

En la siguiente tabla se encuentran los criterios de selección de los tanques de almacenamiento.

**Tabla B.1** Especificaciones tanques de almacenamiento

	Tipo de receptáculo						
	Almacenamiento a presión atmosférica						
	Techo fijo (cónico)	Techo flotante	Retenedor de gas	Embudo	Tanque cilíndrico	Tanque esférico	Tanque de día
<b>Tamaño máximo típico</b>							
Volumen, v (m <sup>3</sup> )	100000	100 000	200 000	4 000	1600	15000	1600
Altura o Longitud, L (M)	15	15	30	50	20	30	20
Diámetro o anchura, D (m)	90	90	30	10	10	30	10
Relación longitud-diámetro	<2	<2	1-2	2-5	2-5	1	3-5
<b>Medio almacenado</b>							
Sólido				x			
Líquido	x	x			x	x	x
Gas			x		x	x	x
<b>Orientación</b>							
Eje vertical	x	x	x	x	x		x
Eje horizontal					x		x
<b>Modificaciones usadas frecuentemente</b>							
Enterramiento					x	x	x
Servicio criogénico					x	x	
Aislamiento					x	x	x
<b>Mecanismos de Descarga</b>							
Bomba, transportador de sólidos o soplador	x	x		x			x
Presión intrínseca			x		x	x	x
Gravedad				x			
Tiempo de residencia o almacenamiento	30 días	30 días	30 días	8 h	30 días	30 días	8 h
Presión máxima (barg)	0.2	0.2	0.2	--	17	14	--
Intervalo de temperatura (°C)	-20 a 40	-20 a 40	-20 a 40	-20 a 40	--	--	
<b>Materiales más comunes de construcción</b>							
Acero al carbón	x	x	x	x	x	x	x

## Apéndice C. Costos de diseño del equipo.

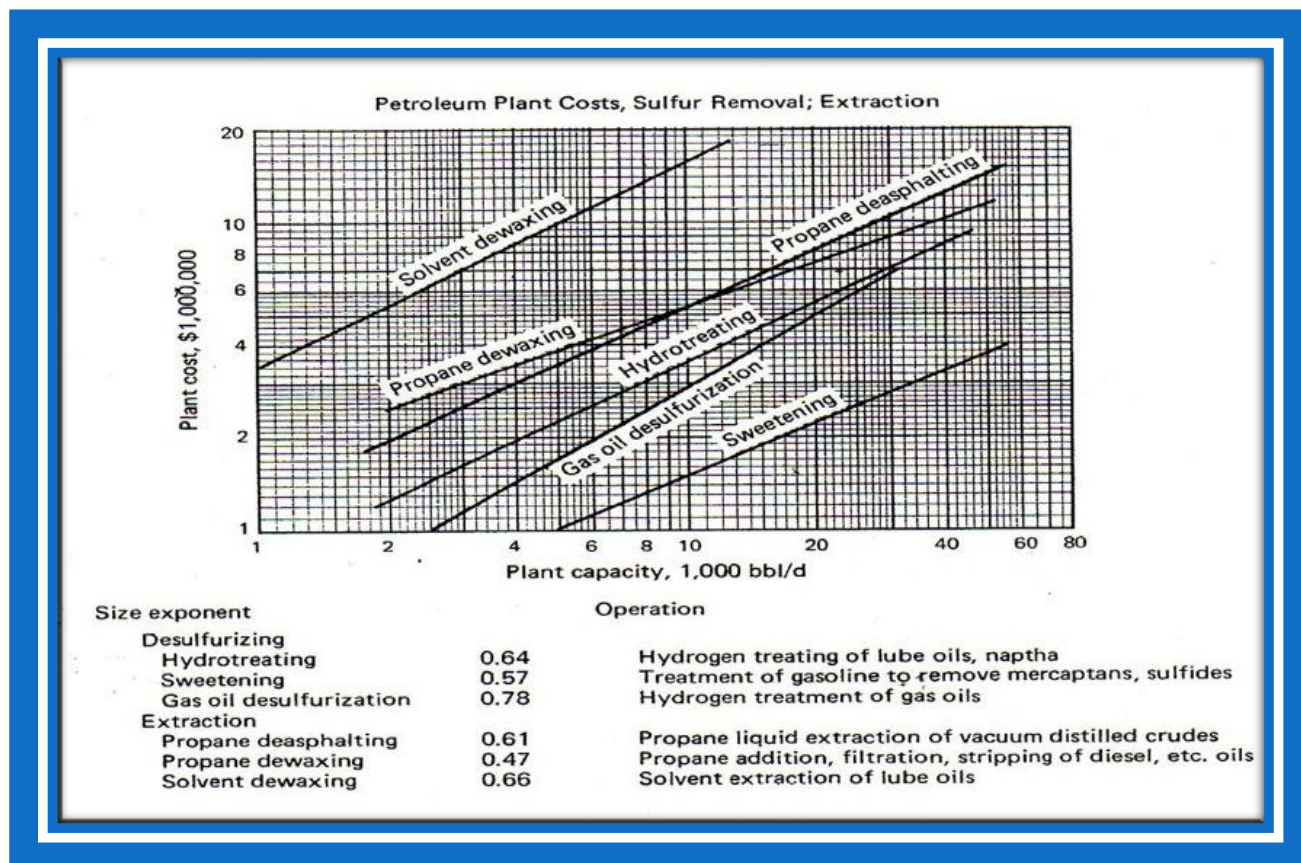
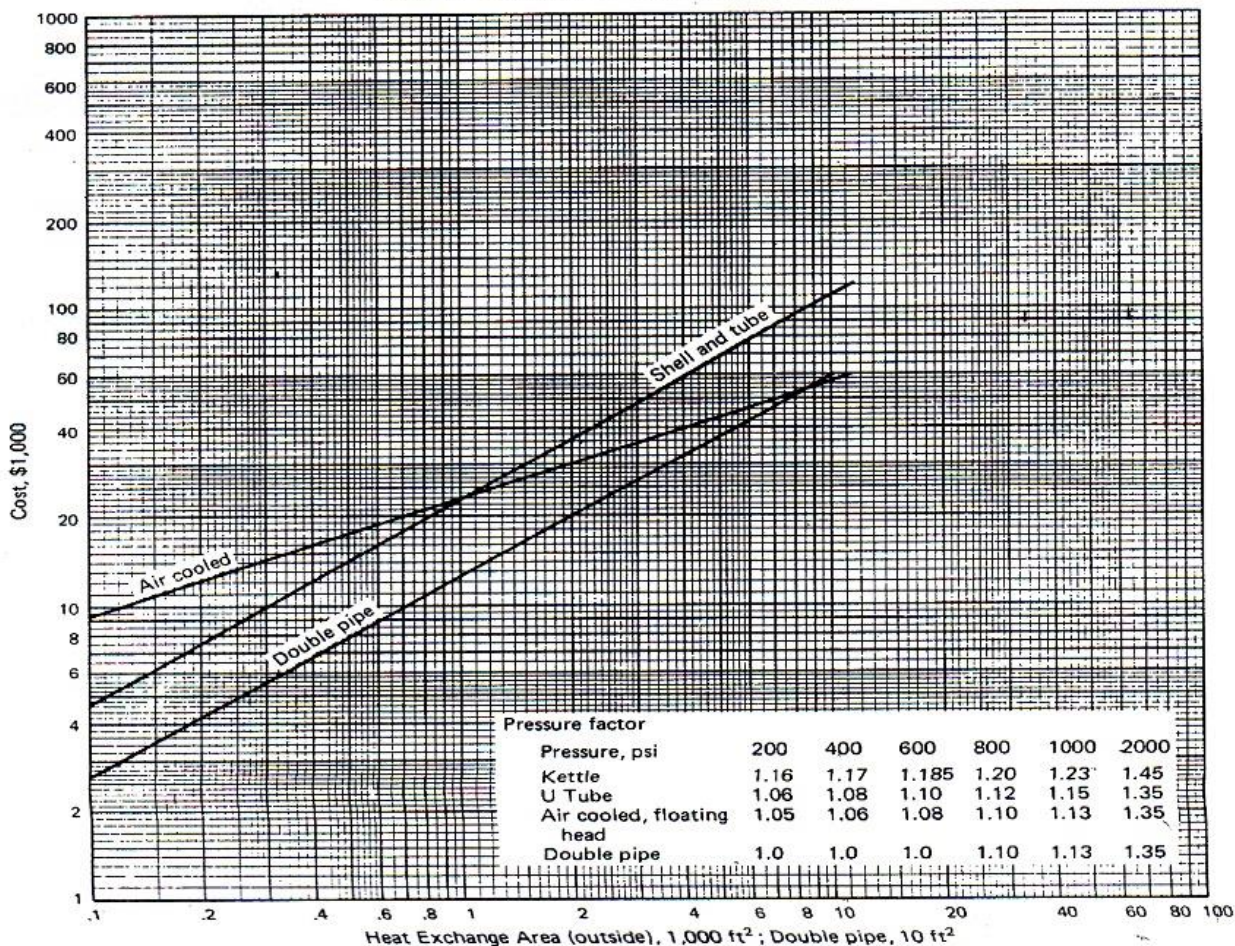


Figura C.1 Costo de una planta de hidrodesulfuración.

Heat Exchangers; Shell and Tube, Double Pipe, Air Cooled  
Mild steel construction; Shell and tube floating head  
150 psig pressure, 3/4 X 1 in. square pitch, 16 ft tubes



Size exponent	
Shell & tube	0.68
Double pipe	0.68
Air cooled	0.39
Installation factor	
1.23-2.10, avg. 1.61	
Module factor	
Shell & tube	3.2
Double pipe	1.8
Air cooled	2.2

Other factors: Exchanger type	
Shell & tube to:	
Kettle reboiler	2.35
U-tube	1.85
Fixed tube sheet	1.79

Shell & tube material factor			
$a + (a/100)^b$			
Shell	Tube	a	b
CS	SS	1.75	0.13
SS	SS	2.70	0.07
CS	monel	2.1	0.13
monel	monel	3.3	0.08
CS	Ti	5.2	0.16
Ti	Ti	9.6	0.06
CS	moly	1.40	0.05
moly	moly	1.67	0.16
CS	Admiralty	1.08	0.05

Figura C.2 Intercambiador de calor de coraza

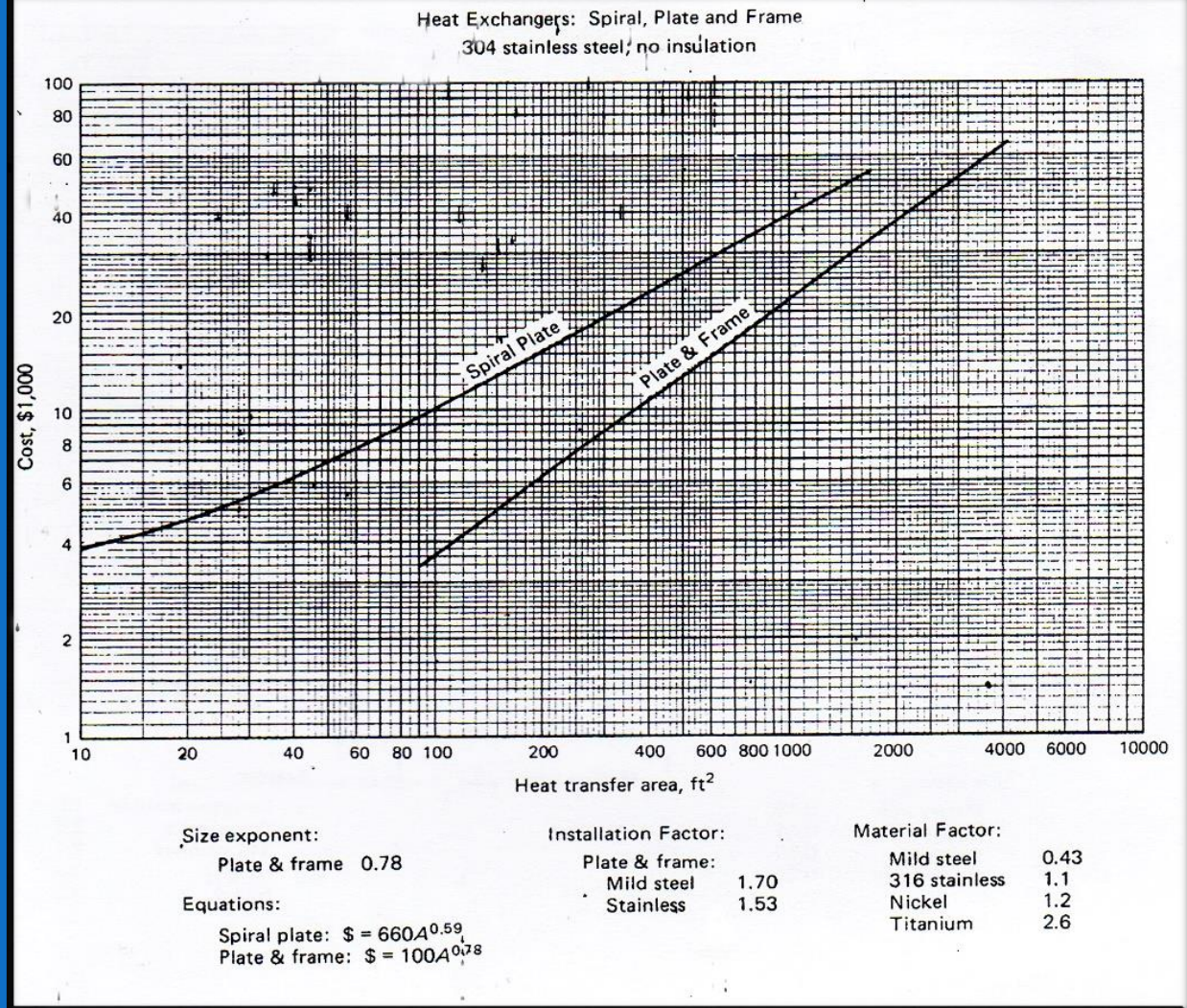
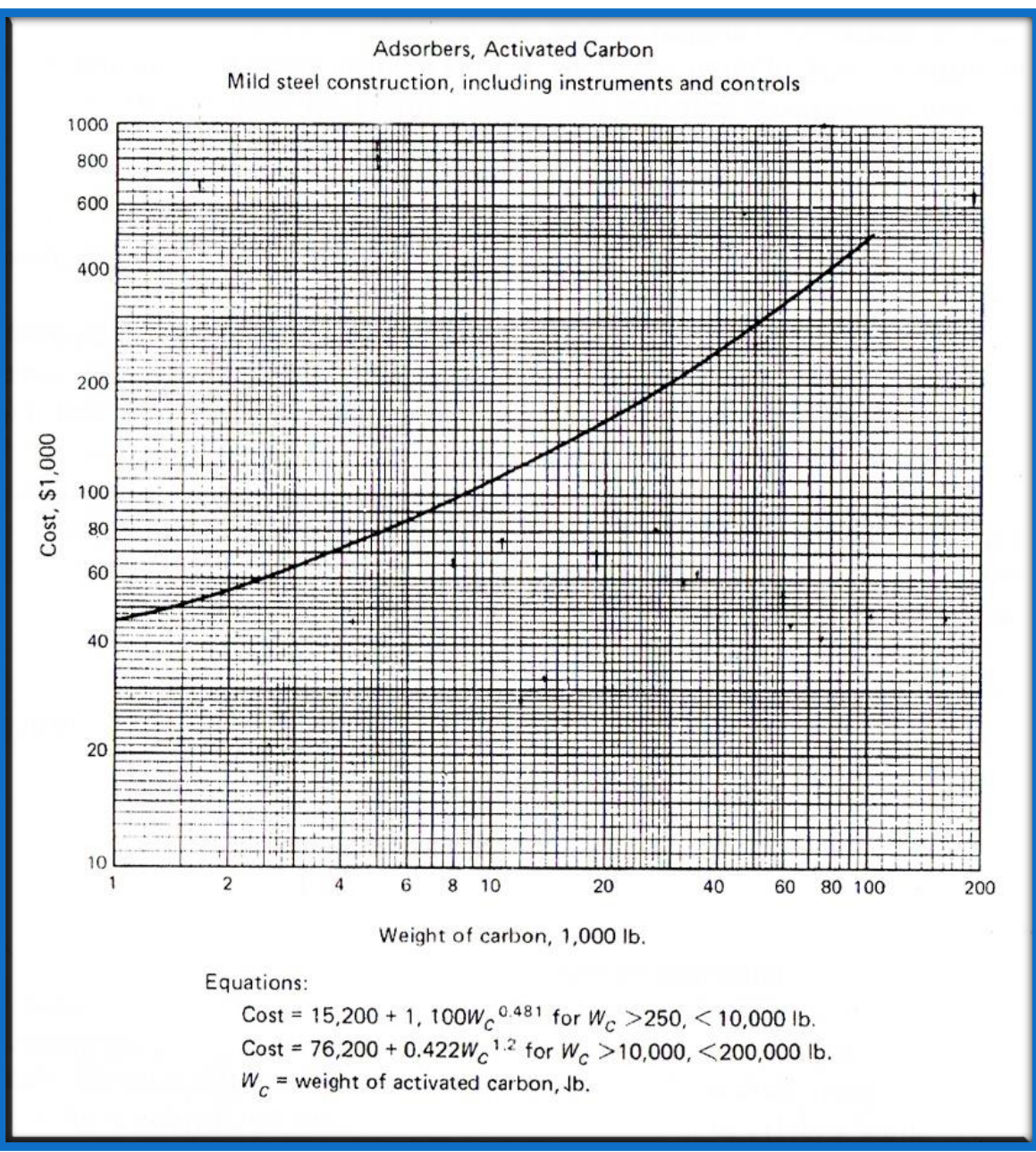


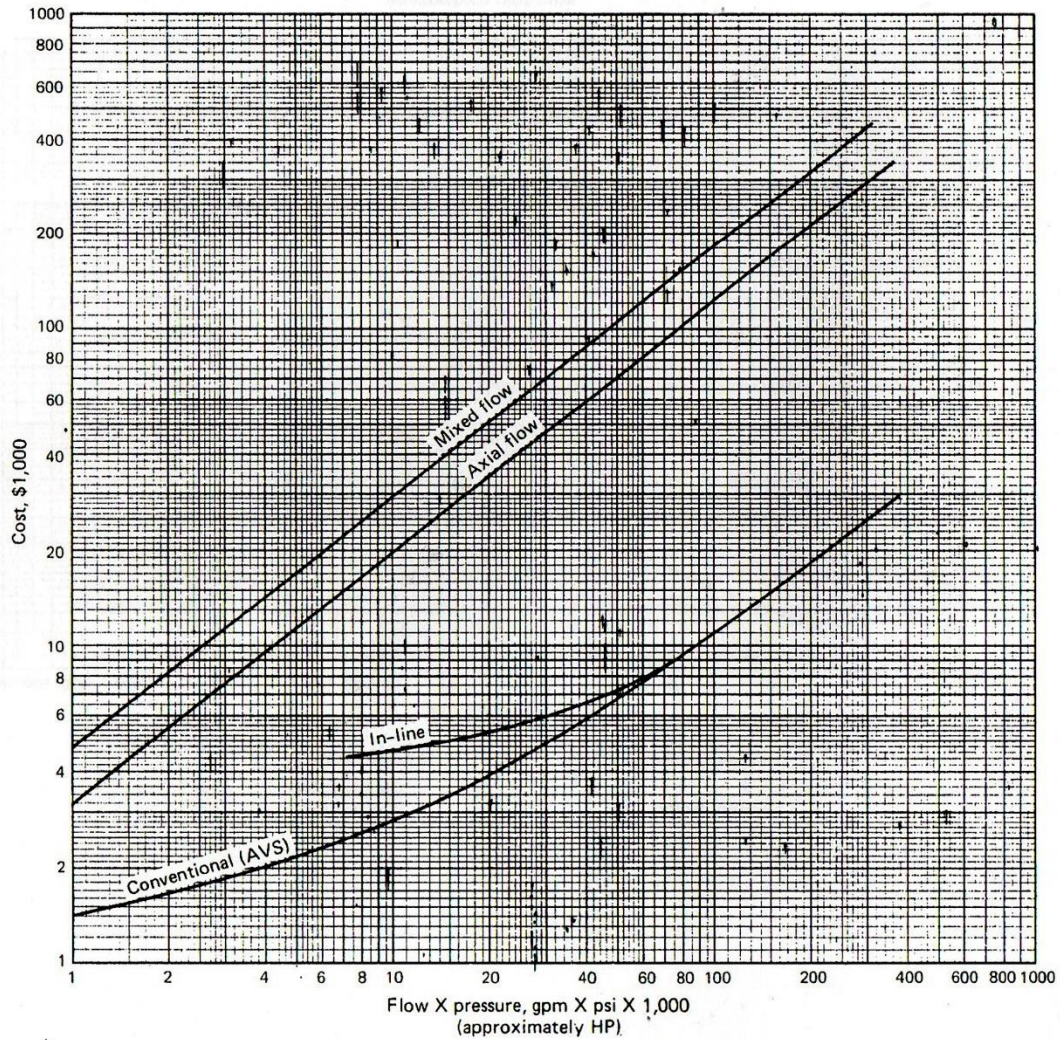
Figura C.3 intercambiador de calor espiral , platos y marcos



**Figura C.4** Columna de absorción.



Pumps, Centrifugal  
Cast iron, horizontal, included motor, coupling, base



Factors:

	Conventional	In-line	Axial Flow	Mixed Flow
Size exponent			0.79	0.79
Installation	1.30	1.27	1.58	1.32
Module factor	1.5	1.75	2.05	1.70
Cast steel	1.4	1.3		
316 stainless	2.0	1.6		
Copper alloy	1.3			
Nickel alloy	3.6			
Titanium	5.7			

Pressure factor:

	to 150 psi	150-500 psi	500-1000 psi
In-line	1.00	1.48	1.92
Conventional	1.0	1.62	2.12

Factors:

Conventional: APS/AVS = 1.6  
 In-line: vertical/horizontal = 0.89  
 Mixed, axial flow: vertical/horizontal = 1.12

Figura C.5 Bomba centrifuga.

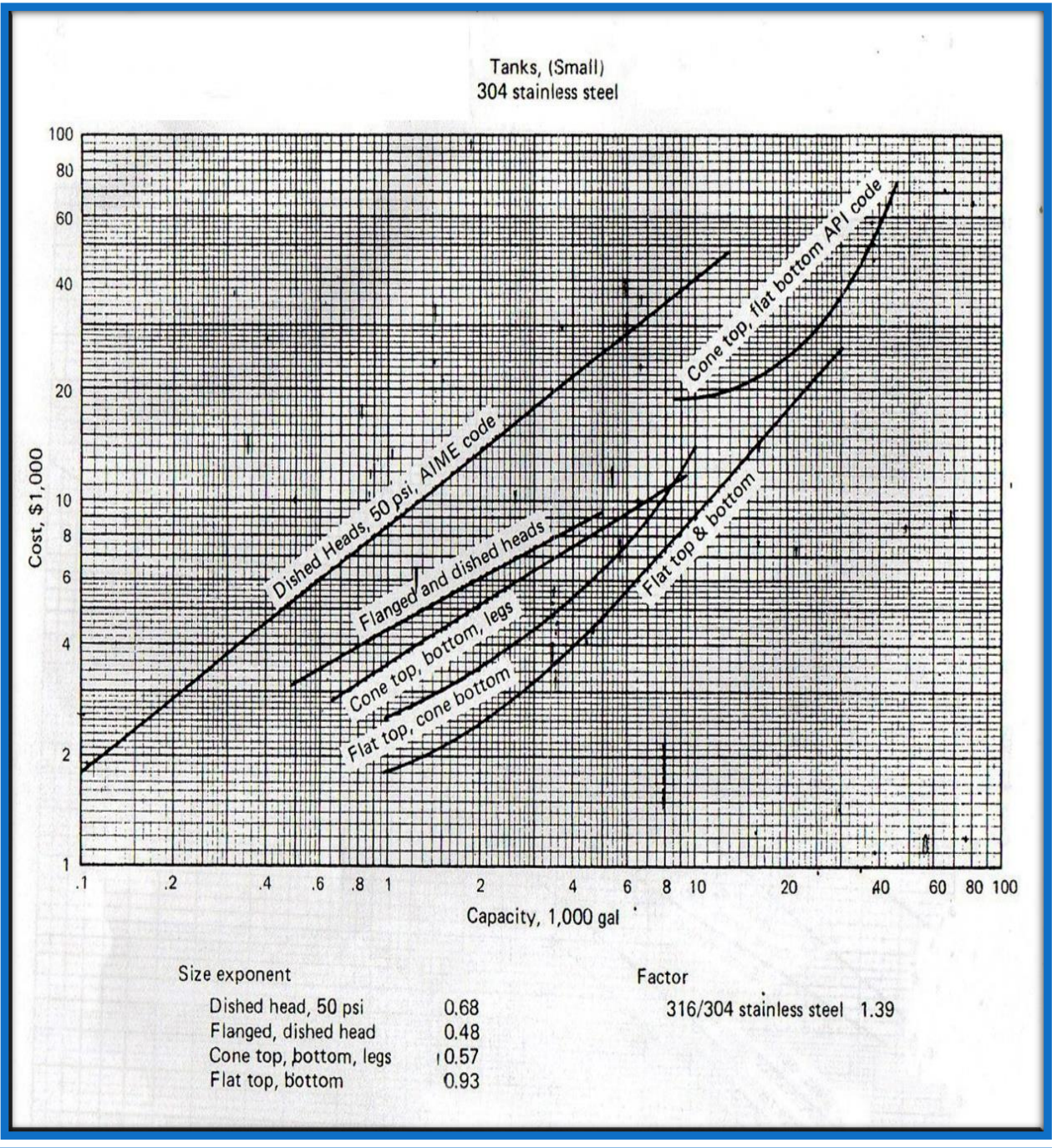


Figura C.6 Tanques de almacenamiento.

## Apéndice D. Datos experimentales

Datos experimentales de HDS para catalizador  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

**Tabla D.1** Concentraciones a 287°C.

t (h)	46-DMDBT (gmol/L)	DMDP (gmol/L)	MCHT (gmol/L)	DMDCH (gmol/L)
0,0	0,02358	0,00000	0,00000	0,00000
0,5	0,02226	0,00028	0,00097	0,00008
1,0	0,02084	0,00050	0,00205	0,00020
1,5	0,01951	0,00066	0,00305	0,00036
2,0	0,01822	0,00079	0,00400	0,00057
2,5	0,01698	0,00089	0,00487	0,00084
3,0	0,01576	0,00098	0,00574	0,00111
3,5	0,01465	0,00103	0,00648	0,00143
4,0	0,01361	0,00106	0,00709	0,00182

**Tabla D.2** Concentración a 325°C.

t (h)	46-DMDBT (gmol/L)	DMDP (gmol/L)	MCHT (gmol/L)	DMDCH (gmol/L)
0,0	0,02358	0,00000	0,00000	0,00000
0,5	0,02125	0,00051	0,00167	0,00015
1,0	0,01903	0,00081	0,00330	0,00045
1,5	0,01691	0,00106	0,00487	0,00075
2,0	0,01488	0,00128	0,00632	0,00110
2,5	0,01294	0,00144	0,00774	0,00146
3,0	0,01107	0,00157	0,00911	0,00183
3,5	0,00925	0,00168	0,01033	0,00233
4,0	0,00744	0,00179	0,01129	0,00306

Datos experimentales para el Catalizador  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

**Tabla D.3** Concentración a 287°C

<b>t (h)</b>	<b>46-DMDBT (gmol/L)</b>	<b>DMDP (gmol/L)</b>	<b>MCHT (gmol/L)</b>	<b>DMDCH (gmol/L)</b>
0,0	0,02358	0,00000	0,00000	0,00000
0,5	0,02206	0,00020	0,00118	0,00014
1,0	0,02055	0,00038	0,00238	0,00028
1,5	0,01909	0,00052	0,00348	0,00050
2,0	0,01768	0,00064	0,00452	0,00075
2,5	0,01631	0,00074	0,00548	0,00106
3,0	0,01497	0,00084	0,00635	0,00142
3,5	0,01362	0,00090	0,00726	0,00180
4,0	0,01238	0,00094	0,00807	0,00220

**Tabla D.4** Concentración a 325°C

<b>t (h)</b>	<b>46-DMDBT (gmol/L)</b>	<b>DMDP (gmol/L)</b>	<b>MCHT (gmol/L)</b>	<b>DMDCH (gmol/L)</b>
0,0	0,02358	0,00000	0,00000	0,00000
0,5	0,02089	0,00031	0,00212	0,00026
1,0	0,01833	0,00056	0,00411	0,00058
1,5	0,01588	0,00081	0,00599	0,00090
2,0	0,01353	0,00100	0,00771	0,00134
2,5	0,01126	0,00115	0,00937	0,00180
3,0	0,00905	0,00129	0,01086	0,00238
3,5	0,00689	0,00142	0,01225	0,00302
4,0	0,00476	0,00150	0,01342	0,00390