

**Universidad Autónoma Metropolitana**

*Ciencias Básicas e Ingeniería*



**Casa abierta al tiempo**

*Unidad Iztapalapa*

**APLICACION DEL CONCEPTO DE  
DESTILACIÓN – REACTOR LATERAL (DRL) EN  
LA HIDRODESULFURACION DE DIESEL**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIAS  
(INGENIERIA QUIMICA)

Presenta

**I. Q. Francisca Plaza Rosas**

Bajo la asesoría de:

**Dr. Tomás Viveros García**

**Dr. Eduardo S. Pérez Cisneros**

*Posgrado en Ingeniería Química*

**Noviembre 2008**

APPLICATION OF THE THEORY OF  
DEFORMATION-SENSITIVE MATERIALS  
TO THE DESIGN OF METALS

By [Faint Name]

[Faint Text]

[Faint Text]

[Faint Text]

230

**Universidad Autónoma Metropolitana**  
*Ciencias Básicas e Ingeniería*



**Casa abierta al tiempo**  
*Unidad Iztapalapa*

---

**APLICACION DEL CONCEPTO DE  
DESTILACIÓN - REACTOR LATERAL (DRL) EN  
LA HIDRODESULFURACION DE DIESEL**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN  
CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

Presenta

**I.Q. Francisca Plaza Rosas**

Bajo la asesoría de:

*Dr. Tomás Viveros García*  
*Dr. Eduardo S. Pérez Cisneros*

Jurado Evaluador de la tesis:

*Dr. Arturo Jiménez Gutiérrez (Presidente)*  
*Dr. Eduardo Salvador Pérez Cisneros (Secretario)*  
*Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández (Vocal)*  
*Dr. José Antonio de los Reyes Heredia (Vocal)*

Noviembre 2008

DECLARATION OF INTEREST

I, the undersigned, do hereby declare that I have no financial interest in the subject matter of this report.

Signed: \_\_\_\_\_

Title: \_\_\_\_\_

Organization: \_\_\_\_\_

Date: \_\_\_\_\_

City: \_\_\_\_\_

State: \_\_\_\_\_

Country: \_\_\_\_\_

Signature: \_\_\_\_\_

Name: \_\_\_\_\_

Address: \_\_\_\_\_

City: \_\_\_\_\_

State: \_\_\_\_\_

Country: \_\_\_\_\_

---

## Agradecimientos

El presente trabajo representa la culminación de una etapa más en mi vida, y quiero agradecer a las personas más importantes. Primero a quienes me regalaron la oportunidad de existir y que me han enseñado a ser fuerte, que a pesar de las circunstancias han sabido mostrarme el camino al éxito y a la felicidad... a ustedes que son mi mayor tesoro Faby y Gabriel: mis padres.

A mis abuelos, Mary y Francisco quienes con su apoyo y confianza contribuyeron en gran medida a ver finalizada una más de mis metas.

A ti Luis Mario por los momentos difíciles y gratos que nos han enseñado a querernos cada día más.

A esas mujeres excepcionales que han estado a mi lado durante estos últimos años, Ary, Jaz, Nat, Nes, Rose, Vick y Sarita, mil gracias por su apoyo y por brindarme su amistad, las quiero.

A Hugo Pérez por su apoyo incondicional, por disfrutar conmigo de esta etapa y por todo lo que hemos aprendido juntos.

A mis amigos y compañeros del laboratorio, Ignacio Contreras y Gustavo Pérez por su apoyo y sus enseñanzas.

A mis amigos que desde la licenciatura y todavía siguen apoyándome.

Y muy especialmente a mis asesores el Dr. Tomás Viveros García y el Dr. Eduardo Pérez Cisneros por brindarme toda su confianza y paciencia. Por su gran calidad humana y además por su enorme calidad científica, *gracias*.

Al Consejo Nacional de ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada.

A todos mis amigos y familiares.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

IN THE DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
BY [Name] [Degree]

Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of [Degree]

CHICAGO, ILLINOIS  
[Date]

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

PHYSICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

---

## Resumen

En el presente trabajo se realiza la simulación del proceso de Destilación-Reactor Lateral (DRL), denominado The Distillation Side Reactor Concept (DSRC, por sus siglas en inglés) como una propuesta para su aplicación en el proceso de hidrodesulfuración (HDS) como una etapa complementaria al proceso convencional para obtener una reducción significativa en la cantidad de azufre en el diesel.

Se llevó a cabo la simulación de una columna de destilación a partir de un diseño conceptual obtenido previamente por Viveros García et al., (2005) de una columna de destilación reactiva, y la simulación de un reactor de hidrodesulfuración. Para cada proceso se realizaron numerosas simulaciones para analizar el efecto de la variación de algunos parámetros de operación, mediante la obtención de resultados gráficos donde se observa el comportamiento y distribución de los componentes en la columna de destilación y en los reactores de HDS.

Finalmente se llevó a cabo la integración de los procesos, es decir, la columna de destilación y el reactor de HDS. Se proponen diferentes configuraciones de integración del proceso DRL que se analizaron y se determinó la mejor secuencia de los procesos en términos de energía, considerando la máxima eliminación de azufre.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This ensures transparency and allows for easy verification of the data.

Furthermore, it is noted that regular audits are essential to identify any discrepancies or errors in the accounting system. By conducting these audits frequently, potential issues can be resolved before they become significant problems.

The document also highlights the need for clear communication between all parties involved in the financial process. This includes providing timely updates to stakeholders and ensuring that everyone has access to the necessary information.

In conclusion, the document stresses that a strong foundation of accurate record-keeping and regular audits is crucial for the long-term success and stability of any organization. It encourages a proactive approach to financial management to prevent any future complications.

---

## Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Hidrodesulfuración	2
1.1.1 Ruta de reacción de DBT	2
1.1.2 Ruta de reacción de 4-MDBT	4
1.1.3 Ruta de reacción de 4,6DMDET	5
1.1.4 Proceso convencional de FDS	6
1.2 Estado del arte	7
1.2.1 Concepto Destilación - Reactor Lateral (DRL)	13
1.3 Objetivos	17
1.4 Resumen del trabajo	18
<b>2. Sistema Reactivo</b>	<b>20</b>
2.1 El diesel	20
2.2 Mezclas modelo	22
2.3 Cinéticas de reacción	24
2.3.1 Cinética de reacción de tifenio	24
2.3.2 Cinética de reacción de benzotiofeno	25
2.3.3 Cinética de reacción de dibenzotiofeno	25
2.3.4 Cinética de reacción de dbenzotiofeno (Broderick y Gates,1981)	27
2.3.5 Cinética de reacción de 4-metildibenzotiofeno	28
2.3.6 Cinética de reacción de 4,6- dimetildibenzotiofeno	29
<b>3. Cálculo de propiedades termodinámicas y definición de las constantes de equilibrio y cinéticas de reacción.</b>	<b>31</b>
3.1 Estimación de propiedades Termodinámicas	32
3.1.1 Estimación de parámetros y definición de especies puras en el simulador Aspen Plus.	35
3.2 Ecuación de estado de Peng-Robinson	39
3.3 Equilibrio de fases	41
3.3.1 Equilibrio Líquido-Vapor	41
3.4 Definición de la Cinética de Reacción en el simulador Aspen Plus.	44
<b>4. Concepto de Destilación-Reactor Lateral</b>	<b>51</b>

<b>5. Análisis de Resultados: Caso A, Diesel</b>	<b>58</b>
5.1 Diagramas de equilibrio líquido-vapor, hexadecano/4,6-DMDBT	58
5.2 Resultados columna de destilación	64
5.2.1 Efecto de la presión de operación de la columna de destilación	69
5.2.2 Efecto de la variación de la etapas totales en la columna de destilación	71
5.2.3 Efecto de la variación de la temperatura de alimentación	73
5.2.4 Efecto de la variación de la etapa de alimentación	76
5.2.5 Efecto de la variación de las Salidas Laterales	78
5.2.6 Efecto de la variación de la Salida Lateral 1 (S1)	79
5.2.7 Efecto de la variación de la Salida Lateral 2 (S2)	81
5.2.8 Efecto de la variación de reflujo	84
5.2.9 Discusión de los resultados de la simulación de la columna de destilación con diesel.	86
5.3 Resultados Reactor de hidrodesulfuración.	87
5.3.1 Resultados reactor 1 (HDS de tiofeno y benzotiofeno)	88
5.3.2 Resultados reactor 2 (HDS de DBT y 4,6 DMDBT)	91
5.3.3 Comparación Cinéticas de reacción	95
5.3.4 Discusión de los resultados de los reactores de HDS	96
5.4 Destilación Reactor Lateral	97
5.4.1 Conversión de azufrados para cada proceso.	101
5.5 Comparación Destilación Reactiva vs Destilación Reactor Lateral	108
<b>6. Conclusiones</b>	<b>112</b>
<b>7. Referencias</b>	<b>115</b>
<b>8. Apéndice A</b>	<b>119</b>
<b>9. Apéndice B</b>	<b>124</b>
B.1 Resultados columna de destilación sin salidas laterales.	124
B.2 Resultados columna de destilación con una salida lateral.	132
<b>10. Apéndice C</b>	<b>144</b>
<b>11. Apéndice D: Caso B, Gasóleo</b>	<b>147</b>
<b>12. Apéndice E. Eficiencia Termodinámica</b>	<b>171</b>

## CAPITULO 1

### 1. Introducción

El hidrotratamiento (HDT) es una de las operaciones más importantes a gran escala dentro de una refinería. El proceso de hidrotratamiento se utiliza principalmente para la eliminación de compuestos no deseables (contaminantes) en las fracciones del petróleo, que contienen nitrógeno y azufre. Este proceso engloba las siguientes reacciones químicas: hidrogenación, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación e hidrodesoxigenación, que remueven aromáticos, azufre, nitrógeno y oxígeno del crudo respectivamente, para producir productos petrolíferos limpios. El proceso de hidrodesulfuración (HDS) está destinado a eliminar el azufre, considerado como impureza altamente contaminante en el petróleo, específicamente se encuentra presente en algunas moléculas del combustible. Este proceso ha sido por mucho tiempo el más importante dentro de los procesos de HDT. En paralelo se han llevado a cabo diversos trabajos para estudiar y determinar todos los aspectos involucrados en el proceso para su mejoramiento. La conversión de compuestos con alto contenido de azufre a hidrocarburos y  $H_2S$  son parte fundamental en la reacción (Speight J. G., 1991).

La hidrodesulfuración es un proceso exotérmico e irreversible a las condiciones de operación utilizadas en la industria, presión de 55 a 170 atm y un dominio de temperatura de 340 a 425 °C, en función del corte de petróleo a procesar. Los reactores utilizados comúnmente durante este proceso son el de lecho fijo para compuestos ligeros y de lecho móvil para cargas más pesadas. Los catalizadores utilizados están hechos a base de molibdeno, que es el elemento de mayor actividad, promovidos principalmente por níquel ó cobalto, soportados en alúmina, (Kabe T. et al., 1999).

De manera particular el diesel producido en México a través del proceso de HDS contiene aproximadamente entre 250 y 500 ppm de azufre, dependiendo de la alimentación de crudo. Actualmente las normas ambientales estableces que este contenido debe disminuir. En México se estableció en 2005 que el contenido máximo

de azufre debe ser menor a 15 ppm (Nom-086SEMARNAT-SCFI-2005), la Unión Europea estableció también en el 2005 que el contenido máximo de azufre en el diesel debía ser de 50 ppm mientras que la Agencia de Protección al Ambiente en Estados Unidos señala que debe disminuirse en un 97%, es decir, de 500 ppm a 15 ppm, a partir del 2007.

En la siguiente sección se aborda de manera general los mecanismos de reacción de las reacciones de hidrodesulfuración para las moléculas azufradas más representativas del diesel.

### **1.1 Hidrodesulfuración (HDS)**

La reacción de hidrodesulfuración generalmente procede a través de dos rutas de reacción: una es la hidrogenólisis o desulfuración directa, la cual consiste en el rompimiento del enlace C-S eliminando directamente el átomo de azufre, y la otra denominada ruta de hidrogenación, que consiste en la desulfuración después de la hidrogenación de los compuestos no saturados existentes y los que se forman.

Los compuestos tiofénicos son los compuestos de azufre en el diesel menos reactivos; dentro de las moléculas más representativas está el dibenzotiofeno (DBT), el cual ha sido utilizado como molécula modelo para describir el mecanismo de reacción de la hidrodesulfuración.

#### **1.1.1 Ruta de reacción del dibenzotiofeno (DBT)**

Prins y Egorova (2004), proponen un mecanismo para la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT), Figura 1.1. Llevan a cabo la reacción con catalizadores de NiMo, CoMo y Mo, soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a una temperatura de 340°C y presión de 4.8 MPa. Para los catalizadores de NiMo y CoMo, la reacción ocurre a través de las rutas 1, 2, 3 y 4, el compuesto intermediario tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) se forma con ambos catalizadores, mientras que el hexahidrodibenzotiofeno (HHDDBT) sólo se observa con catalizadores de CoMo. Para el catalizador de Mo, se lleva a cabo a través de las rutas 1, 2, 3, 4, 5 y 6. La hidrogenación de bifenil (BF) a ciclohexilbenceno (CHB), reacción 7, ocurre con los catalizadores de NiMo y Mo solamente.

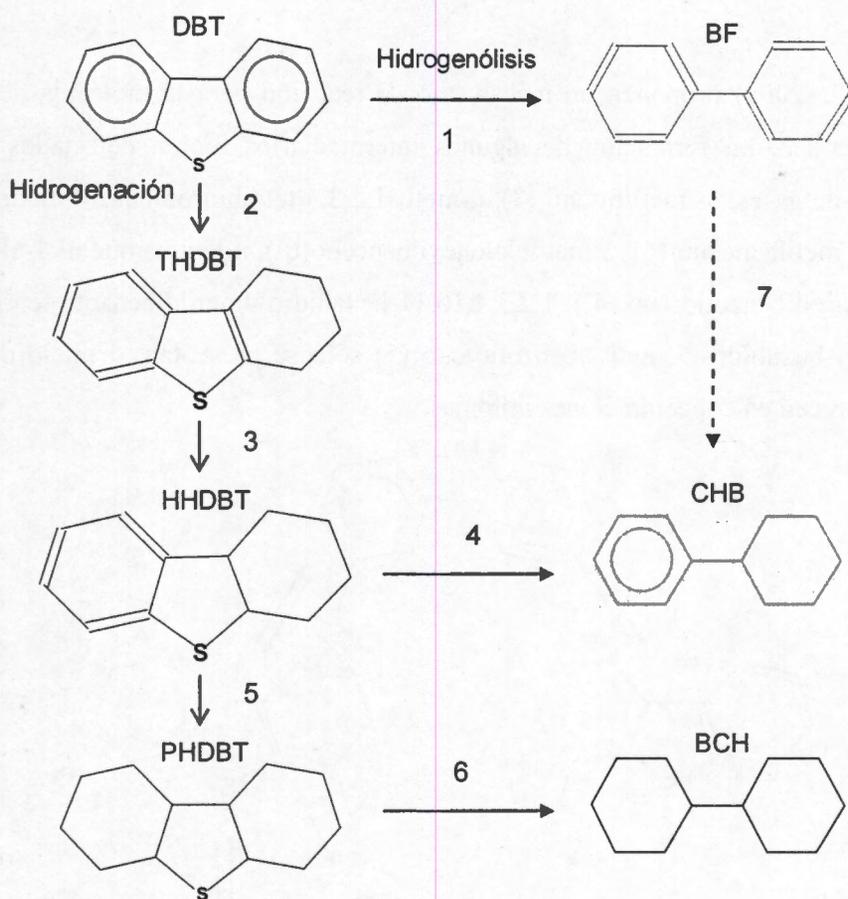


Figura 1.1 Ruta de reacción para la HDS de DBT (Prins y Egorova, 2004).

Además del DBT, el 4-metildibenzotiofeno y el 4,6-dimetildibenzotiofeno también son moléculas que se han estudiado debido a que complican la hidrodesulfuración. Por ello también se presentan los mecanismos reportados en la literatura de estas moléculas.

La complejidad de estas moléculas radica en la presencia de sustituyentes metilo en su estructura ya que dificulta su conversión debido a un efecto estérico de estos grupos metilo, ya que su cercanía con el átomo de azufre impide la interacción del azufre con los sitios activos. Sin embargo este efecto inhibitorio no ha sido completamente comprendido, algunos investigadores atribuyen este efecto a la baja adsorción del 4 y 4,6 DMDBT en la superficie del catalizador.

### 1.1.2 Ruta de reacción del 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT)

Vrinat et al.,(2003) proponen un mecanismo de reacción para la molécula del 4-MDBT, Figura 1.2. La formación de algunos intermediarios fueron detectados por cromatografía de gases, 3- metilbifenil (3), 6-metil-1,2,3,4 tetrahidrodibenzotiofeno(4), 1-ciclohexil-3 metilbenceno (6), 3 metilciclohexilbenceno(6'), mientras que el 4-metil-1,2,3,4 tetrahidrodibenzotiofeno (4'), 1,2,3,4,10,11 hexahidro-4metildibenzotiofeno(5') y 1,2,3,4,10,11-hexahidro-6 metildibenzotiofeno (5) sólo se presentan al inicio de la reacción y aparecen en concentraciones mínimas.

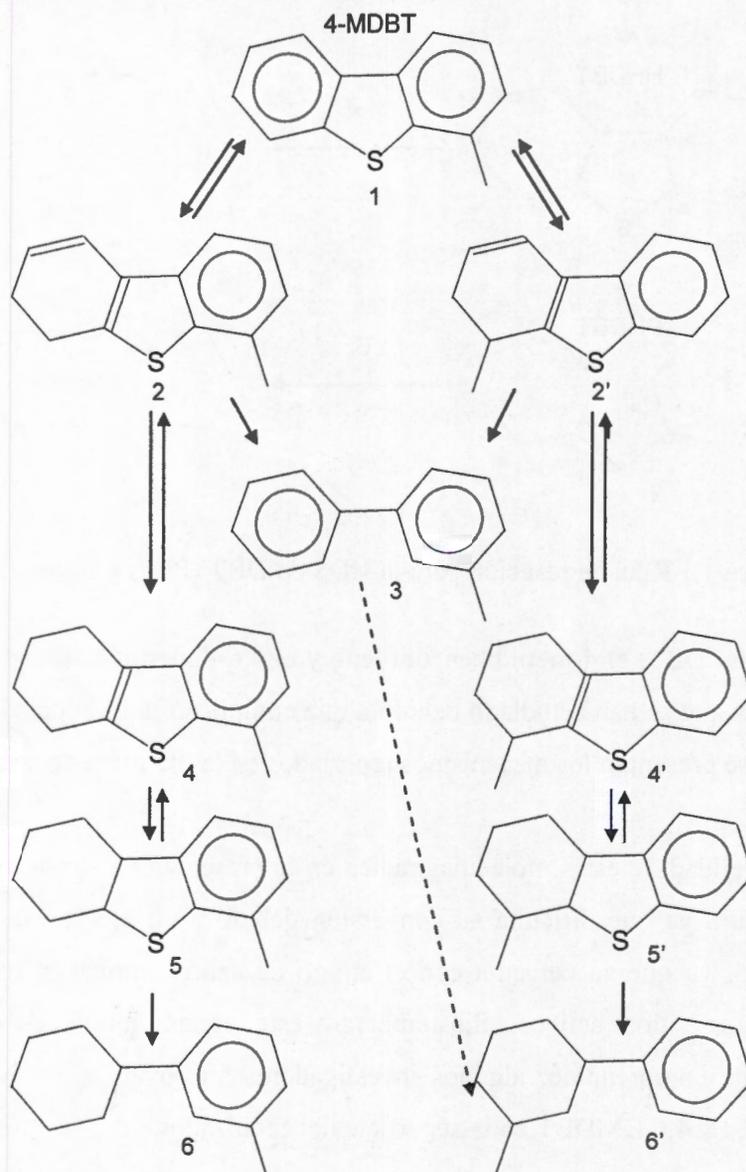


Figura 1.2 Ruta de reacción para la HDS 4-MDBT, (Vrinat et al. 1999).

Los compuestos dihidro 6-metildibenzotiofeno (2) y dihidro 4-metildibenzotiofeno (2'), son compuestos inestables y su formación no es detectable por cromatografía, sin embargo señalan que pueden existir bajo algunas consideraciones. La reacción se llevó a cabo a 300°C de temperatura y presión de 5MPa, con un catalizador de NiMo.

### 1.1.3 Ruta de reacción del 4,6-dimetildibenzotiofeno

En la Figura 1.3 se representa la distribución de los productos para la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT (Prins et al., 2006). Los productos finales que se obtienen por hidrogenación son las moléculas de 3,3 dimetilciclohexilbenceno y 3,3 dimetilbicyclohexil, mientras que por la ruta de desulfuración directa se obtiene 3,3 dimetilbifenil, el rendimiento y la selectividad de estos tres compuestos incrementa continuamente en función del tiempo.

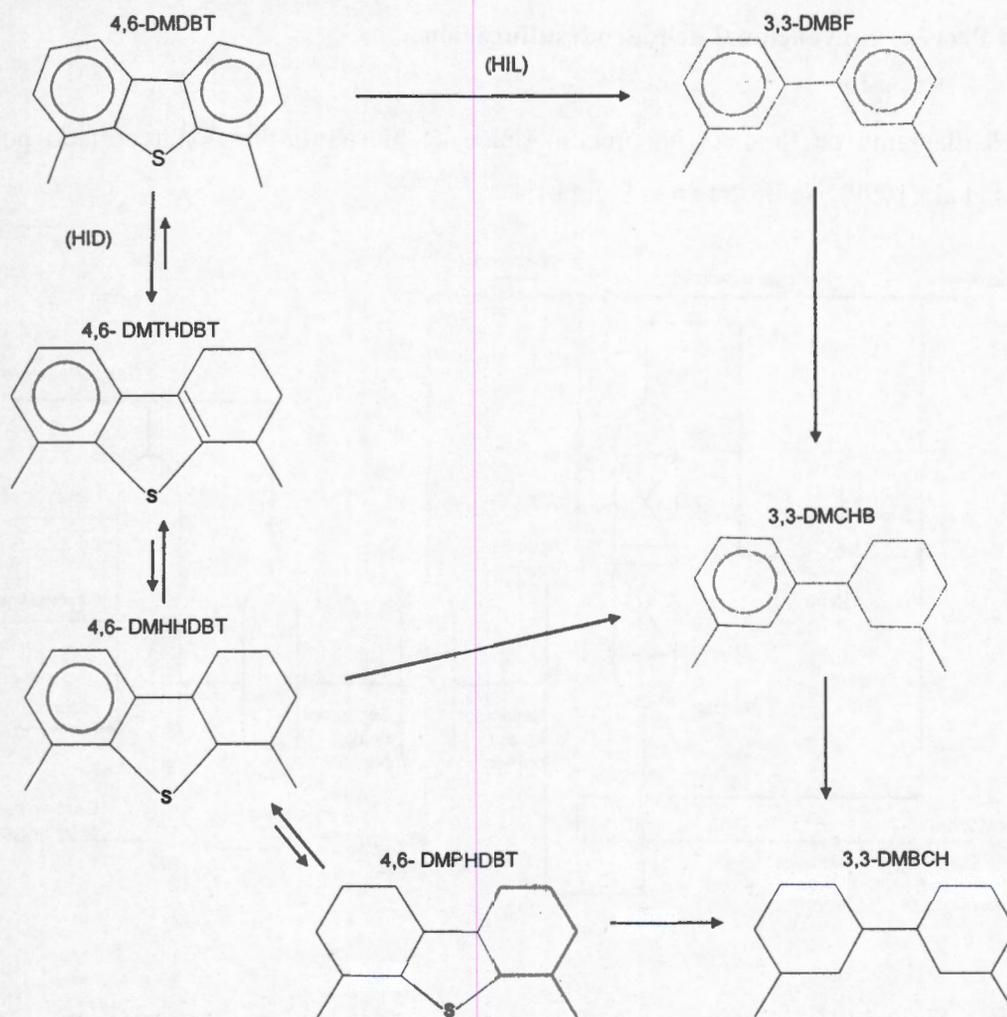


Figura 1.3 Ruta de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT (Prins et al., 2006).

La formación de los compuestos intermediarios es función del catalizador que se utiliza. En este trabajo utilizan catalizadores de NiMoS<sub>2</sub> y Pd soportados en  $\gamma$ -AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para el catalizador de Pd se detecta la presencia de los tres intermediarios 4,6dimetiltetrahidrodibenzotiofeno, 4,6 dimetilhexahidrodibenzotiofeno y 4,6 dimetilperhidrodibenzotiofeno, mientras que para el catalizador de NiMoS<sub>2</sub> sólo se forma el 4,6 DMTHDBT. Aparentemente el Pd acelera las reacciones de hidrogenación

Las reacciones de hidrodesulfuración se llevan a cabo en fase líquida en presencia de hidrógeno y catalizadores sólidos. La cinética de reacción de la HDS se aproxima a la cinética de las moléculas más refractarias tales como el tiofeno, benzotiofeno, DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT, en el capítulo 2 se reportan las cinéticas de reacción obtenidas por algunos autores para estos compuestos.

#### 1.1.4 Proceso convencional de hidrodesulfuración

El diagrama de flujo de un proceso típico de hidrodesulfuración reportado por Kabe et al. (1999), se ilustra en la Figura 1.4

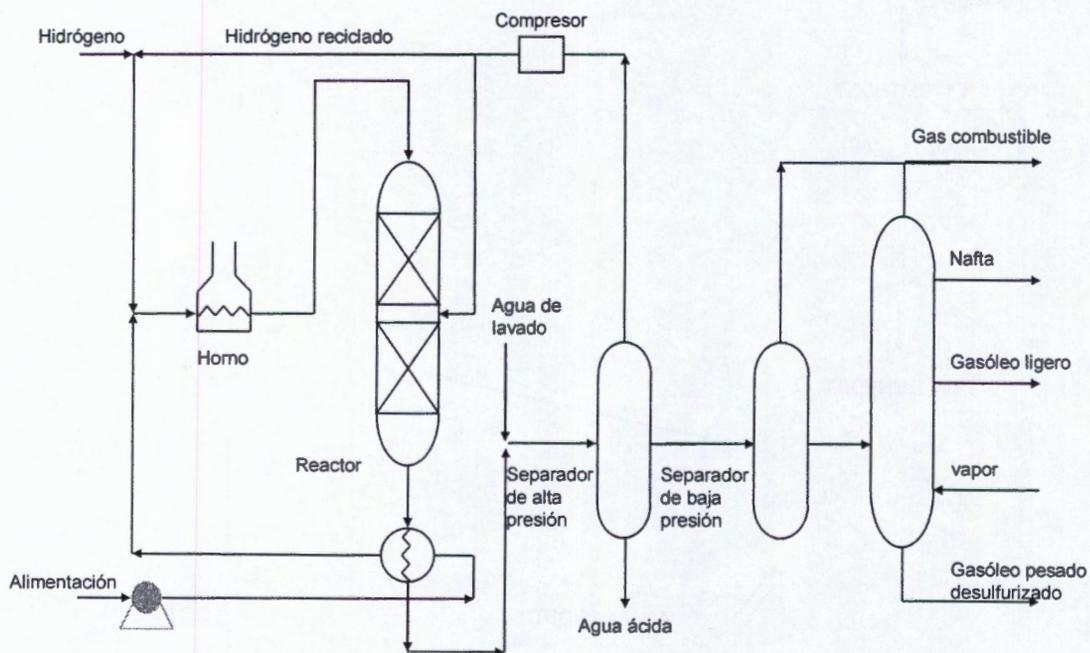


Figura 1.4 Diagrama del proceso convencional de hidrodesulfuración (Kabe T. et al., 1999)

Este consiste de un reactor catalítico de tres fases de lecho fijo, que contiene un catalizador ya sea de NiMo o CoMo, al que se alimenta una mezcla de gasóleo e hidrógeno. Esta mezcla se presuriza a la presión necesaria y se precalienta en un horno a la temperatura de reacción. Posteriormente, el efluente proveniente del reactor, que pasa a través de un intercambiador, se enfría con la mezcla de gasóleo que se alimenta al reactor. Después de enfriar los productos de la reacción se separan en líquido y gas a través de un separador de alta presión, seguido de uno de baja presión.

Finalmente el producto líquido se separa por destilación fraccionada y el gas rico en hidrógeno es usado como gas reciclado después de haber removido el H<sub>2</sub>S

## 1.2 Estado del Arte

Las normas ambientales sobre el contenido de compuestos contaminantes en los combustibles promueven retos en la investigación, por lo cual se hacen diversos estudios para el diseño de nuevos procesos y/o modificaciones en la hidrosulfuración. En este sentido se hace un resumen de algunos aspectos que se enfocan en mejorar la hidrosulfuración, entre los que destacan:

- Proceso de HDS profunda en 1 o más etapas; en donde el proceso convencional se complementa con una segunda etapa
- Modificación en la operación de los reactores de HDS; operación a contracorriente
- Modificación de las condiciones de operación; presión de operación.
- Modificación de los catalizadores empleados en el proceso convencional. (métodos de preparación, adición de precursores, aditivos, etc.)
- Procesos alternativos (Desulfuración vía extracción, adsorción reactiva, adsorción selectiva, biodesulfuración, etc.)
- Aplicación del concepto de destilación reactiva en HDS.

Song y Ma (2003) tratan la hidrosulfuración en dos etapas, la primera etapa involucra un reactor convencional de lecho escurrido mientras que la segunda implica la operación en contracorriente. Se menciona la desventaja de utilizar el reactor en

contracorriente ya que quizá no sea posible llevar esta operación a nivel industrial, donde comúnmente utilizan camas empacadas, por causa de la inundación que provocarían las velocidades del líquido, es decir, la dificultad que implica el contacto líquido vapor y la prevención de puntos calientes dentro del reactor. Sin embargo han surgido algunos conceptos novedosos que se basan en paquetes estructurados o monolitos para poder llevar a cabo la operación.

Ma et al. (1995), realizaron un análisis de gasóleo, el cual fue destilado en cinco fracciones con diferentes intervalos de temperatura de ebullición para cuantificar y comparar la reactividad de cada fracción evaluando el desempeño de los catalizadores de NiMo y CoMo en cada una. El CoMo mostró mayor actividad para las fracciones ligeras, mientras que las fracciones pesadas fueron mejor desulfurizadas con el catalizador de NiMo. De acuerdo a estos resultados concluyen que al separar el gasoleo en fracciones homogéneas con respecto a su reactividad, cada una puede ser tratada a las condiciones requeridas para su hidrosulfuración, aumentando su efectividad. Por ello realizan un experimento más para corroborar la veracidad de sus resultados, comparando el desempeño de la hidrosulfuración de gasóleo en una etapa y en dos etapas. El proceso en una etapa se refiere al proceso convencional, donde el gasóleo es tratado en una misma unidad con un único catalizador. El proceso en dos etapas consiste en lo siguiente, el gasóleo es separado en dos fracciones, una fracción ligera (con un punto de ebullición menor a 300 °C ) que es hidrosulfurizada a 360°C con un catalizador de CoMo a 39 atm de presión, durante 20 min, la fracción pesada (con un punto de ebullición mayor a 300°C) se desulfuriza con un catalizador de NiMo a las mismas condiciones de presión y temperatura, pero durante un tiempo mayor. Al comparar los resultados obtenidos, la disminución de azufre fue mayor cuando se separó el gasóleo en dos fracciones. El proceso en dos etapas resultó ser superior al proceso convencional, ya que las diferentes fracciones al tratarlas por separado fueron mejor hidrosulfuradas.

Un aspecto fundamental en el proceso de HDS es la operación del reactor. En el proceso convencional se utiliza un reactor de tres fases que opera en co-corriente; sin embargo algunos investigadores proponen la operación del reactor en contracorriente, tal es el caso del estudio realizado por van Hasselt et al. (1999), en donde se desarrolló un modelo para comparar el reactor convencional de lecho escurrido con dos tipos de

reactores de tres fases operando en semi-contracorriente y otro en contracorriente. Se encontró que la operación en contracorriente es superior, obteniendo mayor conversión.

Una de las llaves importantes para lograr la HDS profunda del diesel es el desarrollo de nuevos materiales o modificaciones a los catalizadores convencionales para mejorar la actividad catalítica y remover eficientemente el azufre en moléculas como el dibenzotiofeno, 4- metil dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, principalmente las moléculas azufradas con sustituyentes metilo. Para lograrlo es necesario incrementar la capacidad del catalizador para hidrogenar los anillos aromáticos, inducir la isomerización de los grupos metilo y promover la remoción de sustancias inhibitoras como el  $H_2S$ .

La actividad catalítica se puede aumentar usando diferentes tipos de soportes (carbon,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ -  $TiO_2$ , ASA (silica-alúmina amorfa), zeolitas, MCM-41, etc.) en los catalizadores convencionales de NiMo, CoMo y NiW. También el incremento de la carga del metal puede mejorar en algunos casos la actividad; por ejemplo, la adición de Ni a al catalizador de CoMo o Co adicionado al NiMo.

Además se sabe que la incorporación de metales nobles como Pt, Pd, Ru, etc y el uso de aditivos, por ejemplo: boro, fósforo, flúor, germanio, entre otros incrementan la selectividad y/o la actividad del catalizador. Los catalizadores de Pt y Pd, son altamente activos para cargas de gasóleo previamente hidrotratadas, reducen el contenido de azufre a 6 ppm y simultáneamente reducen en un 75% el contenido de compuestos aromáticos.

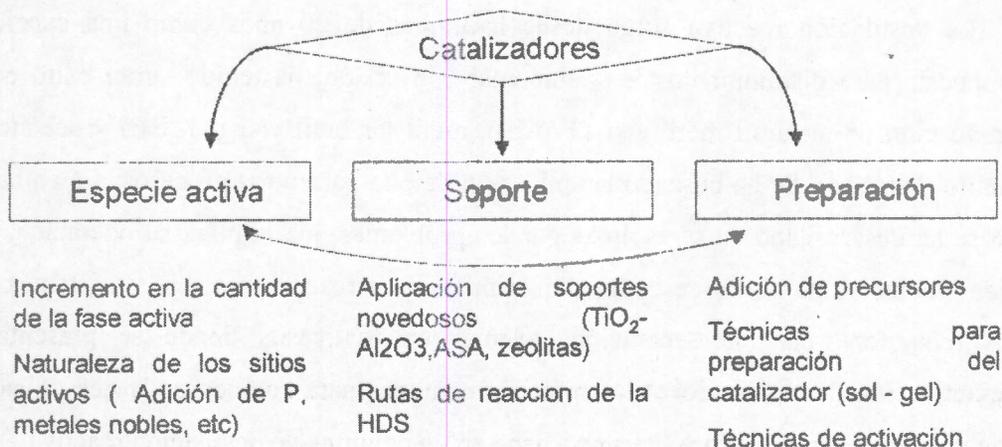


Figura 1.5 Aspectos para mejorar la HDS a partir del mejoramiento del catalizador (Babich y Moulijn, 2003)

En la Figura 1.5 se resumen algunos de los aspectos que se consideran para mejorar la actividad del catalizador.

El desarrollo de catalizadores novedosos es también el objetivo de algunas compañías, tal es el caso de *Criterio Catalyst Company* que dio a conocer la creación de dos catalizadores, el CENTINEL y CENTURY. Reportan que estos catalizadores muestran una actividad mayor en un 80 y un 45 a 70% respectivamente.

Akzo Nobel creó también dos catalizadores: STARS y NEBULA (*New Bulk Activity*), este último es altamente activo incluso es mayor que el primero. En este catalizador la fase activa es de diferente naturaleza que los catalizadores convencionales.

Schmitz et al. (2004) estudian un proceso alternativo, el cual consiste de un reactor de dos fases con un pre-saturador. El concepto de este nuevo proceso implica la saturación previa de la alimentación (gasóleo) con hidrógeno, donde el líquido saturado se alimenta al reactor e indican que el hidrógeno presente en la alimentación es suficiente para llevar a cabo la reacción. A partir del análisis que realizan, determinan que el proceso es más económico que el convencional, ya que se pueden desplazar los reactores de tres fases por reactores tubulares más pequeños, la recirculación de hidrógeno es innecesaria y además para este nuevo diseño ya no hay por qué preocuparse por una distribución apropiada de gas y líquido, como en el caso del reactor de tres fases.

La destilación reactiva surge desde hace más de 20 años como una excelente propuesta para disminuir costos y aumentar conversión, ha tenido gran éxito en la producción de ter amil metil éter (TAME), metil ter butil éter (MTBE) y acetato de metilo (MeOAc). Se ha buscado la aplicación de ésta para otros procesos; sin embargo no se ha desarrollado en otras áreas por los problemas que implica su operación. Por ejemplo, para algunos procesos los requerimientos de reacción no son consistentes con los requeridos para la separación; además en los casos donde se presenta la desactivación de catalizadores los métodos comunes para compensar la desactivación son raramente factibles para llevarse a cabo en una columna de destilación reactiva.

Recientemente se ha prestado interés en el proceso de destilación reactiva para aplicarse en la hidrosulfuración profunda del diesel, pero hasta el momento no existe mucha información. Algunos trabajos enfocados en este camino son los de Vargas-

Villamil et al. (2004) y Viveros-García et al. (2005). El objetivo de este último trabajo es desarrollar un diseño conceptual del proceso de destilación reactiva, basado en un análisis termodinámico del sistema reactivo en términos de separación-reacción. En este sentido se consideran tres aspectos fundamentales para el análisis, la volatilidad de los compuestos sulfurados, la reactividad y el cálculo de mapas de curvas residuales reactivos y no reactivos. El esquema de la columna reactiva se observa en la Figura 1.8.

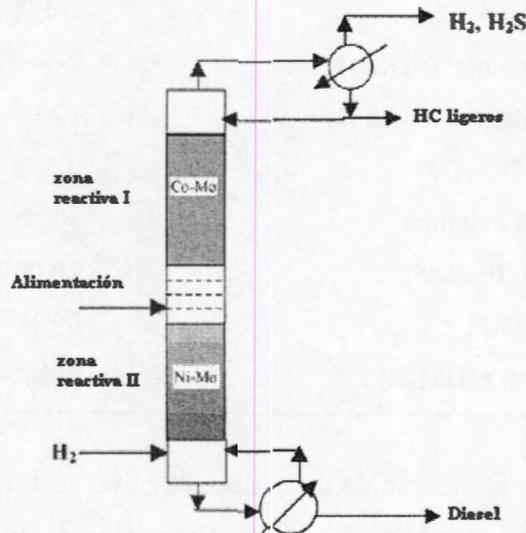


Figura 1.6 Columna reactiva para la HD'S de diesel (Viveros-García, et al. 2005).

Con el análisis de las curvas residuales, obtienen un diseño de la columna reactiva, en donde definen dos zonas reactivas, una de alta temperatura donde se elimina preferentemente DBT y 4, 6 DMDBT con un catalizador de NiMo y la otra sección o zona reactiva donde se elimina tiofeno y benzotiofeno a una menor temperatura y con un catalizador de CoMo.

De acuerdo con sus simulaciones obtienen conversiones de 100% para tiofeno y benzotiofeno y de un 99.9% para DBT y 4, 6 DMDBT. Concluyen que este proceso de destilación reactiva puede ser una alternativa viable para la hidrodesulfuración profunda de diesel. Las especificaciones de la columna se reportan en la Tabla 1. La simulación la llevaron a cabo en el simulador ASPEN PLUS.

Tabla 1. Especificaciones de diseño de la columna de destilación reactiva (Viveros-García et al. 2005).

<b>Especificaciones de la columna reactiva</b>	
Etapas reactivas	5-7, 10-12
Etapas no reactivas	1-4, 8,9, 13,14
Etapas de alimentación de HC	9
Etapas de alimentación de H <sub>2</sub>	12
Relación de Reflujo	0.5
Presión de la columna	30 atm
Carga de catalizador	10,000 Kg
Conversión DBT	99 %
Conversión 4, 6-DMDBT	99%

En términos generales el proceso de destilación reactiva tiene un comportamiento complicado, por ello es de gran importancia mencionar algunas de las limitaciones y desventajas de este proceso.

- La presión de operación. La columna opera a 3 atm de presión, este nivel de presión requerido para este diseño representa el problema clave en términos de evaluación de costo y disponibilidad de la tecnología.
- Multiplicidad de estado estacionarios
- Sensibilidad de la columna a diversas perturbaciones
- Alta inestabilidad de la columna
- Control de la columna reactiva
- Elevados requerimientos de energía y costos elevados.

En el trabajo de Vargas-Villamil et al. (2004) se realiza la simulación de la columna de destilación reactiva, también en el simulador ASPEN PLUS. Esta columna cuenta con una sola zona reactiva con un catalizador de CoMo. Además simulan el proceso convencional de hidrodesulfuración con fines comparativos. Sus resultados muestran que el proceso de hidrodesulfuración vía destilación reactiva reduce el contenido de azufre en mayor cantidad que el proceso convencional ( de 500 a 225 ppm) y de acuerdo a un análisis económico que realizan también disminuyen los costos de

operación. Sin embargo hay que resaltar que al final de ambos procesos que simulan, la cantidad de azufre que obtienen para este proceso es de 225 ppm, cantidad que está por encima de lo que permiten las normas ambientales.

### 1.2.1 Concepto Destilación – Reactor Lateral (DRL)

Aunque la destilación reactiva ofrece grandes beneficios económicos y ambientales, su aplicabilidad aún es muy limitada, ya que depende del sistema a tratar. Se requieren las condiciones óptimas para la separación y la reacción y además en los casos donde se presenta la desactivación de catalizadores los métodos comunes para compensar la desactivación son inadecuados para llevarse a cabo en una columna reactiva.

Para reducir o superar dichas limitaciones y mantener los beneficios de la separación-reacción, se considera la inclusión de uno o más reactores laterales al proceso. La alimentación de estos reactores se toma de una de etapa de la columna reactiva y el efluente del reactor se regresa en la misma o en otra etapa de la columna, dependiendo del mejor funcionamiento.

En un trabajo realizado por Bisowarno et al. (2004) sobre la producción de etil terbutil eter se introduce un reactor lateral a una columna reactiva para eliminar algunos problemas de diseño.

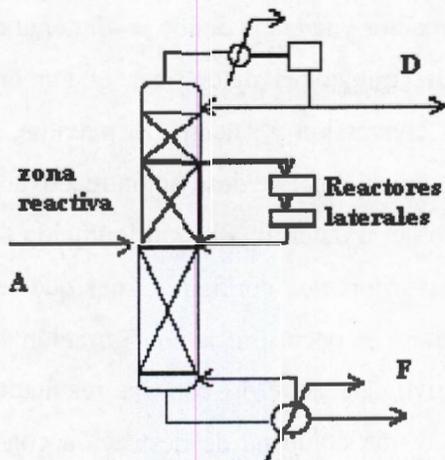


Figura 1.7 Columna reactiva con reactores laterales, (Bisowarno et al. (2004).

En la Figura 1.5 se muestra uno de los esquemas que proponen, en este caso una columna de destilación reactiva con un par de reactores laterales, conectados en serie. Estos reactores laterales tienen la ventaja de reducir la carga de catalizador en la columna, lo cual da como resultado una disminución en el tamaño de la sección reactiva, lo que conduce a una reducción en el costo de la columna, esto es desde el punto de vista económico. Desde el punto de vista de control, la conversión de reactivos puede ser controlada a la salida del reactor y la pureza del producto se controla en la columna de destilación, además las condiciones de operación del reactor lateral no se ven limitadas por la destilación. Algunos aspectos importantes que se consideran para este diseño y que son parte fundamental son: El valor de reflujo, el calor del rehervidor y la salida lateral, esta última siempre se extrae de la parte superior de la zona reactiva mientras que el efluente del reactor se regresa en la parte inferior, basándose en la idea de reducir el número de etapas reactivas y en consecuencia la disminución de la sección reactiva.

En un trabajo realizado por Baur y Krishna (2003), se introduce el concepto de destilación-reactor lateral (DSRC, distillation side reactor concept), como alternativa al proceso de destilación reactiva aplicado a la producción de MeOAc. En el concepto de reactor lateral la alimentación al reactor proviene de una etapa de la columna de destilación y el efluente del reactor es nuevamente regresado a la misma columna. Para esto se requiere de una elección precisa de la ubicación de la etapa en la que se extrae la corriente que es enviada al reactor y la etapa donde se alimenta el efluente del mismo.

El objetivo principal del trabajo es determinar el número óptimo de reactores laterales, para alcanzar una conversión y selectividad máxima, además de comparar el desempeño con el proceso convencional de destilación reactiva.

El algoritmo que desarrollaron determina la configuración óptima entre el reactor y la columna, considerando las diferentes configuraciones que se muestran en la Figura 1.6. Lo que hace este algoritmo es encontrar la configuración con la cual se obtiene la mayor conversión de reactivo. De acuerdo con sus resultados se puede obtener la misma conversión utilizando una columna de destilación con seis reactores laterales que utilizando la columna de destilación reactiva que opera con 33 etapas reactivas.

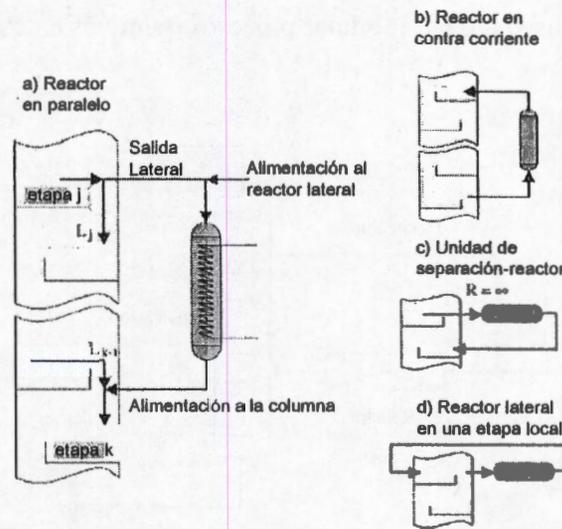


Figura 1.8 Diferentes configuraciones para una columna de destilación con un reactor lateral (Baur y Krishna, 2003).

Ojeda Nava et al. (2004) estudian el proceso de producción de TAME, aplicando nuevamente el concepto de destilación con reactores laterales como alternativa al proceso de destilación reactiva. Sus resultados muestran que empleando dicho concepto es posible alcanzar la conversión deseada, además de obtener la pureza deseada del producto en los fondos de la columna, utilizando un solo reactor lateral.

Jakobsson et al. (2002) crearon un software para simular y optimizar procesos que combinan destilación y reacción, aplicándolo para la producción de metil terbutil eter y dimerización de isobuteno. El modelo fue implementado en un simulador que contiene todas las propiedades físicas y químicas necesarias en su base de datos, y ha sido utilizado satisfactoriamente para resolver algunos ejemplos industriales. Este modelo se resuelve en un solo bloque y puede usarse para la simulación de una columna de destilación con una secuencia de reactores interconectados, utilizando como método de solución el método de Newton Raphson.

Basándose en el modelo de un solo bloque que propone Jakobsson (2002), Ouni et al. (2004) llevan a cabo una comparación entre destilación reactiva y el concepto de reactor lateral, Figura 1.7.

Utilizan dos ejemplos industriales, producción de ter-amil metil eter y dimerización de 2-metil butano, para ilustrar diferentes situaciones como equilibrio y selectividad. Para ambos procesos la configuración reactor lateral mostró ser la mejor opción en términos de eficiencia y economía, ya que se eliminan todas las limitaciones que se

tienen con la columna reactiva. Para realizar la simulación utilizaron el programa FLOWBAT (software diseñado para simular procesos químicos en estado estacionario).

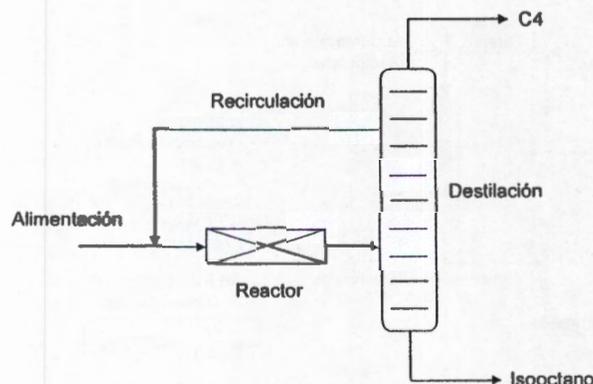


Figura 1.9 Diagrama de bloque del concepto reactor lateral para el proceso de dimerización de isobutileno (Ouni et al., 2004)

De acuerdo con la información anterior sobre el concepto de reactor lateral, es posible mejorar no sólo el comportamiento de una columna de destilación reactiva, sino también se pueden disminuir costos, disminuir problemas de control y estabilidad e incluso lograr mayores conversiones y mayor selectividad, siempre y cuando se logre una configuración óptima, teniendo en cuenta parámetros importantes que marcan la diferencia, tales como, el reflujo a la columna, etapa de la salida lateral, etapa de realimentación a la columna, condiciones de operación del reactor, calor del reboiler, entre otras.

Por tanto, y tomando como referencia información contenida anteriormente, principalmente el trabajo de Viveros-García et al., (2005) además de integrar la información reportada por Ma et al. (1995), Mochida et al. (2003) y Baur y Krishna (2003) sobre hidrodesulfuración fraccional y el concepto de reactor lateral, se establecen los motivos para desarrollar un proceso complementario al proceso convencional de hidrodesulfuración, es decir, un proceso en dos etapas, que permita obtener la disminución del contenido de azufre en el diesel y al mismo tiempo que la tecnología tenga facilidad de adquisición y permita disminuir los requerimientos de energía.

### 1.3 Objetivos

Como se mostró en las secciones anteriores, el surgimiento de las regulaciones ambientales, es el principal motivo que ha incitado a la industria petrolera a estudiar nuevas tecnologías para cumplir con las normas establecidas. Debido a esta necesidad se ha vuelto un reto el mejorar el proceso convencional de hidrodesulfuración, o bien la exploración de nuevas tecnologías. Por tanto han surgido diferentes tipos de propuestas, que ofrecen grandes beneficios sobre el proceso convencional en cuanto a la disminución de azufre.

El presente trabajo retoma información contenida en diversos trabajos publicados y propone la revisión del comportamiento de un proceso de separación- reacción, denominado *The distillation side reactor concept* (DSRC), como etapa complementaria al proceso convencional de hidrodesulfuración de diesel, que permita maximizar la eliminación de azufre y que parte del concepto de una columna de destilación reactiva. Por lo tanto el objetivo general de este trabajo es

- *La aplicación del proceso de Destilación- Reactor Lateral en la hidrodesulfuración profunda del diesel, como una segunda etapa al proceso convencional.*

El trabajo comprende los siguientes objetivos particulares:

- Proponer diferentes configuraciones del proceso destilación reactor lateral, integrando una columna de destilación con reactores laterales.
- Determinar cortes óptimos en la columna de separación que van a ser dirigidos hacia el sistema reactivo.
- Comparar la eficiencia de cada una de las configuraciones propuestas.
- Comparar la eficiencia del proceso DRL con el proceso de destilación reactiva
- Simular una columna de destilación reactiva

### 1.4 Resumen del trabajo

En este proyecto se llevó a cabo un desarrollo para la simulación del proceso de Destilación – Reactor lateral. Para llevar a cabo dicha simulación, se realizó la simulación de una columna de destilación simple y de un reactor de hidrodesulfuración para estudiar por separado su comportamiento.

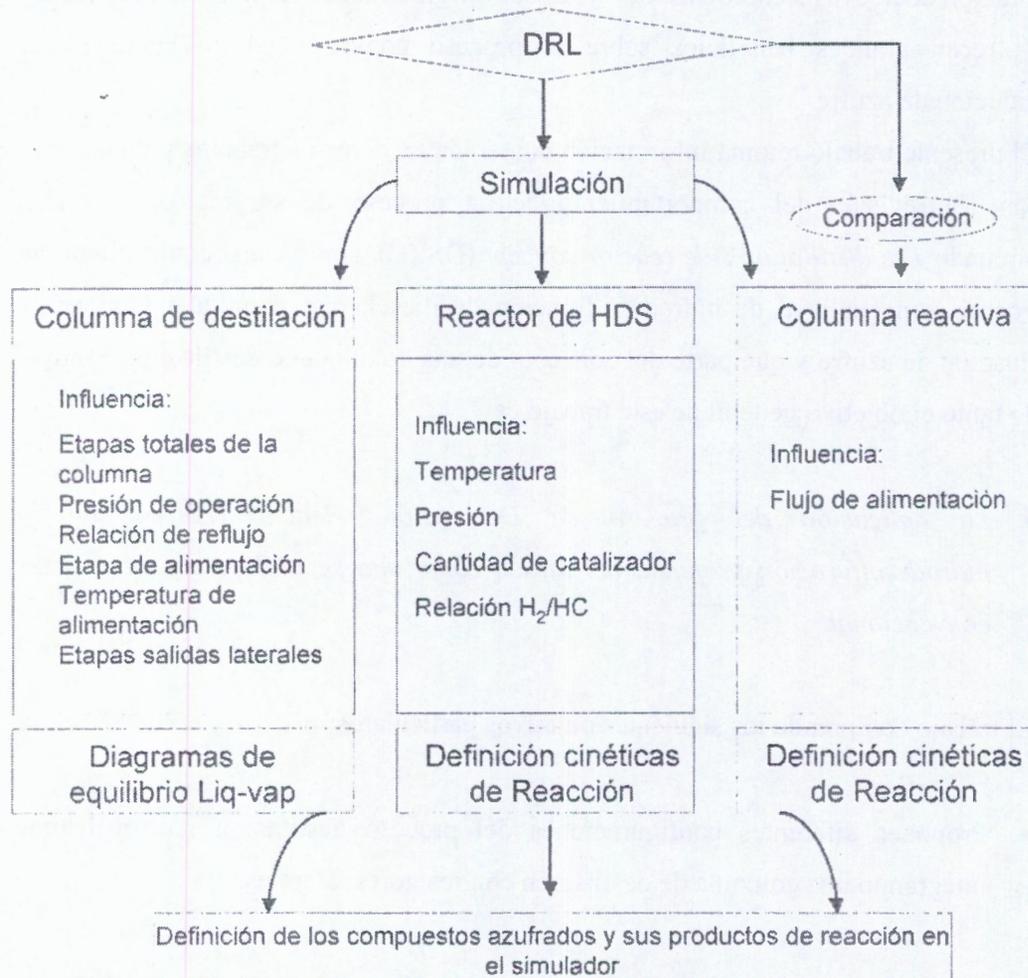


Figura 1.10 Diagrama de la metodología que se realizó para la simulación del proceso DRL

La información obtenida, como resultado de la simulación de la columna de destilación y del reactor de hidrodesulfuración, se presenta en forma grafica, donde se

muestran perfiles de composición y conversión respectivamente para la visualización del comportamiento de la columna y el reactor.

De acuerdo con los resultados y la discusión de las simulaciones de la columna y el reactor, se establecen las condiciones para llevar a cabo la simulación del proceso DRL, tomando diferentes configuraciones de este proceso, desglosadas en el capítulo 4, para evaluar y comparar la eficiencia de cada uno.

Se simula una columna de destilación reactiva para hacer una comparación de su comportamiento con respecto al obtenido para el proceso DRL.

Se trabaja con dos mezclas de diesel de composiciones distintas, para analizar el comportamiento de la columna y el reactor para determinar con ello el efecto de la alimentación al proceso.

## CAPITULO 2

### 2. El Sistema Reactivo

El petróleo es quizá la sustancia de mayor consumo en la sociedad moderna por ser la principal fuente de energía en el mundo. El petróleo además de ser materia prima para la producción de plásticos (polietileno, poli butileno, polipropileno, poliestireno y cloruro de polivinilo (PVC)), proporciona energía para la industria y el transporte.

El petróleo está formado por hidrocarburos, como: parafinas, naftenos y aromáticos, junto con cantidades variables de derivados hidrocarbonados de azufre, oxígeno y nitrógeno, cantidades variables de gas disuelto y pequeñas proporciones de componentes metálicos. También puede contener sales y agua en emulsión o libre. El número de compuestos que lo forman es muy grande. Los componentes químicos del petróleo se separan y obtienen por destilación mediante procesos de refinamiento. De él se extraen diferentes productos, entre otros: propano, butano, gasolina, keroseno, gasóleo, diesel, aceites lubricantes, asfaltos y carbón de coque.

#### 2.1 El diesel

El diesel es un combustible hidrocarburo que se produce a partir de la destilación del petróleo, también se obtiene a partir de mezclas de gasóleos con querosinas y aceite cíclico ligero, siendo este último producto del proceso de desintegración catalítica fluida. El uso del diesel se orienta fundamentalmente como energético en el ámbito vehicular.

Las fracciones del diesel tienen un límite de 350°C de ebullición, ya que contiene una mezcla compleja de moléculas de entre 10 y 20 carbonos, como se observa en el cromatograma reportado por Sakurai et al. (2003) para una mezcla de diesel, Figura 2.1. La mayoría de estos compuestos son parafinas, naftenos y aromáticos.

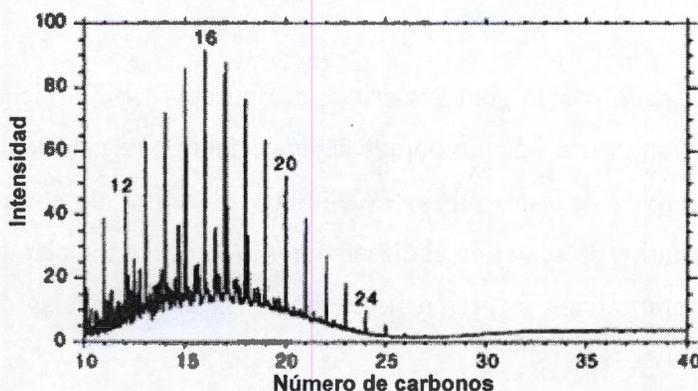


Figura 2.1. Cromatograma de una muestra de Diesel (Sakurai et al. 2003)

Además de estos compuestos, el diesel contiene moléculas con pequeñas cantidades de azufre, nitrógeno y oxígeno. Entre las moléculas que contienen azufre se encuentran los tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y benzonaftotiofenos, principalmente los que se muestran en el cromatograma que se observa en la Figura 2.2, reportado por Song. (2003).

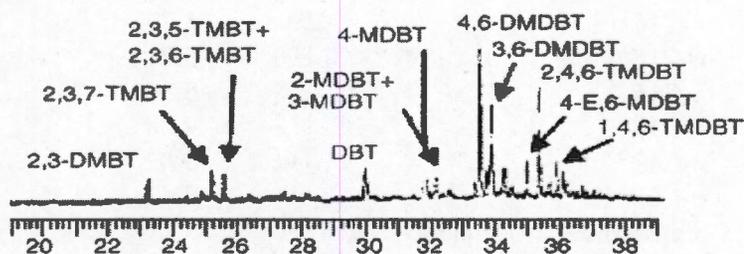


Figura 2.2. Compuestos azufrados de una muestra de diesel analizado por cromatografía (Song, 2003)

Dentro de las moléculas azufradas que se encuentran en mayor proporción están el dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT), entre otras, como se observa en la Figura 2.2. No obstante, dichos compuestos son los más difíciles de hidrodesulfurar, por lo que durante mucho tiempo estas moléculas han sido el foco de estudio para la eliminación de azufre. Así, se ha estudiado tanto la cinética de reacción como los mecanismos de reacción para cada una ellas. La reactividad de estos compuestos para la reacción de hidrodesulfuración decrece en el siguiente orden  $DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT$ , Kabe et al., (1999).

## 2.2 Mezclas Modelos

El diesel está formado por un gran número de compuestos y difícilmente se puede conocer su composición exacta, además porque depende del tipo de petróleo.

Uno de los objetivos de este trabajo es eliminar el azufre de los compuestos azufrados más refractarios presentes en el diesel, por ello se busca trabajar con mezclas que tengan en su composición la presencia de al menos las moléculas de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

Tabla 2.1. Composición gasóleo 18200 ppm (Froment et al. 1994).

Componentes	Formula	%mol
Componentes azufrados		
Benzotiofeno (BZ)	$C_8H_6S$	7.22
DBT	$C_{12}H_8S$	2.33
4-MDBT	$C_{13}H_{10}S$	0.0281
4,6-DMDBT	$C_{14}H_{12}S$	0.831
Parafinas		
<i>n</i> -C12	$C_{12}H_{26}$	1.13
<i>n</i> -C13	$C_{13}H_{28}$	1.23
<i>n</i> -C14	$C_{14}H_{30}$	1.79
<i>n</i> -C15	$C_{15}H_{32}$	5.71
<i>n</i> -C16	$C_{16}H_{34}$	5.56
<i>n</i> -C18	$C_{18}H_{38}$	4.08
<i>n</i> -C19	$C_{19}H_{40}$	3.02
<i>n</i> -C20	$C_{20}H_{42}$	2.41
Componente nitrogenado		
Quinolina	$C_9H_7N$	1.53
Naftenos		
Tetralina	$C_{10}H_{12}$	5.07
<i>n</i> -Propilciclohexano	$C_9H_{18}$	0.153
cis-decalina	$C_{10}H_{18}$	30.8
Aromáticos		
Etilbenceno	$C_8H_{10}$	0.0282
<i>n</i> -Nonilbenceno	$C_{15}H_{24}$	6.14
Indeno	$C_9H_8$	2.63
Indano	$C_9H_{10}$	5.92
Naftaleno	$C_{10}H_8$	2.72
Antraceno	$C_{14}H_{10}$	7.27
Bifenil	$C_{12}H_{10}$	2.32
Ciclohexilbenceno	$C_{12}H_{16}$	0.00342

En un trabajo realizado por Froment, et al., (1994), en el cual desarrollan un modelo cinético para un reactor de hidrosulfuración, utilizan como alimentación al reactor de

HDS una mezcla de gasóleo con 18200 ppm en peso de azufre, que se va a utilizar durante el desarrollo de este trabajo. En la Tabla 2.1 se muestra la composición de la mezcla con todos los componentes que contiene.

Este gasóleo contiene una gran variedad de compuestos, entre los que destacan las parafinas, los naftenos y aromáticos. El interés de utilizar esta mezcla radica en la presencia de los compuestos azufrados en los cuales se va a basar el análisis termodinámico de este trabajo, es decir BT, DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT. En el trabajo de Viveros-García et al. (2005) sobre el diseño conceptual de una columna de destilación reactiva para la HDS del diesel, utilizan una mezcla modelo de diesel para realizar la simulación de la columna de destilación reactiva. Esta mezcla modelo contiene los compuestos azufrados más representativos presentes en el diesel y una mezcla de cinco compuestos parafínicos. Esta mezcla también se va a utilizar como mezcla modelo durante el desarrollo de este trabajo. La composición química de este diesel se proporciona en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Mezcla modelo diesel 2.5%wS, (Viveros-García et al. 2005).

Componentes	Formula	%mol
Compuestos azufrados		
Tiofeno	$C_4H_4S$	0.8
BZ	$C_8H_6S$	0.8
DBT	$C_{12}H_8S$	10
4,6-DMDBT	$C_{14}H_{12}S$	2
Parafinas		
n-C11	$C_{11}H_{24}$	48.9
n-C12	$C_{12}H_{26}$	31.6
n-C13	$C_{13}H_{28}$	0.8
n-C14	$C_{14}H_{30}$	0.1
n-C16	$C_{16}H_{34}$	5

Se escogieron estos dos tipos de mezclas para comparar al final del trabajo los efectos de la cantidad de azufre en el proceso. La nomenclatura que se va a utilizar durante el desarrollo de este escrito para la mezcla que contiene 1.82%wS va a ser gasóleo, y diesel a la que contiene 2.5%wS, para hacer la distinción entre una y otra.

En la siguiente sección, se reportan las cinéticas de reacción para el DBT, 4-MDBT y 4,6 DMDBT y que se van a utilizar durante la simulación de los reactores de hidrodesulfuración.

### 2.3 Cinéticas de reacción

Para llevar a cabo la simulación del proceso destilación – reacción lateral en la HDS del diesel es necesario conocer las expresiones cinéticas de los compuestos azufrados que describen las reacciones de hidrodesulfuración. Tomando en cuenta los dos tipos de mezclas que se van a utilizar durante el desarrollo de este proyecto, es indispensable conocer las cinéticas de reacción del tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y finalmente del 4,6-dimetildibenzotiofeno.

En este trabajo se emplean las ecuaciones cinéticas reportadas por el equipo de trabajo de Froment para dichos compuestos y, con efectos comparativos, también se utiliza la cinética que obtienen Broderick y Gates (1981) para la hidrodesulfuración del DBT. Estas ecuaciones se utilizaron en la simulación de la columna reactiva y mostraron describir satisfactoriamente el comportamiento de la HDS, Viveros et al., (2005).

A continuación, se hace una breve descripción de las condiciones de operación a las que se llevaron a cabo las reacciones para la obtención de las diferentes velocidades de reacción.

#### 2.3.1 Cinética de reacción de tiofeno

Van Parijs y Froment (1986) obtienen la expresión cinética para tiofeno, a partir del desarrollo experimental de la reacción con hidrógeno y un catalizador de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las condiciones experimentales a las que se llevó a cabo la reacción de hidrogenólisis varían en un rango de temperatura de 533-623 K, presión de 2-30 bar y una relación molar hidrogeno/hidrocarburo de 4:9.

$$r_{TH} = \frac{\kappa_{TH} K_{TH} K_H^2 p_{TH} p_H}{(1 + K_H p_H^{1/2} + K_{TH} p_{TH} + K_S \frac{p_S}{p_H})^3}$$

Las expresiones para determinar los coeficientes cinéticos y de adsorción son las siguientes

$$k_{TH} = 1.88 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-125.2 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h}}$$

$$K_{TH} = 5.53 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{44.6 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \text{bar}^{-1}$$

$$K_H = 7.23 \times 10^{-1} \quad [=] \text{bar}^{-1/2}$$

$$K_S = 9.12$$

### 2.3.2 Cinética de reacción de benzotiofeno

Para obtener el modelo cinético de la reacción de hidrogenólisis para el benzotiofeno, Van Parijs et. al. (1986) realizaron experimentos con una solución de benzotiofeno, *n*-decano y *n*-heptano utilizando un catalizador de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en un intervalo de temperatura de 513 a 573 K y presión de 5-30 bar.

$$r_{BZ} = \frac{k_{BZ} K_{BZ} K_H P_{BZ} P_H}{(1 + (K_H P_H)^{1/2} + K_{BZ} P_{BZ} + K_S \frac{P_S}{P_H})^3}$$

donde:

$$k_{BZ} = 4.0612 \times 10^6 \exp\left(\frac{-73.6 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h}}$$

$$K_{BZ} = 18.83 \quad [=] \text{bar}^{-1}$$

$$K_H = 3.896 \times 10^{-1} \quad [=] \text{bar}^{-1}$$

$$K_S = 323.45$$

### 2.3.3 Cinética de reacción de dibenzotiofeno

La cinética de hidrodesulfuración de DBT sobre un catalizador de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reportada por Vanrysselberg y Froment (1996) fue obtenida bajo las condiciones de temperatura de 513-573 K, presión total de 50-80 bar y una relación molar hidrógeno/hidrocarburo de 1.1:4.1.

El modelo cinético considera dos diferentes tipos de sitios:  $\sigma$  para la reacción de hidrogenólisis y  $\tau$  para la reacción de hidrogenación.

La ecuación de velocidad que describe la hidrogenólisis de DBT está dada por:

$$r_{DBT,i} = \frac{\kappa_{DBT} K_{DBT} K_H^C C_{DBT}^C C_H}{(1 + K_{DBT}^C C_{DBT} + \sqrt{K_H^C C_H} + K_{Bph}^C C_{Bph} + K_S^C C_S)^3}; \quad i = \sigma,$$

$\sigma$ : sitio de hidrogenólisis

Donde:

$$k_{DBT,\sigma} = 2.4433 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-122.77 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h}}$$

$$K_{DBT,\sigma} = 7.5687 \times 10^1 \quad [=] \text{m}^3 / \text{kmol}$$

$$K_{H,\sigma} = 3.3631 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{113.232 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \text{m}^3 / \text{kmol}$$

$$K_{Bph,\sigma} = 3.8498 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{48.214 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \text{m}^3 / \text{kmol}$$

$$K_{S,\sigma} = 1.4712 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{105.67 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \text{m}^3 / \text{kmol}$$

La ecuación cinética para la velocidad de hidrogenación de DBT en bifenil esta descrita por la siguiente expresión

$$r_{DBT,i} = \frac{\kappa_{DBT} K_{DBT} K_H^C C_{DBT}^C C_H}{(1 + K_{DBT}^C C_{DBT} + \sqrt{K_H^C C_H} + K_{Bph}^C C_{Bph})^3}; \quad i = \tau,$$

$\tau$ : sitio de hidrogenación

Donde las constantes cinéticas y de adsorción están dadas por las siguientes expresiones

$$k_{DBT,\tau} = 2.8675 \times 10^{16} \exp\left(\frac{186.9 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \text{m}^3 / \text{kmol}$$

$$K_{DBT,\tau} = 2.50395 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{76.84 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \text{m}^3 / \text{kmol}$$

$$K_{H,\tau} = 1.40255 \times 10^{-15} \exp\left(\frac{142.693 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \text{ m}^3 / \text{ kmol}$$

$$K_{B_{phH},\tau} = 4.96685 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{37.899 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \text{ m}^3 / \text{ kmol}$$

### 2.3.4 Cinética de reacción de DBT propuesta por Broderick y Gates (1981)

Finalmente se considera también la cinética que reportan Broderick y Gates (1981) para la hidrosulfuración de DBT. Los experimentos que realizan para la obtención de la velocidad de reacción los llevaron a cabo en un intervalo de presión de 29 a 177 atm y temperaturas de 275 a 325°C.

Para la hidrogenólisis de DBT, dando bifenil como producto principal, la velocidad de reacción se describe con la siguiente expresión:

$$r_{DBT_\sigma} = \frac{k' K_{DBT} K_H C_{DBT} C_H}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S})^2 + (1 + K_H C_H)}$$

$\sigma$  : sitio de hidrogenólisis

Con los valores siguientes de las constantes cinéticas:

$$k' = 7.87 \times 10^5 \exp\left(\frac{-1.26 \times 10^8}{RT}\right) \quad [=] \text{ kmol} / \text{ kg}_{cat} \text{ s}$$

$$K_{DBT} = 1.8 \times 10^{-1} \exp\left(\frac{1.9 \times 10^7}{RT}\right) \quad [=] \text{ m}^3 / \text{ kmol}$$

$$K_H = 4.0 \times 10^3 \exp\left(\frac{-3.5 \times 10^7}{RT}\right) \quad [=] \text{ m}^3 / \text{ kmol}$$

$$K_{H_2S} = 7.0 \times 10^{-1} \exp\left(\frac{2.2 \times 10^7}{RT}\right) \quad [=] \text{ m}^3 / \text{ kmol}$$

Para la hidrogenación de DBT, teniendo como productos intermediarios TDBT y HHDBT y como producto principal ciclohexilbenceno, la ecuación de velocidad que describe el comportamiento de la reacción se escribe como:

$$r_{DBT,\tau} = \frac{k' K_{DBT} K_H C_{DBT} C_H}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})}$$

$\tau$  : sitio de hidrogenación

$$k' K_H = 4.22 \times 10^4 \exp\left(\frac{-1.16 \times 10^8}{RT}\right) \quad [=] \text{ kmol} / \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s}$$

$$K_{DBT} = 1.8 \times 10^{-1} \exp\left(\frac{1.9 \times 10^7}{RT}\right) \quad [=] \text{ m}^3 / \text{ kmol}$$

### 2.3.5 Velocidad de reacción de 4-metildibenzotiofeno

Para la reacción del 4- MDBT Vanrysselberg et. al. (1998) trabajan con un catalizador de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando una solución con 2% en peso de DBT, 0.27% 4-MDBT y una mezcla de parafinas, en un intervalo de temperatura de 533 a 593 K, una presión total de 80 bar y una relación molar hidrógeno/hidrocarburo de 1.4:4.2.

La reacción de hidrogenólisis está dada por la siguiente expresión:

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

$\sigma$  : sitio de hidrogenólisis

$$k_{4\text{-MDBT},\sigma} = 1.31505 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-133.302 \text{ kJ} / \text{ mol}}{RT}\right) \quad [=] \text{ kmol} / \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ h}$$

$$K_{4\text{-MDBT},\sigma} = 2.3468 \times 10^1 \quad [=] \text{ m}^3 / \text{ kmol}$$

Para la reacción de hidrogenación se reportan dos ecuaciones de velocidad.

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

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

$$k_{4-MDBT,\tau}^1 = 4.251 \times 10^{24} \exp\left(\frac{-269.460 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \text{ kmol/kg}_{cat} \text{ h}$$

$$k_{4-MDBT,\tau}^2 = 7.248 \times 10^{23} \exp\left(\frac{-263.603 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \text{ kmol/kg}_{cat} \text{ h}$$

Los coeficientes de adsorción para DBT, H<sub>2</sub> y bifenil, son los mismos que se reportan anteriormente para DBT.

### 2.3.6 Cinética de reacción de 4,6-dimetildibenzotiofeno

Vanrysselberg et al. (1998) reportan una cinética de reacción para el 4, 6 DMDBT. Los experimentos los llevaron a cabo con una solución con 2 % en peso de DBT, 0.286 % de 4, 6-DMDBT y el resto de una mezcla de n-parafinas, con un catalizador de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, variando la temperatura de 533 a 593 K, una presión total de 60 a 80 bar y una relación molar hidrógeno/hidrocarburo de 1.1:4.

$$r_{4,6 \text{ DMDBT},i} = \frac{k_{4,6,i} K_{4,6,i} K_{H,i} C_{4,6} C_H}{\left(1 + K_{DBT,i} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,i} C_H} + K_{Bph,i} C_{Bph} + K_{4,6,i} C_{4,6} + K_{3,3 \text{ DMBph}} C_{3,3 \text{ DMBph}}\right)^3}$$

$i = \sigma, \tau$

$\sigma$ : Hidrogenólisis

$\tau$ : Hidrogenación

Esta ecuación puede simplificarse considerando que la constante de adsorción del 3'3'-DMBph en ambos sitios  $\sigma$  y  $\tau$ , no son significativamente diferente de cero. Por lo

tanto la velocidad de reacción para el 4, 6 DMDBT puede reescribirse de la siguiente forma:

$$r_{4,6 \text{ DMDBT},i} = \frac{k_{4,6,i} K_{4,6,i} K_{H,i} C_{4,6} C_H}{(1 + K_{DBT,i} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,i} C_H} + K_{Bph,i} C_{Bph} + K_{4,6,i} C_{4,6})^3};$$

Las expresiones de las constantes cinéticas y de adsorción son las siguientes:

$$k_{4,6\sigma} = 6.4456 \times 10^7 \exp\left(\frac{-106.223 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \text{ kmol / kg}_{cat} \text{ h}$$

$$K_{4,6\sigma} = 18.0397 \quad [=] \text{ m}^3 / \text{ kmol}$$

$$k_{4,6r} = 3.682 \times 10^{27} \exp\left(\frac{-299.042 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \text{ kmol / kg}_{cat} \text{ h}$$

$$K_{4,6r} = 1.58733 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{90.485 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \text{ m}^3 / \text{ kmol}$$

De la misma forma que para el 4-MDBT, los coeficientes de adsorción del DBT, H<sub>2</sub> y bifenil en la ecuación de velocidad del 4, 6-DMDBT son las que se reportan para DBT.

## CAPITULO 3

### **3. Cálculo de propiedades termodinámicas y definición de las constantes de equilibrio y cinéticas de reacción**

- Los cálculos para el diseño y simulación de procesos químicos requieren de las propiedades físicas y termodinámicas de los compuestos involucrados en el proceso, ya sean compuestos puros o mezclas. Sin embargo, dichas propiedades no siempre están disponibles en la literatura para compuestos de interés y sistemas específicos. En estos casos resulta común emplear métodos de estimación de propiedades.

Para llevar a cabo un análisis termodinámico y cinético del proceso Destilación Reactor Lateral, considerando los compuestos azufrados presentes en el diesel, es necesario realizar lo siguiente:

- Equilibrio de fases; cálculo de los diagramas de equilibrio líquido-vapor, para la simulación de la columna de destilación.
- Definición de las cinéticas de reacción, para cada uno de los compuestos azufrados, en el simulador ASPEN PLUS, para simular el reactor de hidrosulfuración.

Para llevar a cabo lo anterior, la simulación de la columna de destilación y la simulación de los reactores de HDS, es necesario contar con la información de algunas propiedades físicas y termodinámicas de los compuestos presentes en el sistema, y como se dijo anteriormente no se tiene conocimiento. Es por esto que se realiza la predicción de las propiedades físicas y termodinámicas de los compuestos que componen el sistema reactivo a través de un método de contribución de grupos (Joback y Reid, 1987).

En este capítulo se elabora un breve desarrollo acerca de la estimación de dichas propiedades, además de las bases para efectuar las simulaciones correspondientes.

### 3.1 Estimación de propiedades termodinámicas

Para estimar los valores de las propiedades de los compuestos que integran el sistema reactivo, DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT además de sus correspondientes productos que se obtienen a partir de las reacciones de hidrodesulfuración (BF, CHB, 3-MCHT, etc.) se empleó el método de contribución de grupos desarrollado por Joback y Reid (1987).

El método de Joback y Reid para estimación de propiedades, considera a la variable  $P_i$  como una función de la suma de contribuciones de grupo

$$P_i = a_0 + a_1 \sum n_{i,j} \Delta_j + a_2 \left( \sum n_{i,j} \Delta_j \right)^2 + \dots$$

Donde

$n_{i,j}$  es el número de veces que aparece el grupo  $j$  en el compuesto  $i$ ,

$\Delta_j$  es el valor de la contribución del grupo

$P_i$  es la propiedad a estimar.

Para ejemplificar el cálculo de las propiedades físicas y termodinámicas, se toma al 4,6 DMDBT como molécula modelo

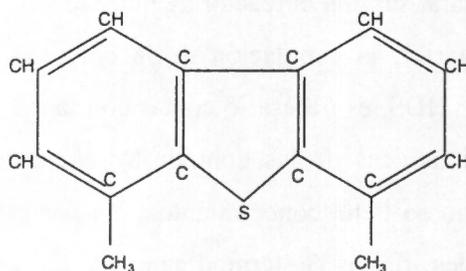


Figura 3.1. Estructura molecular del 4,6-DMDBT.

En la Tabla 3.1 se reporta el tipo de grupo funcional y la frecuencia con la que aparece en la molécula del 4,6 DMDBT, así como los valores de la contribución de cada grupo para las diferentes propiedades, dados por Joback y Reid (1987) para estimar las diferentes propiedades.

Tabla 3.1. Valores de la contribución de los grupos funcionales en la ecuación de Joback and Reid.

Grupo	= CH -	= C<	-CH <sub>3</sub>	- S -
No de apariciones	6	6	2	1
Tb	26.73	31.01	23.58	52.10
Tf	8.13	37.02	-5.1	79.93
Tc (Δj)	0.0082	0.0143	0.0141	0.0019
Pc	0.0011	0.0008	-0.0012	.0051
Vc	41	32	65	38
ΔH <sub>f,298</sub> <sup>o</sup>	2.09	46.43	-76.45	39.10
ΔG <sub>f,298</sub> <sup>o</sup>	11.3	54.04	-43.96	27.76
ΔH <sub>v</sub>	2.544	3.059	2.373	5.984
ΔH <sub>f</sub>	1.101	2.394	0.908	1.557

En la Tabla 3.2 se encuentran las ecuaciones reportadas por Joback y Reid (1987), que se utilizan para la estimación de algunas propiedades.

Tabla 3.2, Ecuaciones de Joback y Reid para la estimación de propiedades físicas.

Ecuaciones de estimación	Unidades
$T_b = 198.2 + \sum n_{ij} \Delta_j$	K
$T_f = 122.5 + \sum n_{ij} \Delta_j$	K
$T_c = T_b [0.584 + 0.965 \sum n_{ij} \Delta_j - (\sum n_{ij} \Delta_j)^2]^{-1}$	K
$P_c = (0.113 + 0.0032 \sum n_{ij} \Delta_j - \sum n_{ij} \Delta_j)^{-2}$	bar
$V_c = 122.5 + \sum n_{ij} \Delta_j$	cm <sup>3</sup> /mol
$\Delta H_{f,298}^o = 68.29 + \sum n_{ij} \Delta_j$	KJ/mol
$\Delta G_{f,298}^o = 53.88 + \sum n_{ij} \Delta_j$	KJ/mol
$C_p^o = (\sum n_{ij} \Delta_{j,a} - 37.93) + [\sum n_{ij} \Delta_{j,b} + 0.210]T + [\sum n_{ij} \Delta_{j,c} - 391 \times 10^{-4}]T^2 + [\sum n_{ij} \Delta_{j,d} + 2.06 \times 10^{-7}]T^3$	J/mol K
$\Delta \dot{H}_v = 15.30 + \sum n_{ij} \Delta_j$	kJ/mol
$\Delta H_f = -0.88 + \sum n_{ij} \Delta_j$	kJ/mol
$\mu_L = PM \exp\{[\sum n_{ij} \Delta_{j,a} 597.82]/T + \sum n_{ij} \Delta_{j,b} - 11.202\}$	N s/m <sup>2</sup>

De acuerdo con los valores de la Tabla 3.1 y las ecuaciones de la Tabla 3.2, se estima la temperatura de ebullición del compuesto.

$$T_b = 198.2 + [(6 * 26.73) + (6 * 31.01) + (2 * 23.58)(1 * 52.10)]$$

$$T_b = 643.9K$$

El resto de las propiedades estimadas se tabulan en la Tabla 3.3

Tabla 3.3. Valores estimado para algunas propiedades del 4, 6 DMDBT por el método de Joback y Reid (1987).

Propiedad	Valor Estimado	Unidades
Tb	643.9	K
Tf	463.13	K
Tc	899.22	K
Pc	29.12	atm
Vc	623.5	cm <sup>3</sup> /Kmol
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	245.61	kJ/mol
$\Delta G_{f,298}^{\circ}$	385.76	kJ/mol
$\Delta H_v$	59.648	kJ/mol

Estos resultados se comparan con los que se obtienen con el simulador ASPEN PLUS, en donde se va a llevar a cabo la simulación del proceso de Destilación-Reactor Lateral y además se comparan también con los resultados obtenidos del simulador ICAS 5 (Integrated Computer Aided System).

Tablas 3.4. Valores estimados de algunas propiedades físicas y termodinámicas del 4,6 DMDBT, con los simuladores ASPEN PLUS y ICAS 5.

ASPEN PLUS			ICAS 5		
Propiedad	Valor Estimado	Unidades	Propiedad	Valor Estimado	Unidades
Tb	643.7	K	Tb	643.7	K
Tc	898.943	K	Tc	898.94	K
Pc	28.74	atm	Pc	29.12	atm
Vc	0.6235	m <sup>3</sup> /Kmol	Vc	0.6235	m <sup>3</sup> /Kmol
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	245.61	KJ/mol	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	245.61	KJ/mol
$\Delta G_{f,298}^{\circ}$	385.82	KJ/mol	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$	385.82	KJ/mol
$\Delta H_v$	62.77	KJ/mol	$\Delta H_v$	59.65	KJ/mol
Zc	0.243	-	Zc	0.243	-
$\omega$	0.582	-	$\omega$	0.584	-

Ambos simuladores tienen en su base de datos otros métodos para el cálculo de las propiedades físicas y termodinámicas; sin embargo se utilizó el método de contribución de grupos de Joback (1984) para el ASPEN PLUS y el de Joback y Reid (1987) para el ICAS 5 para corroborar la precisión y exactitud en los valores calculados en el simulador.

Es importante mencionar que en la base de datos del simulador ASPEN PLUS no se encuentran definidos algunos compuestos que se van a utilizar durante el desarrollo de este trabajo, por ejemplo el 4-MDBT, el 4,6-DMDBT y algunos productos de las reacciones de hidrodesulfuración (3-MCHT, por ejemplo). Por lo tanto es de vital importancia la definición de estos en el simulador, además del cálculo de sus propiedades.

### 3.1.1 Estimación de parámetros y definición de especies puras en el simulador Aspen Plus.

En la Figura 3.3 se muestra un ejemplo de cómo se efectúa la definición y el cálculo de las propiedades de los compuestos que no aparecen en la base de datos del simulador. Primero, se introduce en el folder *Components* el nombre del compuesto a definir, el siguiente paso, abrir el folder *Properties* y en el folder *Estimation* se selecciona la opción *estimate all missing parameters*. En seguida, en el folder *Molecular Structure*, se define en la ventana *General* la estructura molecular del compuesto. Para completar esta forma la molécula se esboza como se muestra en la Figura 3.2. A cada átomo, excepto al hidrógeno, se le proporciona un número y así se define la molécula, de acuerdo a su conectividad, es decir, el átomo 1 de tipo Carbono se conecta al átomo 2 también de tipo carbono, con un doble enlace, Figura 3.3a.

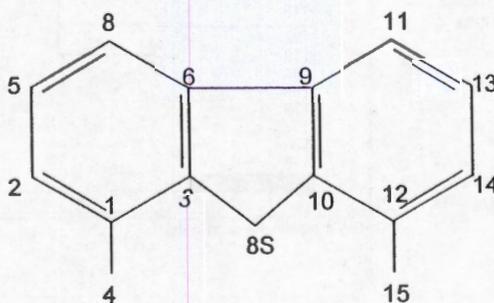
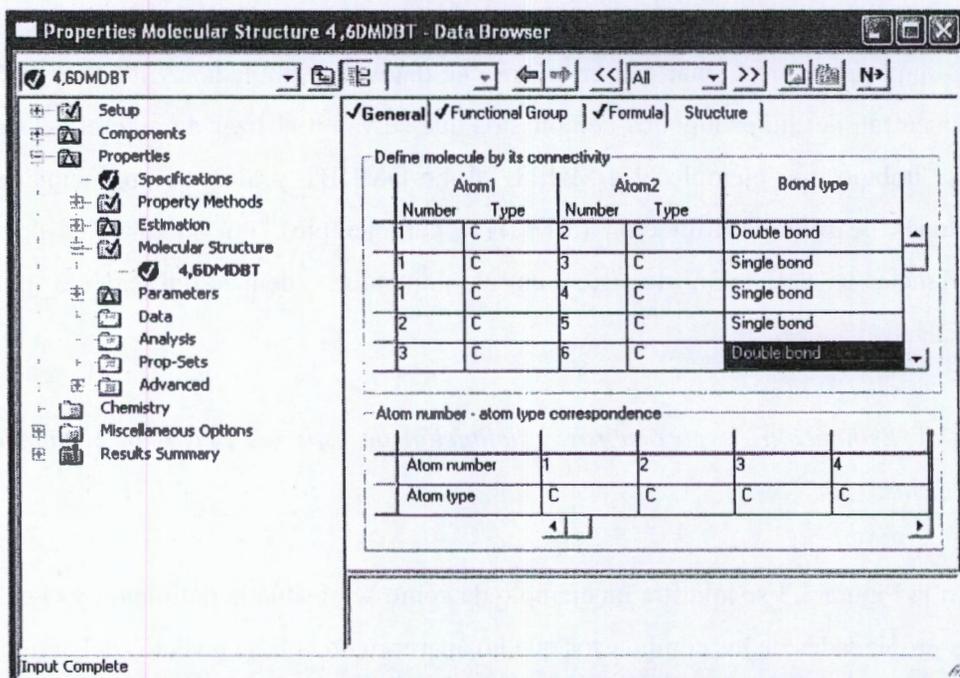
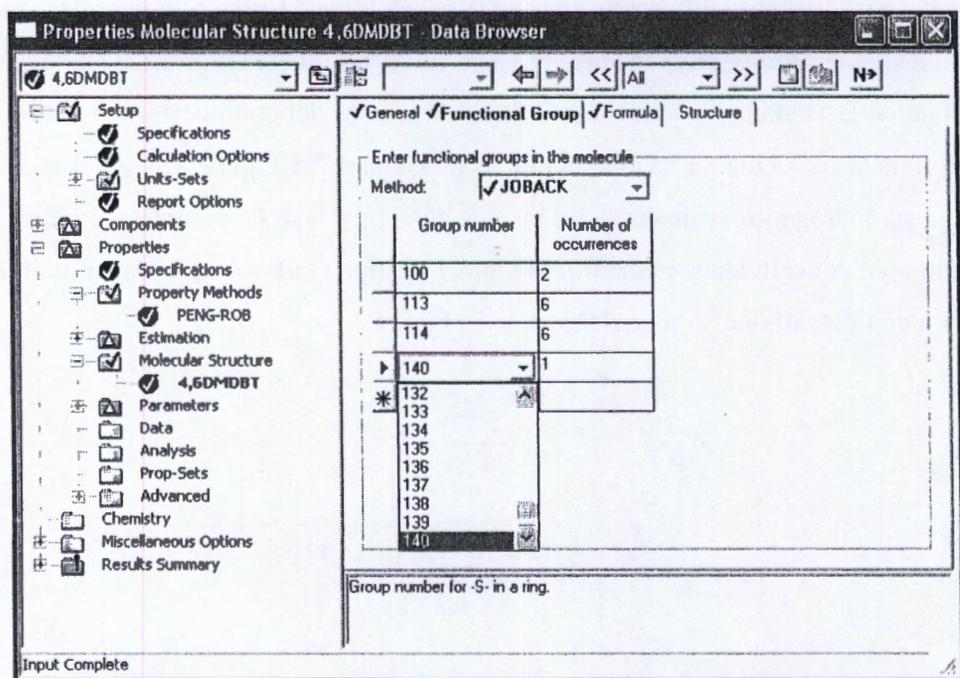


Figura 3.2 Estructura molecular del 4, 6 DMDBT con conectividad.

En la ventana *Functional Group*, se elige el método con el que se va a realizar la estimación de las propiedades físicas y termodinámicas, definiendo también los grupos funcionales presentes en la molécula Figura 3.3b. Finalmente, se ejecuta la simulación, y en la Figura 3.3c se muestran los resultados de las propiedades estimadas para el 4,6-DMDBT.



a)



b)

Properties Estimation Results - Data Browser

Results

Components  
Properties  
Estimation  
Results  
Compare Results  
Parameters  
Results  
Results Summary  
Run Status

Pure Component | T-Dependent | Binary | UNIFAC Group

Component: 4,6DMDBT Formula: C14H12S

Estimated pure component parameters:

PropertyName	Parameter	Estimated value	Units	Method
MOLECULAR WEIGHT	MW	212.31528		FORMULA
NORMAL BOILING POINT	TB	643.7	K	JOBACK
CRITICAL TEMPERATURE	TC	898.942634	K	JOBACK
CRITICAL PRESSURE	PC	2912387.52	N/SQM	JOBACK
CRITICAL VOLUME	VC	0.6235	CUM/KMOL	JOBACK
CRITICAL COMPRES.FAC	ZC	0.2429553		DEFINITI
IDEAL GAS CP AT 300 K		212766.586	J/KMOL-K	BENSON
AT 500 K		343065.244	J/KMOL-K	BENSON
AT 1000 K		489909.231	J/KMOL-K	BENSON
STD. HT.OF FORMATION	DHFORM	116175000	J/KMOL	BENSON
STD.FREE ENERGY FORM	DGFORM	385820000	J/KMOL	JOBACK
VAPOR PRESSURE AT TB		101316.026	N/SQM	RIEDEL
AT 09*TC		1146132.17	N/SQM	RIEDEL
AT TC		2912387.52	N/SQM	RIEDEL
ACENTRIC FACTOR	OMEGA	0.58244001		DEFINITI
HEAT OF VAP AT TB	DHVLB	62769198.1	J/KMOL	DEFINITI
LIQUID MOL VOL AT TB	VB	0.22177659	CUM/KMOL	GUNN-YAM
PARACHOR	PARC	467.7		PARACHOR

Results Available

c)

Figura 3.3. Cálculo de las propiedades físicas del 4, 6 DMBT en el simulador ASPEN PLUS, a) definición de la estructura molecular., b) Definición de los grupos funcionales presentes en la molécula, c) parámetros estimados.

Para calcular las propiedades físicas de los compuestos de los cuales se carece de información, así como la definición de cada uno de estos en el Aspen Plus, es necesario utilizar un “método de propiedad” que es una colección de métodos y modelos que Aspen Plus usa para calcular las propiedades termodinámicas y de transporte. Las propiedades termodinámicas son: el coeficiente de fugacidad, entalpía, entropía, energía libre de Gibbs; y las propiedades de transporte: la viscosidad, conductividad térmica, coeficiente de difusión y tensión superficial, entre otras.

Aspen Plus incluye diferentes métodos suficientes para la mayoría de las aplicaciones; estos métodos se refieren a ecuaciones de estado.

La elección de un método apropiado es comúnmente la decisión clave que determina la exactitud o precisión de los resultados de las simulaciones. Aunque actualmente no se cuenta con una ecuación de estado que prediga con exactitud el comportamiento de las sustancias en cualquier condición, si existen una serie de ecuaciones de estado que son lo suficientemente precisas. Entre las ecuaciones de estado más empleadas sobresalen las cúbicas. De ellas entre las más conocidas y utilizadas se encuentra la ecuación de Peng-Robinson. La ecuación de estado de PENG-ROB ha demostrado ser eficiente en la reproducción de las presiones de vapor de los hidrocarburos.

En el siguiente esquema, Figura 3.4, se muestra una forma útil para llevar a cabo la elección de una ecuación de estado, de acuerdo con el sistema con el que se va a trabajar.

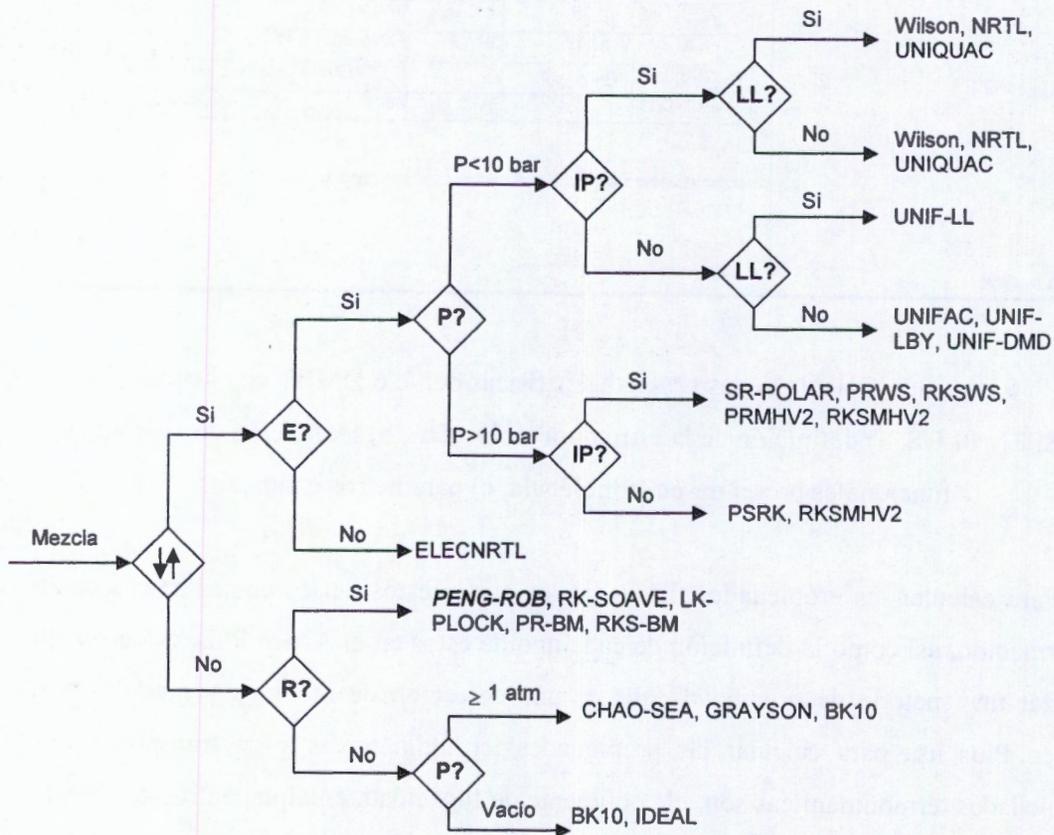


Figura 3.4 Guía para la elección de un método de propiedad (Ecuación de estado)

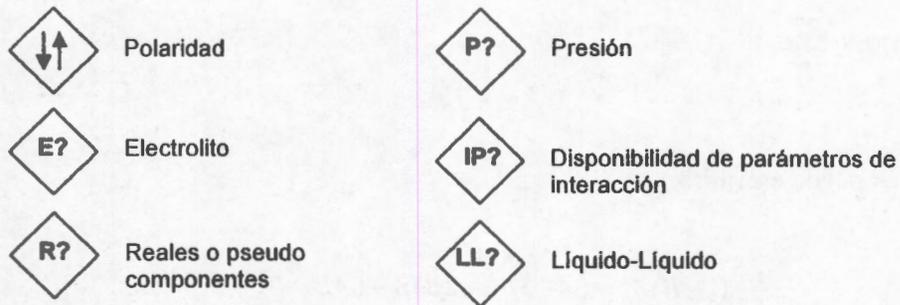


Figura 3.4 Guía para la elección de un método de propiedad (Ecuación de estado)

### 3.2 Ecuación de estado de Peng-Robinson

De acuerdo con las recomendaciones del esquema de la Figura 3.3 y las sugerencias previas que aporta el simulador, además del conocimiento previo sobre la aplicación de la ecuación de estado de Peng-Robinson a los sistemas con hidrocarburos, se seleccionó dicha ecuación para llevar a cabo la simulación.

La ecuación de Peng-Robinson (1976) fue desarrollada para cumplir los siguientes objetivos:

1. Poder expresar los parámetros en función de las propiedades críticas ( $T_c$ ,  $P_c$ ) y el factor acéntrico.
2. La creación de un modelo preciso cerca del punto crítico, particularmente para cálculos del factor de compresibilidad y la densidad líquida.
3. Emplear sólo un parámetro en las reglas de mezclado, sobre las interacciones binarias, que debía ser independiente de la presión, temperatura y composición.
4. Poder aplicar la ecuación en los cálculos de todas las propiedades de los fluidos en procesos naturales de gases.

La ecuación se escribe como sigue:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) - b(V-b)}$$

Donde:

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

También puede escribirse:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0$$

donde:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad B = \frac{bP}{RT} \quad Z = \frac{PV}{RT}$$

A temperatura diferente a la temperatura crítica,

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega)$$

Donde  $\alpha$  es una función adimensional de la temperatura reducida y el factor acéntrico y está dada por:

$$\alpha = 1 + [(0.37464 + 1.54226\omega + 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$$

La definición de la ecuación de estado en el simulador, con la cual se va a llevar a cabo la simulación, se realiza seleccionando en el fólder *Properties* la ventana *property method*, entonces es en este paso donde se define el método con el que se va a trabajar, en este caso, la ecuación de Peng Robinson (PENG – ROB), Figura 3.5.

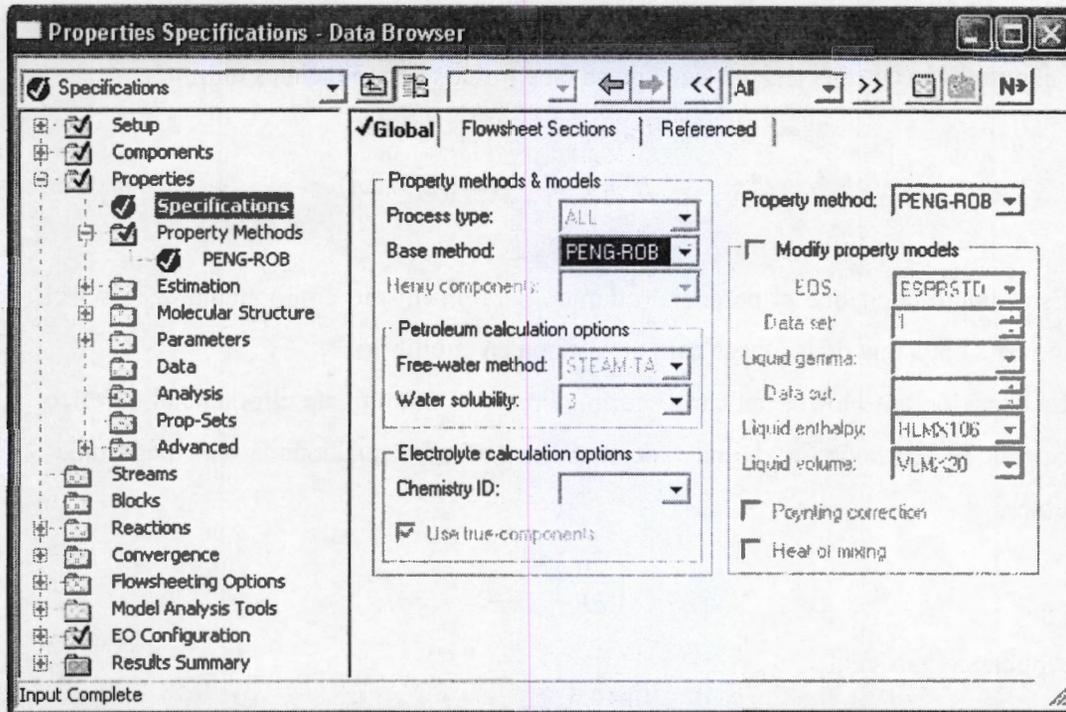


Figura 3.5. Elección del método de propiedad en el simulador ASPEN PLUS.

### 3.3 Equilibrio de fases

Una vez que se cuenta con la información necesaria de las propiedades físicas y termodinámicas, se realiza la evaluación del criterio de equilibrio, para la obtención de los diagramas de equilibrio líquido-vapor para algunas mezclas.

#### 3.3.1 Equilibrio líquido-vapor

Para llevar a cabo el análisis de destilación que involucra separación por equilibrio líquido-vapor, es necesario estimar las composiciones de las mezclas de vapor y líquido en equilibrio. El primer punto para realizar los cálculos del equilibrio líquido-vapor es el criterio de equilibrio

Normalmente el equilibrio se expresa utilizando magnitudes intensivas como la presión, la temperatura y los potenciales químicos. Por lo tanto, teniendo en cuenta que para un sistema de  $n$  componentes, la energía interna es también función del número de moles de los distintos componentes presentes y que la energía de Gibbs está relacionada

con la energía interna, partiendo de la ecuación anterior se obtiene un criterio general para el equilibrio entre fases, que se expresa en términos de potenciales químicos

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3 = \dots \mu_i^n \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

Esto quiere decir que el potencial químico para un mismo componente debe ser el mismo para cada una de las fases para un sistema en equilibrio.

La ecuación anterior se aplica de forma directa. Comúnmente el potencial químico se expresa en términos de alguna función termodinámica relacionada con magnitudes medibles.

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \underline{V}$$

Aplicando gas ideal

$$\begin{aligned} d\mu &= \underline{V} dP \\ &= \frac{RT}{P} dP \\ &= RT d \ln P \end{aligned}$$

Integrando se obtiene

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P$$

La fugacidad de un componente en una mezcla gaseosa real puede también definirse en términos del potencial químico, ya que es posible considerar la fugacidad como la presión efectiva del componente en la mezcla. Sabiendo que todo gas tiende a comportarse como ideal conforme  $P \rightarrow 0$ , entonces  $f_i$  tenderá a ser igual a la presión parcial del componente en la mezcla.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i$$

Entonces se puede deducir una nueva formulación del criterio de equilibrio en función de las fugacidades.

$$f_i^1 = f_i^2 = f_i^3 = \dots f_i^n \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

Este último criterio requiere que, para que un sistema de  $\pi$  fases a la misma  $T$  y  $P$ , se encuentre en equilibrio, la fugacidad de cada componente debe de ser la misma en todas las fases.

Para dos fases en equilibrio (líquido - vapor) se tiene que:

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v$$

$$\hat{f}_i^v = y_i P \hat{\Phi}_i^v$$

$$\hat{f}_i^l = x_i P \hat{\Phi}_i^l$$

$$y_i P \hat{\Phi}_i^v = x_i P \hat{\Phi}_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\Phi}_i^l}{\hat{\Phi}_i^v}$$

El coeficiente de fugacidad para cualquier líquido o vapor puro es función de su temperatura y presión. Este se define como la relación entre la fugacidad y la presión parcial. Para un componente  $i$  en fase vapor, se expresa como

$$\phi_i = \frac{f_i^v}{P_i} = \frac{f_i^v}{y_i P}$$

El coeficiente de fugacidad de un componente  $i$  en una fase (líquida o vapor) puede determinarse mediante la siguiente ecuación (Prausnitz et. al, 1986):

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_V^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z$$

Donde:

$Z = \frac{PV}{RT}$  es el factor de compresibilidad de la mezcla.

Para emplear la ecuación anterior para calcular el coeficiente de fugacidad en las fases líquida y vapor en una mezcla, se requieren datos volumétricos, preferentemente en la forma de una ecuación de estado. Entonces se introduce la ecuación de estado de Peng Robinson antes definida, para poder representar todas las fases, asumiendo que

esta ecuación es válida para reproducir el comportamiento del equilibrio líquido vapor de la mezcla en ambas fases. Por tanto derivando e integrando se obtiene

$$\ln \phi_k = \frac{b_k}{b}(Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[ \frac{2 \sum_{j=1}^c \chi_i a_{jk}}{A} - \frac{b_k}{b} \right] \ln \left[ \frac{Z+2.414B}{Z-0.414B} \right]$$

Donde.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2}$$

En la última ecuación  $\delta_{ij}$  es un coeficiente de interacción binario que caracteriza la mezcla formada por el componente  $i$  y el componente  $j$  y  $\chi_i$  es la fracción mol del componente  $i$ .

### 3.4 Definición de la Velocidad de Reacción en el simulador ASPEN PLUS

Para llevar a cabo la simulación del reactor de HDS es necesario definir las cinéticas de reacción en el simulador, para cada uno de los compuesto azufrados involucrados en la reacción, por ello en las siguientes líneas se hace una descripción de la metodología que se siguió para insertar las velocidades de reacción en el simulador.

La estructura de la expresión de velocidad de reacción del tipo LHHW está definida en el simulador como:

$$r = \frac{(\text{factor cinético})(\text{expresión de la fuerza motriz})}{(\text{expresión de adsorción})}$$

Donde:

$$\text{El Factor cinético} = k e^{-E_A/RT}$$

$$\text{La expresión de la fuerza motriz} = K_1(\prod C_i^{u_i}) - K_2(\prod C_j^{v_j})$$

$$\text{Y la expresión de adsorción} = \left\{ \sum K_i(\prod C_j^{v_j}) \right\}^m$$

- $\gamma$  es la velocidad de reacción  
 $k$  es el factor preexponencial  
 $T$  es la temperatura en K  
 $E_A$  es la Energía de Activación  
 $R$  es la Constante universal de los gases  
 $C$  es la Concentración en  $\text{kmol/m}^3$   
 $m$  es el exponente de la expresión de adsorción  
 $K_1, K_2, K_i$  son las constantes de adsorción  
 $\nu$  es el exponente de la concentración

Para definir en el simulador los coeficientes tanto de la expresión de la fuerza motriz como los de la expresión de adsorción, se escribe una ecuación para las constantes de equilibrio

$$\ln K_i = A_i + B_i/T + C_i \ln(T) + D_i T$$

Donde:

- $K$  es la constante de equilibrio  
 $T$  es la temperatura (K)  
 $A_i, B_i, C_i, D_i$ , son los coeficientes que se definen en el simulador

Para mostrar cómo se efectúa la introducción de las cinéticas de reacción en el simulador se toma como ejemplo la expresión cinética de la molécula del dibenzotiofeno.

$$r_{DBT,i} = \frac{k_{DBT} K_{DBT} K_H C_{DBT} C_H}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + \sqrt{K_H C_H + K_{Bph} C_{Bph} + K_S C_S})^3}; \quad i = \sigma,$$

$\sigma$ : Hidrogenólisis

Donde:

$$k_{DBT,\sigma} = 6787100 \exp\left(\frac{-122.77 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{cat} \cdot \text{s}}$$

$$K_{DBT,\sigma} = 7.5687 \times 10^1 \quad [=] \text{m}^3 / \text{kmol}$$

$$K_{H,\sigma} = 3.3631 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{113.232 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \text{m}^3 / \text{kmol}$$

$$K_{BpH,\sigma} = 3.8498 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{48.214 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \text{m}^3 / \text{kmol}$$

$$K_{S,\sigma} = 1.4712 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{105.67 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad [=] \text{m}^3 / \text{kmol}$$

Entonces el factor cinético está dado por:

$$k_{DBT,\sigma} = 6787100 \exp\left(\frac{-122.77 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

Donde el factor preexponencial tiene un valor de 6787100 kmol/kg<sub>cat</sub>s. Este valor se introduce en el simulador como se muestra en la Figura 3.6.

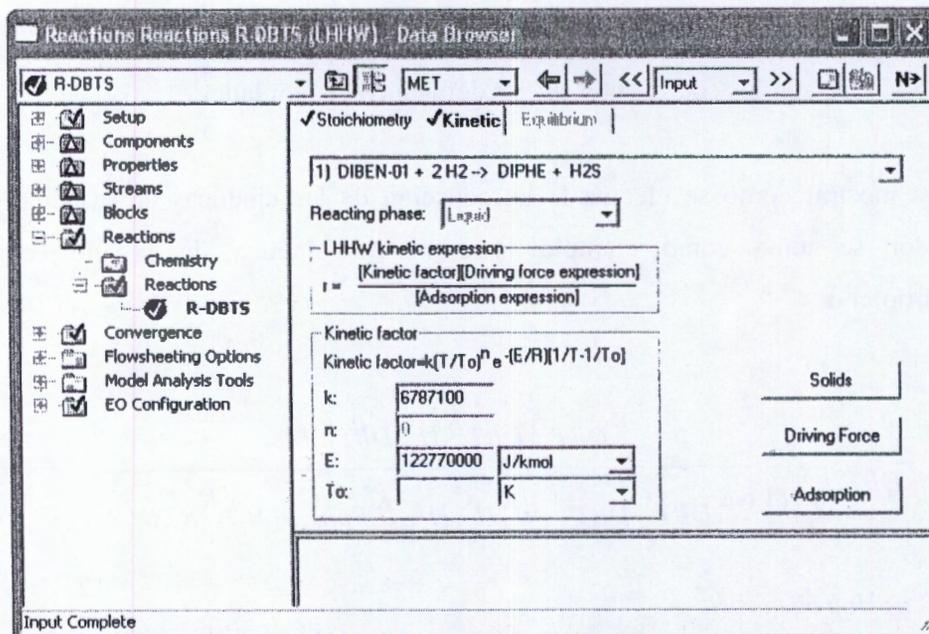


Figura 3.6. Simulación Reactor de HDS. Definición de la cinética de reacción en el simulador

Para la expresión de la fuerza motriz, la constante de equilibrio  $K_f$  se define como sigue:

$$K_1 = K_{DBT} K_H \Rightarrow K_1 = 254.544 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{113.232 \times 10^6}{RT}\right)$$

Aplicando la ecuación para obtener los coeficientes  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ , y  $D_i$ .

$$\ln K_i = A_i + B_i/T + C_i \ln(T) + D_i/T$$

$$K_i = e^{(A_i + B_i/T + D_i/T + C_i \ln T)}$$

$$K_i = e^{A_i} e^{B_i/T} e^{D_i/T} T^{C_i} \quad D, C = 0$$

$$K_i = e^{A_i} e^{B_i/T}$$

Para  $K_1$

$$e^{A_i} = 254.544 \times 10^{-11}, \quad A_i = -19.7889$$

$$B_i = \frac{113.232 \times 10^6}{R}, \quad B_i = 13,619.41$$

$$R = 8314 \text{ J/kmol}$$

En la Figura 3.7 se ilustra cómo se introducen estos valores en el simulador.

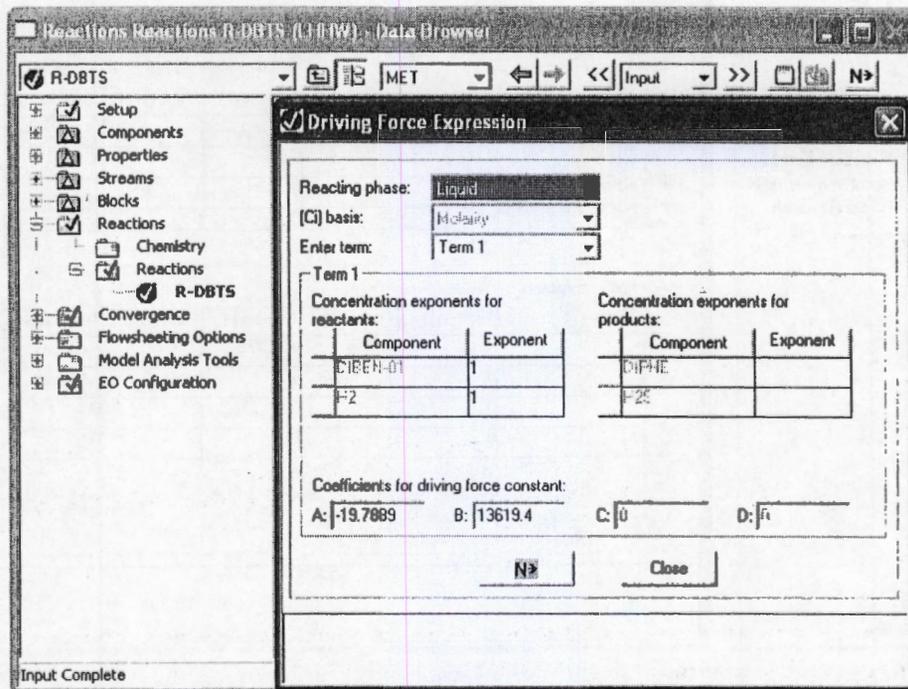


Figura 3.7. Simulación del reactor HDS. Definición de los coeficientes de la constante de equilibrio  $K_f$ .

Siguiendo el mismo procedimiento, se obtienen los coeficientes de las constantes de equilibrio en la expresión de adsorción y se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.5. Coeficientes de las constantes de equilibrio y adsorción para DBT.

	$A_i$	$B_i$	$C_i$	$D_i$
$K_I$	-19.7889	13,619.41	0	0
$K_{DBT}$	4.3266	0	0	0
$K_{BPH}$	-12.0578	6,809.70	0	0
$K_{H_2S}$	-18.0346	12,709.88	0	0

En la Figura 3.8 se muestra la introducción de la expresión de adsorción, con los valores de los coeficientes  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ , y  $D_i$  de las constantes de equilibrio.

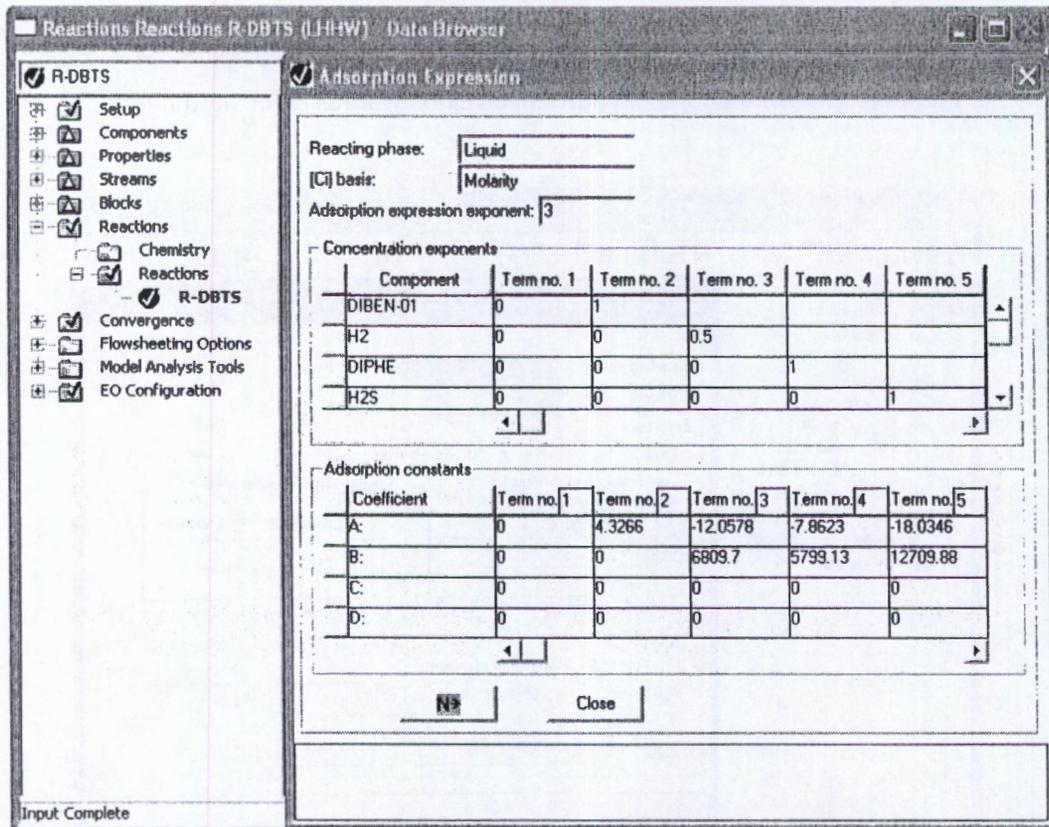


Figura 3.8 Simulación del reactor HDS. Definición de los coeficientes de las constantes de equilibrio en la expresión de adsorción.

En las siguientes tablas, se resumen los valores de los coeficientes de las constantes de equilibrio y adsorción para los compuestos azufrados restantes.

Tabla 3.6. Coeficientes de las constantes de equilibrio y adsorción para Tiofeno.

	<i>A<sub>i</sub></i>	<i>B<sub>i</sub></i>	<i>C<sub>i</sub></i>	<i>D<sub>i</sub></i>
<i>K<sub>I</sub></i>	-1.3463	5364.45	0	0
<i>K<sub>H</sub></i>	1.5384	0	0	0
<i>K<sub>TH</sub></i>	-4.0989	5364.45	0	0
<i>K<sub>H2S</sub></i>	2.2105	0	0	0

Tabla 3.7. Coeficientes de las constantes de equilibrio y adsorción para BZ.

	<i>A<sub>i</sub></i>	<i>B<sub>i</sub></i>	<i>C<sub>i</sub></i>	<i>D<sub>i</sub></i>
<i>K<sub>I</sub></i>	8.7952	0	0	0
<i>K<sub>H</sub></i>	1.2293	0	0	0
<i>K<sub>BZ</sub></i>	6.3366	0	0	0
<i>K<sub>H2S</sub></i>	5.779	0	0	0

Tabla 3.8. Coeficientes de las constantes de equilibrio y adsorción para 4,6 DMDBT.

	<i>A<sub>i</sub></i>	<i>B<sub>i</sub></i>	<i>C<sub>i</sub></i>	<i>D<sub>i</sub></i>
<i>K<sub>I</sub></i>	-21.2230	13,630.40	0	0
<i>K<sub>DBT</sub></i>	4.3266	0	0	0
<i>K<sub>H</sub></i>	-12.0578	6,815.20	0	0
<i>K<sub>BPH</sub></i>	-7.8623	5,779.13	0	0
<i>K<sub>4,6</sub></i>	2.8925	0	0	0

Tabla 3.9. Coeficientes de las constantes de equilibrio y adsorción para DBT (Broderick y Gates)

	<i>A<sub>i</sub></i>	<i>B<sub>i</sub></i>	<i>C<sub>i</sub></i>	<i>D<sub>i</sub></i>
<i>K<sub>I</sub></i>	6.5792	-1924.46	0	0
<i>K<sub>DBT</sub></i>	-1.0216	2285.3	0	0
<i>K<sup>2</sup><sub>DBT</sub></i>	-3.4296	4570.6	0	0
<i>K<sub>H</sub></i>	8.2940	-4209.77	0	0
<i>K<sub>DBT</sub> K<sub>H</sub></i>	7.272	-1924.46	0	0
<i>K<sup>2</sup><sub>DBT</sub> K<sub>H</sub></i>	4.864	360.0837	0	0
<i>K<sub>H2S</sub></i>	336.47x10 <sup>-3</sup>	-2646.14	0	0
<i>K<sub>DBT</sub>K<sub>H2S</sub></i>	-1.3783	-360.837	0	0
<i>K<sub>H</sub> K<sub>H2S</sub></i>	8.6305	-6855.91	0	0
<i>K<sub>DBT</sub> K<sub>H</sub> K<sub>H2S</sub></i>	6.9157	-4570.6	0	0
<i>K<sup>2</sup><sub>H2S</sub></i>	-0.7133	-5292.28	0	0
<i>K<sub>H</sub> K<sup>2</sup><sub>H2S</sub></i>	7.5807	-9502.04	0	0

Una vez que se cuenta con esta información básica necesaria definida en el simulador y que es clave para llevar a cabo la simulación de cada una de las operaciones, se realizan las diferentes simulaciones, los resultados obtenidos y la discusión de estos se reportan en el capítulo 5.

El siguiente paso es la definición de cada una de las secuencias o configuraciones que se proponen para operar el proceso DRL y se describen en el siguiente capítulo.

## CAPITULO 4

### 4. Aplicación del concepto destilación – reactor lateral

Tomando como punto de partida el diseño conceptual de la columna de destilación reactiva (DR) que plantean Viveros-García et al. (2005), el análisis de gasóleo que efectúan Ma et al. (1995) y los trabajos realizados sobre el concepto de reactor lateral (Krishna et al., 2003), se propone la aplicación del concepto de destilación reactor lateral (DRL) en la hidrodesulfuración del diesel, como una segunda etapa para complementar el proceso convencional de hidrodesulfuración.

Este diseño de proceso consiste en separar el diesel en dos fracciones, como lo sugiere Ma et al.: una ligera, para tratar a los compuestos azufrados con bajo punto de ebullición (tiofeno y benzotiofeno) y una fracción pesada que está compuesta por los compuestos azufrados más refractarios (DBT, 4-MDBT y 4,6 DMDBT). Esta idea ya se maneja por Viveros-García et al. ya que el propósito de colocar dos zonas reactivas, cada una con un catalizador distinto dentro de la columna reactiva, es precisamente hidrodesulfurar en la zona de rectificación los compuestos azufrados ligeros con el catalizador de CoMo y en la zona de agotamiento los azufrados pesados con un catalizador de NiMo.

Entonces en el caso de la destilación con reactores laterales, cada una de estas zonas reactivas que se encuentran dentro de la columna de destilación serían sustituidas por un reactor externo de hidrodesulfuración, como se observa en el esquema de la figura 4.1 en dónde la zona reactiva I que contiene al catalizador de CoMo se sustituye por un reactor externo, cuya alimentación será extraída de una corriente lateral proveniente de la columna de destilación y también usará un catalizador de cómo; la alimentación de hidrógeno ya no va a ser a la columna sino será directamente alimentado al reactor. De la misma forma, la zona reactiva II se desplaza por otro reactor de HDS que será operado con el catalizador de NiMo a las condiciones adecuadas para llevar a cabo la eliminación de azufre de las moléculas refractarias. El efluente de ambos reactores puede o no ser

reciclado a la columna de destilación, dependiendo de la conversión de reactivos que se haya alcanzado en los reactores.

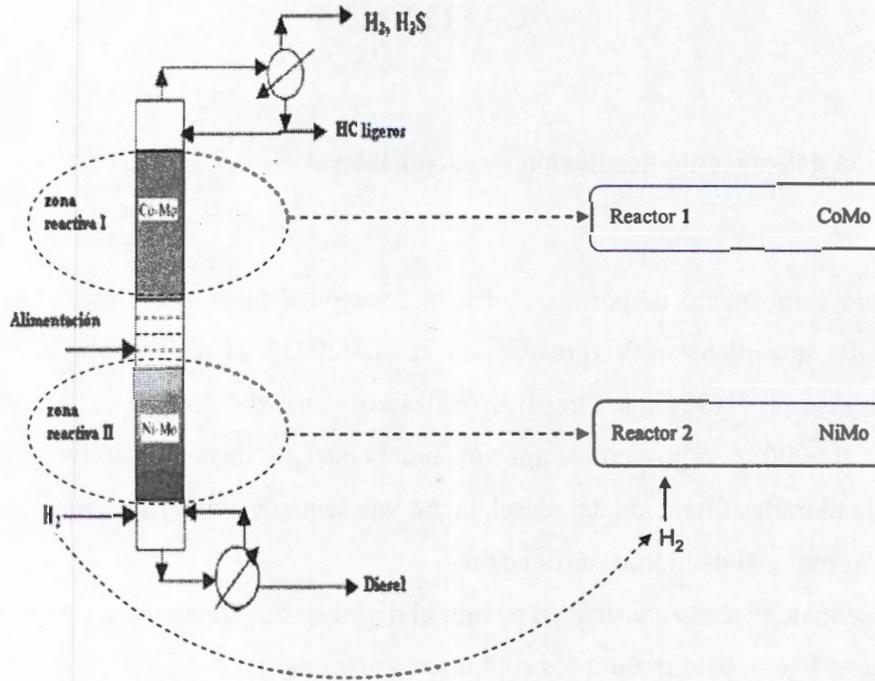


Figura 4.1 Esquema DR- Destilación Reactor Lateral para la HDS de diesel.

Una propuesta para llevar a cabo la aplicación del concepto DRL, esquema I, consiste en lo siguiente: el efluente proveniente del proceso de hidrotratamiento se alimenta a la columna de destilación (en este caso se van a alimentar las mezclas modelo descritas en el capítulo 2), en donde se va a llevar a cabo la separación del diesel. Los compuestos ligeros, tiofeno y benzotiofeno están concentrados en la zona de rectificación y los compuestos pesados (DBT, 4-MDBT y 4,6 DMDBT) se encuentran principalmente en la zona de agotamiento. El primer esquema del diseño consta de una columna de destilación interconectada a dos reactores externos, que serán alimentados directamente de una etapa de cada una de las dos zonas de la columna de destilación, de la zona de rectificación para el primer reactor y de la zona de agotamiento para el segundo reactor. En el diagrama que se muestra en la Figura 4.2 se puede observar el esquema del diseño; una columna de destilación con dos salidas laterales, cada una de estas alimenta a un reactor externo de hidrodesulfuración, cada uno de los reactores opera a las condiciones adecuadas para llevar a cabo las reacciones dependiendo de la reactividad de la alimentación. El reactor

uno opera a una presión de 30 atm, una temperatura de 300 °C y un catalizador de CoMo, mientras el segundo reactor opera a 30 atm de presión y 350°C de temperatura con un catalizador de NiMo. El efluente de cada reactor se recircula a la columna de destilación, obteniendo el diesel con bajo contenido de azufre de las corrientes de los fondos (hidrocarburos pesados) y del destilado (hidrocarburos ligeros).

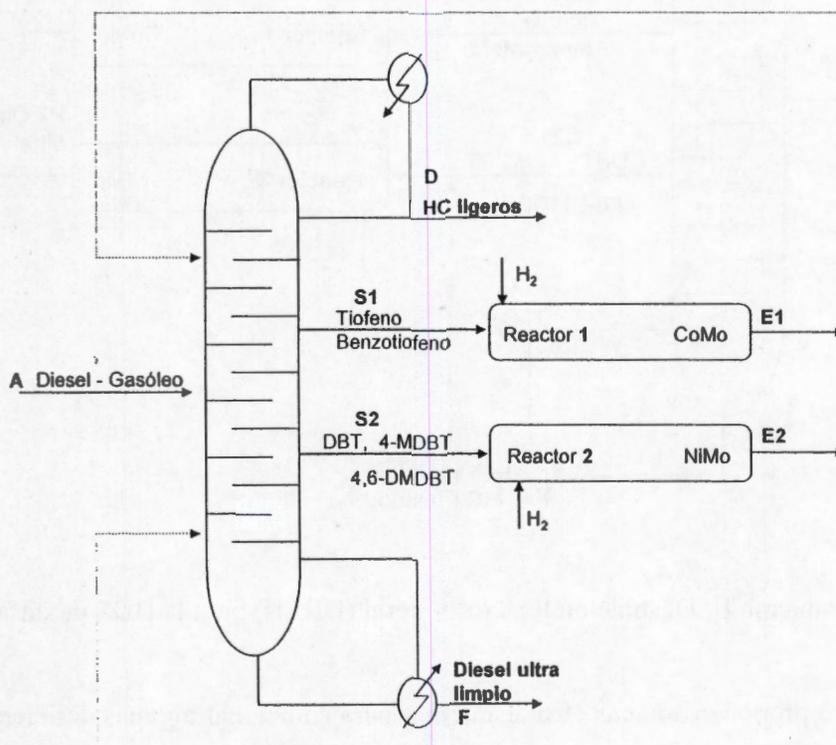


Figura 4.2 Esquema I, Destilación Reactor Lateral (DRLI) para la HDS de diesel.

En la segunda configuración que se propone, esquema II, Figura 4.3, además de alimentar las corrientes laterales (S1 y S2) a los reactores 1 y 2 también se alimentan las corrientes del destilado (D) y los fondos (F), es decir, el reactor 1 se alimenta de la corriente lateral S1 que contiene tiofeno y benzotiofeno y de la corriente del destilado (D), mientras que el reactor 2 se alimenta de la corriente lateral S2 y de la corriente de los fondos (F) de la columna de destilación, ya que tanto la corriente de destilado como de los fondos contienen en su composición una cantidad significativa de compuestos azufrados. Por lo tanto en este caso el efluente de los reactores es el producto final, ya que no hay recirculación a la columna.

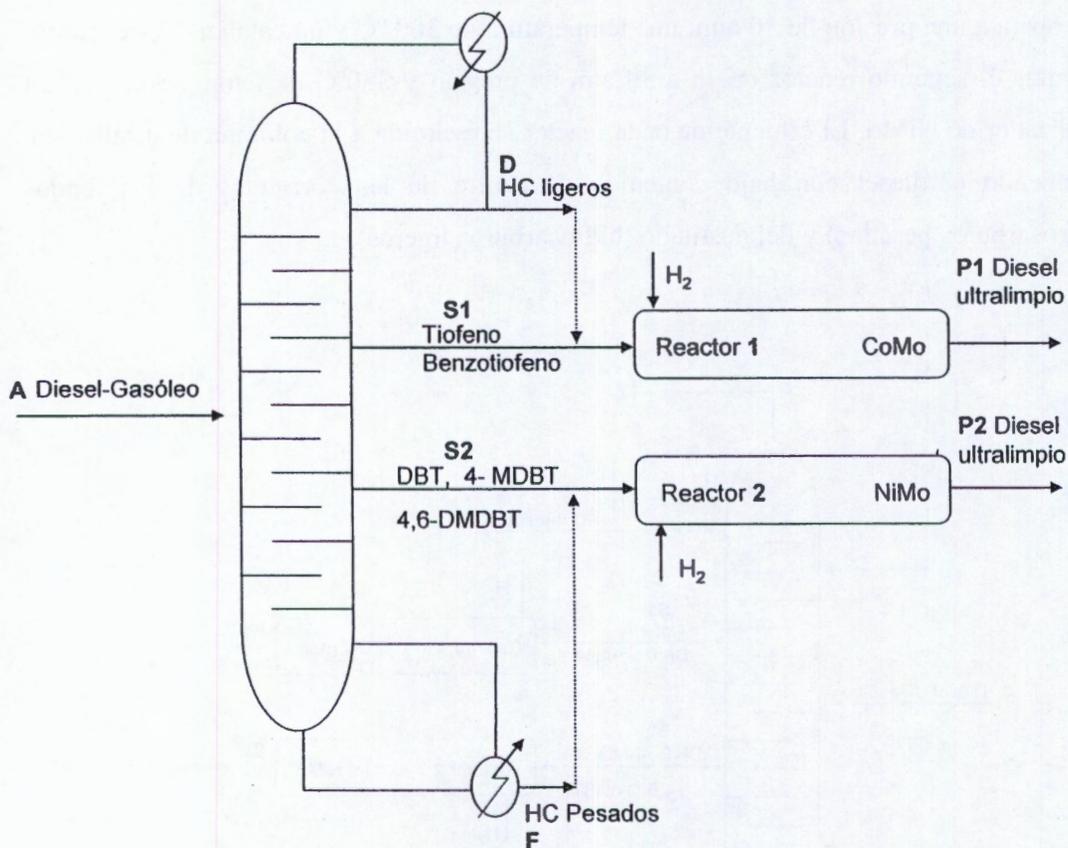


Figura 4.3 Esquema II, Destilación Reactor Lateral (DRLII) para la HDS de diesel.

Sin embargo se proponen además otros esquemas para solucionar algunas deficiencias que surgieron a partir de la simulación de las propuestas iniciales, como: concentraciones altas de los compuestos azufrados en las corrientes de productos, conversiones bajas debidas a la recirculación del efluente del reactor a la columna, esto para los resultados del esquema I, entre otras que se abordarán a detalle en el capítulo 5.

Considerando los resultados que se obtuvieron previamente en la simulación del esquema I, donde se observó que los compuestos se encuentran concentrados principalmente en el domo y en el fondo de la columna, se propone el siguiente esquema de proceso III, Figura 4.4, que es parte de la propuesta que hace Ma et al., (1995). En este caso se destila el diesel en dos fracciones, una de bajo punto de ebullición en donde se va a tratar tiofeno y benzotiofeno en la sección del domo, cuyo efluente será enviado directamente a un reactor de HDS, y una fracción pesada, que se obtiene de la corriente de los fondos, y que contiene los compuestos más pesados como el DBT, 4-MDBT y 4,6 DMDBT (según sea la mezcla), y que también es enviada a un reactor de HDS.

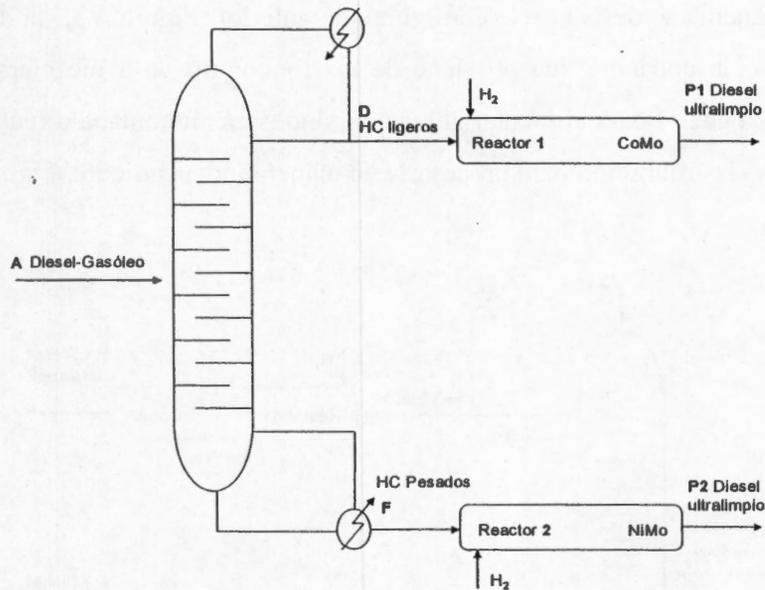


Figura 4.4 Esquema III, Destilación-Reacción (DRI).

La siguiente propuesta consiste en lo siguiente: extraer sólo una corriente lateral de la columna de destilación y mezclarla con la corriente de los fondos. Se agrega una corriente lateral para tratar de extraer de la columna la mayor cantidad de DBT y 4,6 DMDBT, ya que están concentrados en las últimas etapas de la columna. Esta corriente va a alimentar el segundo reactor de HDS; el primer reactor se alimenta con la corriente proveniente del domo, Figura 4.5. El efluente de cada reactor será el producto final, libre de azufre.

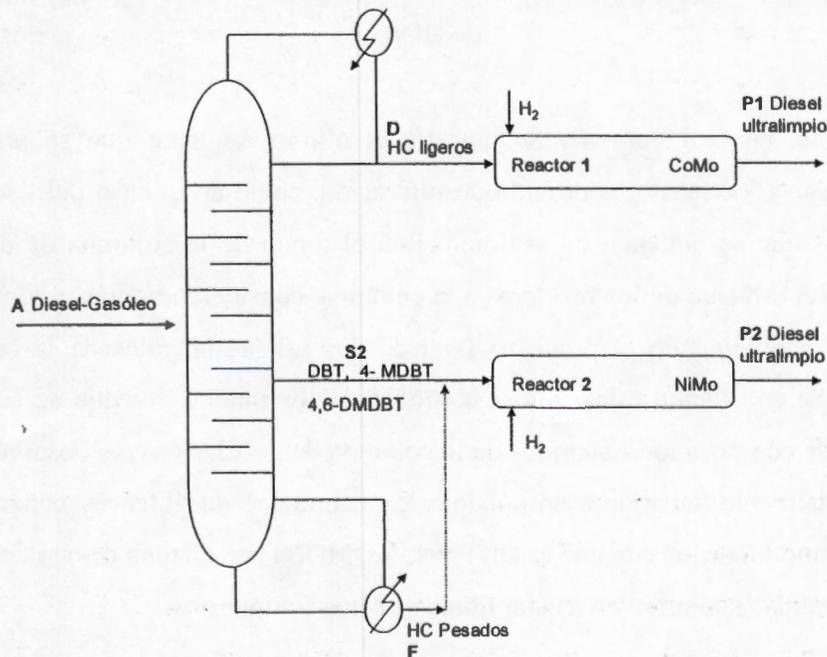


Figura 4.5 Esquema IV, Destilación-Reacción (DRSL), con una salida lateral

El siguiente esquema se deriva de la configuración anterior, Figura 4.5, la diferencia es que en este caso la corriente que proviene de los fondos no va a mezclarse con la corriente de la salida lateral para alimentar al reactor, sino, será alimentada directamente a otro reactor de hidrodesulfuración para procesarla de manera independiente, Figura 4.6.

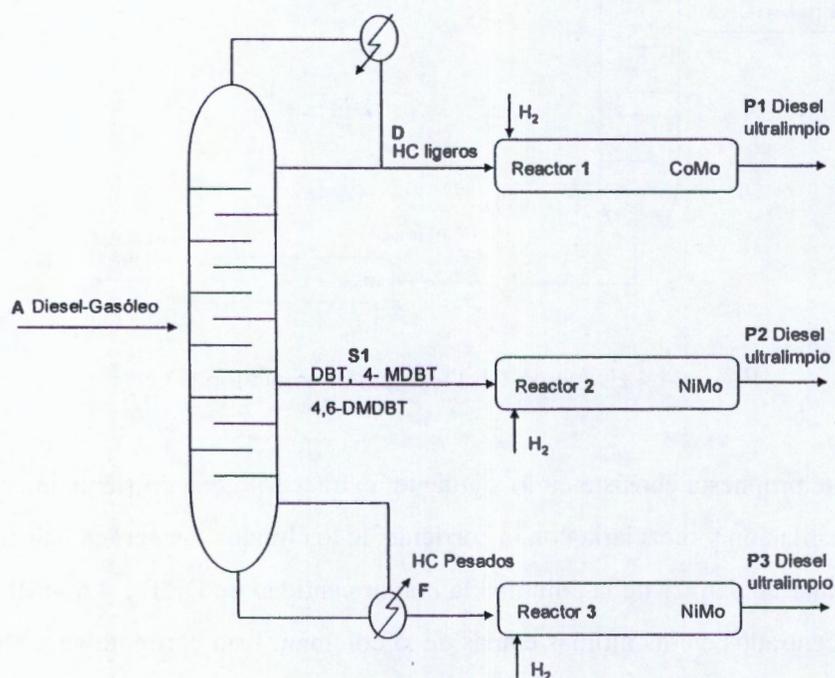


Figura 4.6 Esquema V. Destilación-Reacción (DR3R), una salida lateral y 3 reactores de HDS.

Finalmente, en la Figura 4.7 se muestra el último esquema que se propone. Se propone enviar a los reactores de hidrodesulfuración, como en el caso del Esquema III, las corrientes que se obtienen en el domo y en el fondo de la columna de destilación, recirculando el efluente de los reactores a la columna, considerando que la conversión no es completa y obteniendo el producto final de dos salidas laterales de la columna de destilación. Se consideran estas salidas como productos finales, ya que de acuerdo con los perfiles de composición obtenidos de la columna de destilación, se observó que en la zona de agotamiento hay etapas en donde la concentración de tiofeno y benzotiofeno es nula, del mismo modo sucede con el DBT y 4, 6 DMDBT en la zona de agotamiento. Por lo tanto las salidas laterales van a estar libres de estos compuestos.

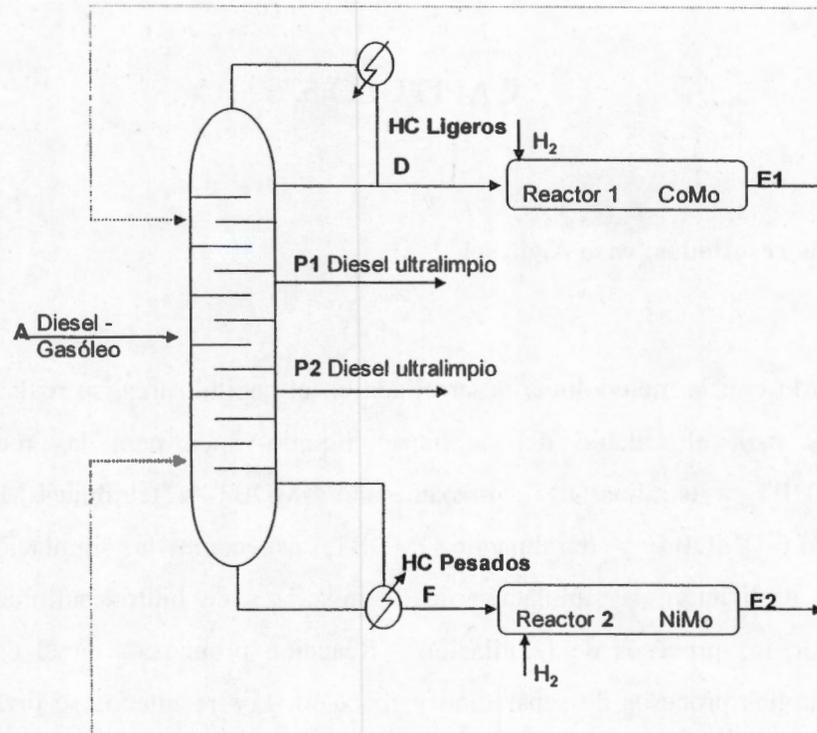


Figura 4.7 Esquema VI. Destilación-Reacción (DRREC), con salidas laterales como productos.

El análisis se lleva a cabo en tres etapas. La primera consiste en realizar la simulación de la columna de destilación, la segunda la simulación de los reactores de HDS y finalmente la integración de los procesos para simular cada uno de los esquemas propuestos. En la siguiente sección, capítulo 5, se están reportados los resultados correspondientes.

## CAPITULO 5.

### 5. Análisis de resultados: caso A, diesel

De acuerdo con la metodología desarrollada en el capítulo tres, se realizaron las simulaciones para el cálculo del equilibrio líquido-vapor para las mezclas *n*-hexadecano/DBT y tetralina/DBT, *n*-hexadecano/4-MDBT y tetralina/4-MDBT, *n*-hexadecano/4,6-DMDBT y tetralina/4,6-DMDBT, así como la simulación de la columna de destilación, la simulación de los reactores de hidrodesulfuración y la simulación de los procesos de Destilación - Reacción propuestos en el capítulo 4, integrando ambos procesos de separación y reacción. Los resultados se presentan en forma gráfica en diagramas que muestran los perfiles correspondientes.

#### 5.1 Diagramas de Equilibrio líquido-vapor

Los diagramas de equilibrio de fases nos muestran la evolución de las fracciones molares a lo largo del proceso. En la Figura 5.1 se muestran los diagramas de fases *T-xy* que se obtuvieron para la mezcla binaria *n*-hexadecano (*n*-c16) con 4,6 DMDBT a 1 y 10 atm de presión. En estos diagramas es posible visualizar el efecto de la presión de operación del sistema.

Para el sistema *n*-hexadecano-4,6 DMDBT, Figura 5.1, se puede observar que el aumento en la presión se refleja en el aumento en la temperatura de equilibrio y en una disminución en la zona de separación.

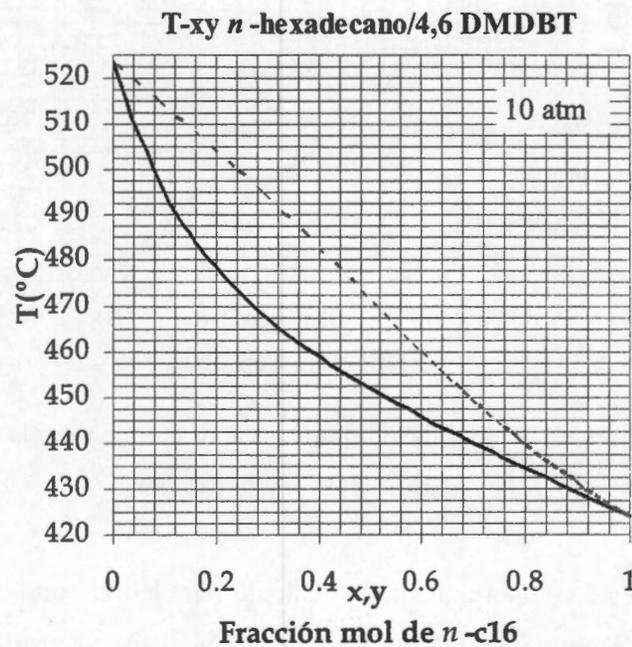
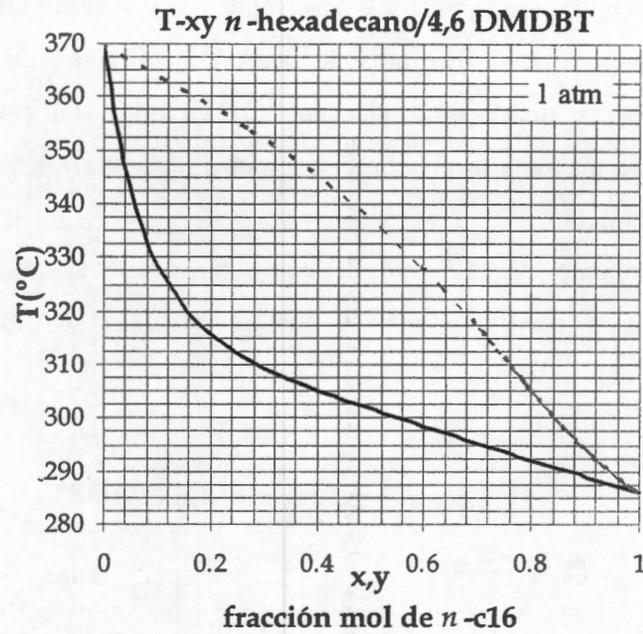


Figura 5.1 Diagramas de equilibrio líquido – vapor para la mezcla 4, 6 DMDBT/*n*-hexadecano a 1 y 10 atm de presión.

Cuando se incrementa la presión de operación, observamos en la curva de equilibrio un comportamiento muy particular, es decir, se identifica una región a partir de una temperatura de 478.25°C y una composición de *n*-c16  $x=0.65$ ,  $y=0.72$ , en donde las

curvas de equilibrio de la fase líquida y la fase vapor no encuentran un punto de unión. Esto se puede observar en el diagrama de fases  $T$ - $xy$ , Figura 5.2, que muestra el equilibrio de la mezcla binaria  $n$ -hexadecano/4,6 DMDBT a una presión de 15 atm (presión ligeramente mayor a la presión crítica del  $n$ -hexadecano), y donde se puede notar este comportamiento.

Este comportamiento de la curva de equilibrio puede ser ocasionado por la proximidad a un punto crítico de la mezcla, punto en el cual la densidad del líquido es igual a la densidad del vapor.

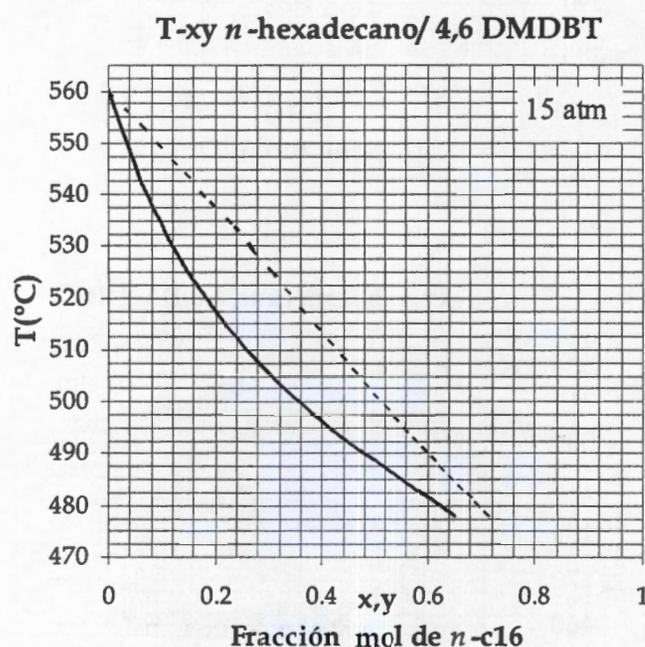


Figura 5.2 Diagrama de equilibrio líquido – vapor para la mezcla 4, 6 DMDBT/ $n$ -hexadecano a 15 atm de presión.

Para verificar este comportamiento, se calculó también el equilibrio de fases para una mezcla binaria tetralina-4,6 DMDBT a 1, 10, 25 y 30 atm de presión, para comparar el efecto de la presión de operación usando otro tipo de solvente. La tetralina es un compuesto con características y propiedades diferentes y que también forma parte de una mezcla de diesel. La presión crítica de la tetralina es de 36 atm. En la Figura 5.3, se muestra el diagrama  $T$ - $xy$ , a 1 y 10 atm de presión.

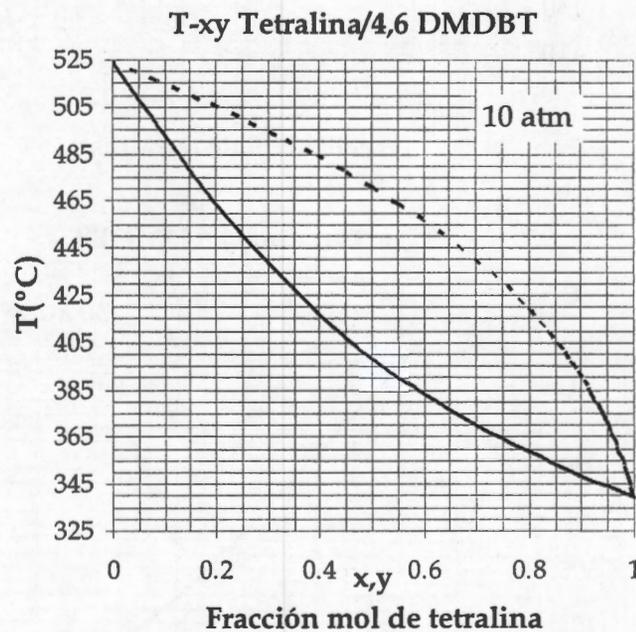
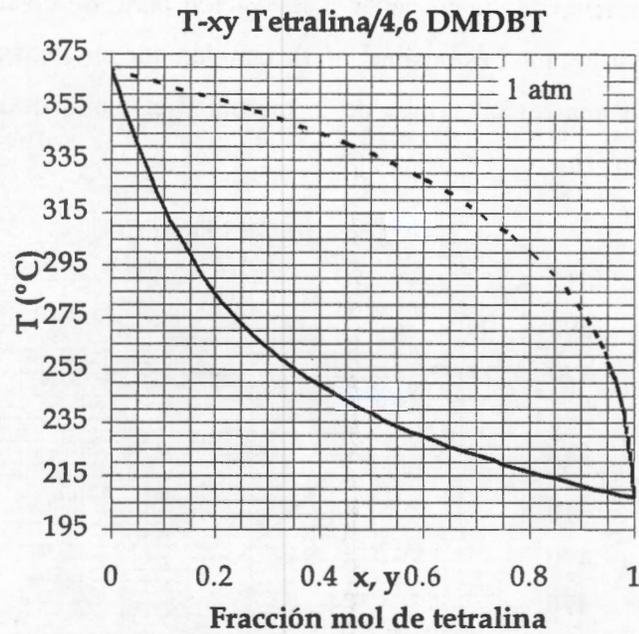


Figura 5.3 Diagramas de equilibrio líquido – vapor para la mezcla Tetralina/4, 6 DMDBT, a 1 y 10 atm de presión.

Se incrementa la presión hasta 25 atm, una presión menor a la presión crítica del 4,6-DMDBT (29 atm) y a una presión mayor, de 30 atm. El diagrama de equilibrio de fases a 25 atm no muestra ninguna alteración; sin embargo a partir de 30 atm, ocurre un comportamiento similar al que se observó en la Figura 5.2, pero en este caso ocurre en

una zona de mayor temperatura y menor composición para el solvente,  $T= 596^{\circ}\text{C}$  y  $x=0.17$  y  $y=0.23$ . Por lo tanto, es posible inferir también que en dichas regiones se esté trabajando cerca de una región crítica de la mezcla y el punto de unión que no se observa sea un punto crítico.

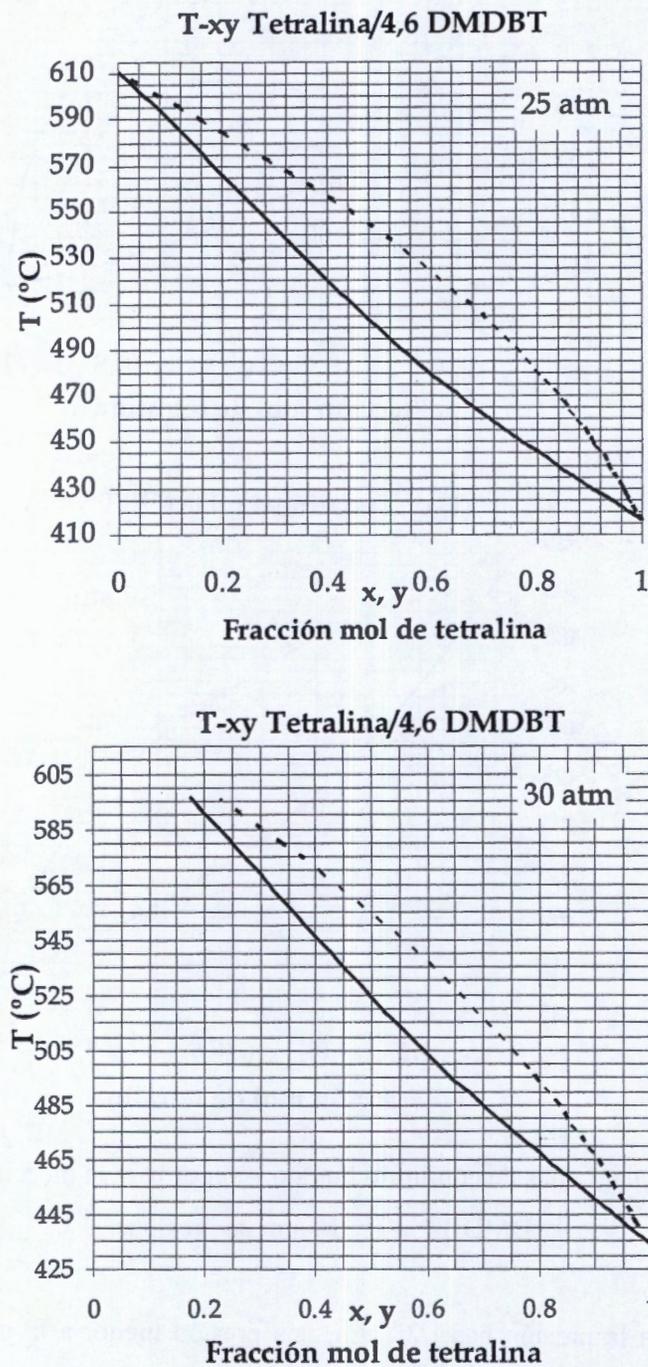


Figura 5.4 Diagramas de equilibrio líquido – vapor para la mezcla Tetralina/4, 6 DMDBT, a 25 y 30 atm de presión.

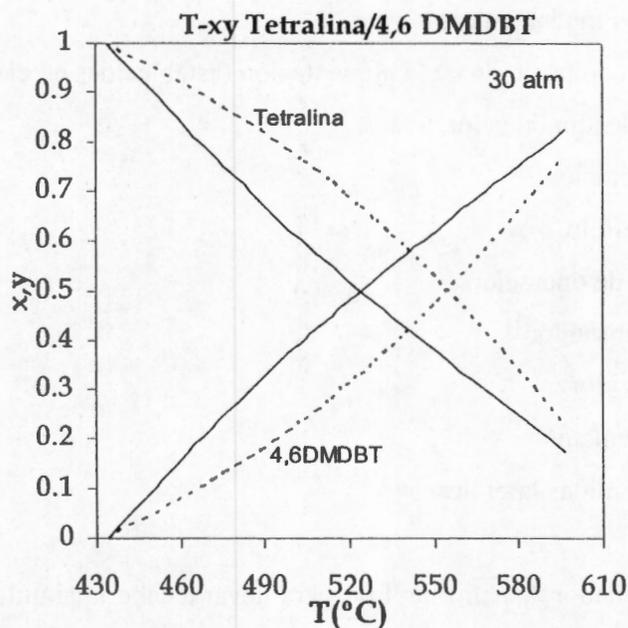


Figura 5.5 Diagrama de equilibrio líquido vapor, mezcla Tetralina/4,6 DMDBT a 30 atm.

Los diagramas de equilibrio de las mezclas DBT/*n*-hexadecano y 4-MDBT/*n*-hexadecano, DBT/tetralina y 4-MDBT/tetralina siguen ligeramente comportamientos similares; estos se reportan en el apéndice A.

## 5.2 Resultados columna de destilación

Para llevar a cabo la simulación de la columna de destilación se consideraron los siguientes aspectos fundamentales:

Flujo molar y composición de la alimentación (establecidas en el capítulo 2)

Temperatura de alimentación

Presión de operación

Relación de reflujo

Etapas totales de operación

Tipo de condensador

Tipo de rehervidor

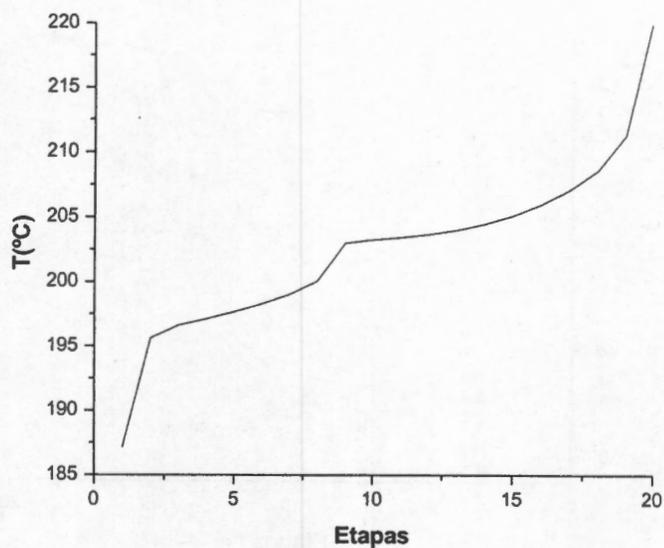
Etapas de alimentación

Etapas de las salidas laterales

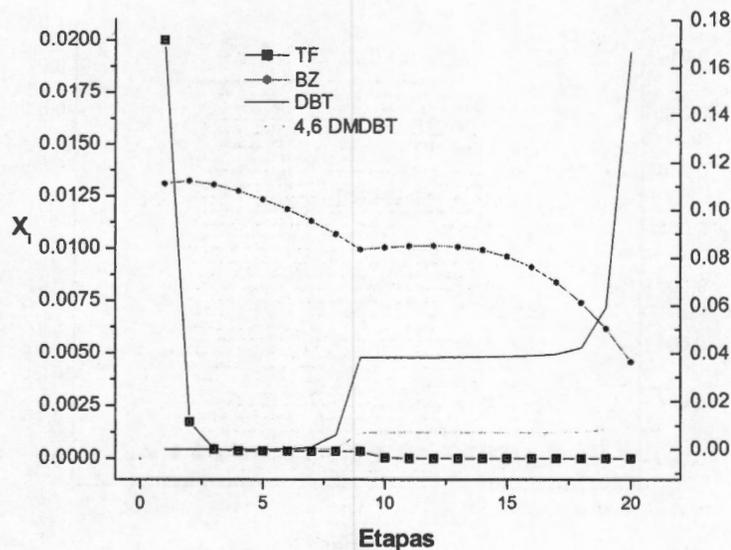
Se usó el simulador Aspen Plus 11.1 para llevar a cabo la simulación de la columna de destilación. Se utilizó una columna de destilación RadFrac, que es un modelo riguroso para simular todo tipo de operaciones de separación líquido-vapor. Para alimentar la columna se utilizaron las dos mezclas que se definieron en el capítulo 2 con el propósito de comparar el efecto en la cantidad de azufre alimentado, observando los perfiles de temperatura y composición en la columna de destilación.

El objetivo de la destilación es separar los compuestos azufrados más ligeros de los azufrados pesados, por lo cual se busca que en la zona de rectificación se encuentren concentrados los compuestos como el tiofeno y benzotiofeno, mientras que en la zona de agotamiento se requiere la presencia de DBT, 4-MDBT y 4, 6-DMDBT.

El primer análisis se realiza para una columna de destilación que tiene sólo dos salidas, la corriente que viene del condensador y la que proviene de los fondos, alimentándola con el diesel que reporta Viveros-García et al. (2005). Los perfiles de temperatura y composición que se obtuvieron a partir del análisis para una columna de destilación se muestran en las Figura 5.6 (i) y 5.6 (ii).



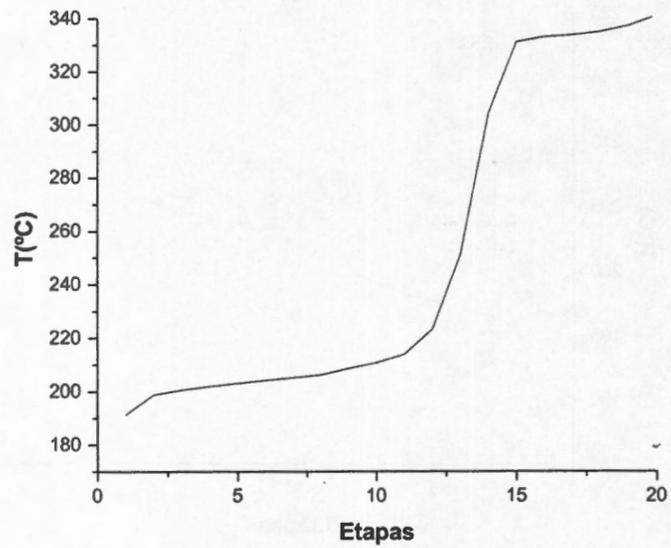
(i)



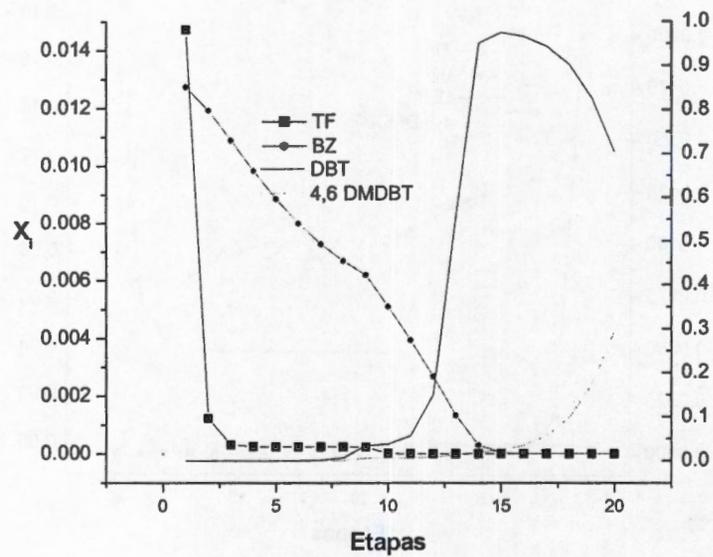
(ii)

Figura 5.6. Perfil de temperatura (i) y perfil de composición (b) en la columna de destilación sin salidas laterales.

En los siguientes diagramas, Figura 5.7, se muestran los perfiles de temperatura y composición en la columna de destilación, agregando a la columna una corriente lateral; en estos se puede observar cómo se alteran los perfiles con dicha modificación.



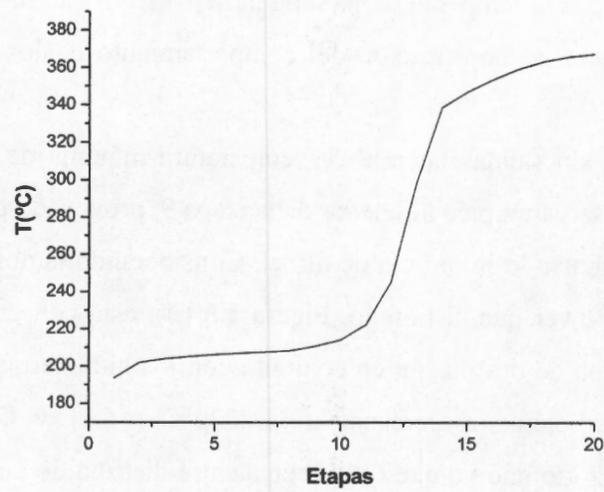
(i)



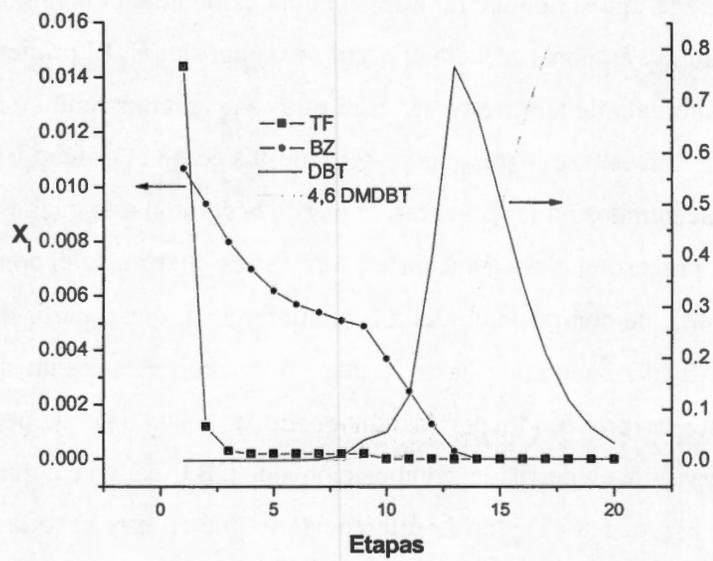
(ii)

Figura 5.7. Perfil de temperatura (i) y perfil de composición (ii) en la columna de destilación sin salidas laterales, con una salida lateral.

Finalmente los perfiles de temperatura y composición cuando la columna de destilación opera con dos salidas laterales se muestran en la Figura 5.8.



(i)



(ii)

Figura 5.8. Perfil de temperatura (i) y perfil de composición (b) en la columna de destilación con 2 salidas laterales.

El primer aspecto importante que se observa en los perfiles que se obtuvieron para cada tipo de columna, es la temperatura máxima de separación que se alcanza para cada una y, en consecuencia la modificación del comportamiento de los compuestos a lo largo de la columna.

Cuando se opera sin salidas laterales la temperatura máxima de separación es de 220°C, además se observa un pico alrededor de la etapa 9, provocado por la temperatura a la cual se está alimentando la mezcla de diesel. Considerando también los perfiles de composición se puede ver que el tiofeno, Figura 5.6 (ii), está concentrado en la parte superior de la columna de destilación en conjunto con los hidrocarburos ligeros, cuyas temperaturas de ebullición son cercanas a los 220°C ( C11 y C12) y en menor concentración el benzotiofeno ya que éste se encuentra distribuido en toda la columna. El dibenzotiofeno, 4,6 dimetildibenzotiofeno y demás hidrocarburos están concentrados en los fondos de la columna.

Cuando se agrega una salida lateral a la columna es notable el cambio que sufre el perfil de temperatura y en consecuencia el perfil de composición. El primer aspecto que se observa es el intervalo de temperaturas, para este caso la temperatura máxima que se logra es de 340°C, con esto se logra, que los compuestos como el tiofeno y benzotiofeno se encuentren concentrados en las primeras etapas de la columna, lo cual es conveniente para los fines del proceso que se va a simular. Además es interesante el comportamiento que muestra el perfil de composición del dibenzotiofeno, ya que a partir de la etapa 10 su composición va incrementando hasta la etapa 15 donde alcanza un máximo. Este efecto obviamente es provocado por la adición de la salida lateral, porque además también se observa en el perfil de composición del DBT para la columna con dos salidas laterales, Figura 5.8 (ii), con la diferencia, de que en este caso la composición incrementa llegando a un máximo de una etapa a otra, y va cayendo poco a poco hasta llegar a un mínimo en la etapa 20.

Para obtener la mejor configuración de las columnas de destilación, cada una se sometió a una serie de variaciones en su operación para observar cómo afectaba al sistema de separación. Con esta información, fue posible determinar las mejores condiciones de operación para cada columna. En esta sección se muestra el análisis utilizando el esquema de la columna con dos salidas laterales, los resultados para la columnas con una y sin salidas laterales se muestran en el apéndice B.

Los resultados del gasóleo con 18200 ppm se reportan en el apéndice D.

### 5.2.1 Efecto de la presión de la columna de destilación

Un aspecto fundamental es la presión a la cual se va a llevar a cabo la separación. La columna de destilación reactiva que diseñaron Viveros-García et al. (2005) opera a 30 atm de presión. En este trabajo se realiza la simulación de la columna de destilación a 1, 5 y 10 atm, para observar el comportamiento de los perfiles de temperatura y composición, tomando como base los resultados previos obtenidos de los diagramas líquido-vapor sobre los problemas de equilibrio a presiones mayores.

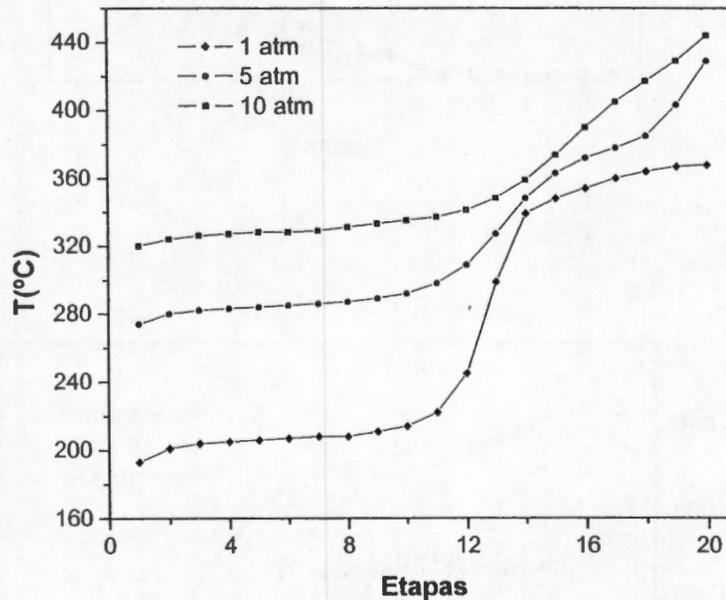
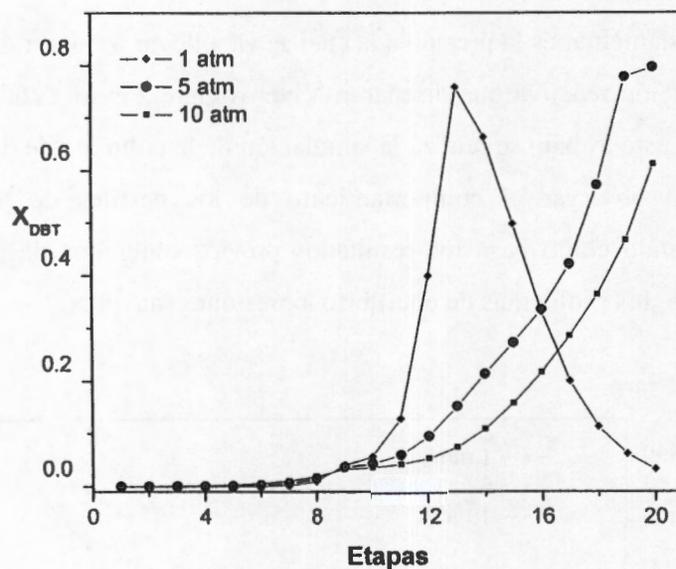


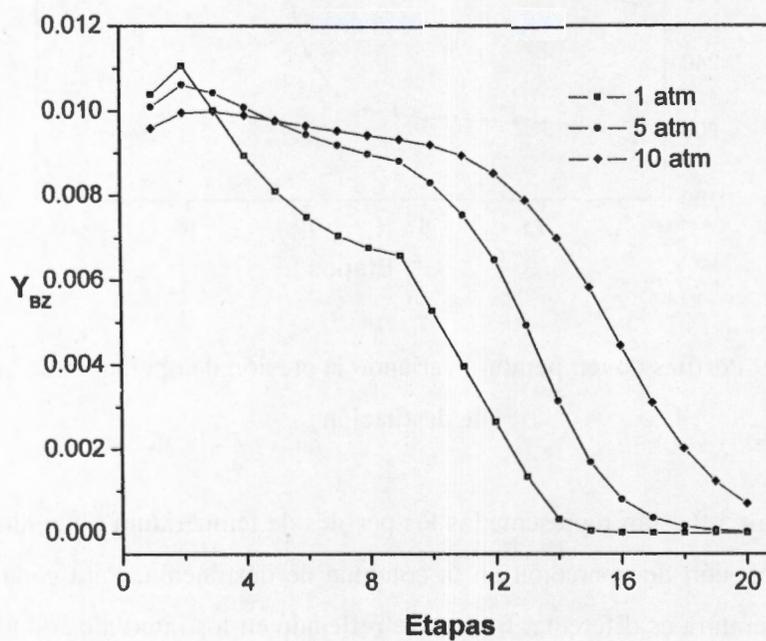
Figura 5.9 Perfiles de temperatura variando la presión de operación de la columna de destilación

En la Figura 5.9 están representados los perfiles de temperatura obtenidos para 1, 5 y 10 atm de presión de operación en la columna de destilación. Para cada presión el perfil de temperatura es diferente. Esto se ve reflejado en los intervalos de temperatura, para la presión de 1 atm el intervalo va de 190 a 370°C ( $\Delta T=180^\circ\text{C}$ ), al aumentar la presión los intervalos de temperatura van disminuyendo; para 5 atm el intervalo va de 270 a 430 °C ( $\Delta T=160^\circ\text{C}$ ), y para 10 atm de 320 a 445 °C ( $\Delta T=125^\circ\text{C}$ ). Una razón por la cual se observa esto, es porque cuando se incrementa la presión, la temperatura de

ebullición de los compuestos también aumenta, por lo cual el perfil de temperatura se ve modificado.



(i)



(ii)

Figura 5.10 Perfiles de composición variando la presión de operación de la columna de destilación, i) DBT, ii) BZ

Por otro lado, el perfil de temperatura a 1 atm de presión muestra un salto a partir de la etapa 11 hasta la etapa 15 de 220 a 340°C en 4 etapas, lo cual repercute directamente en el perfil de composición del DBT, mostrándose en esta zona la mayor concentración de este compuesto, con un máximo en la etapa 13, Figura 5.10. Esto sugiere que se puede extraer de una de las etapas de esta zona (de la etapa 11 a la etapa 17) una corriente lateral que sea rica en DBT. En el caso del benzotiofeno, a presiones de 5 y 10 atm su composición es significativamente mayor que a 1 atm en las etapas de la zona de agotamiento donde se va a extraer la corriente lateral, que será dirigida al segundo reactor de hidrodesulfuración. Por lo tanto, la columna va a operar a 1 atm de presión.

### *5.2.2 Efecto de la variación de las etapas totales en la columna de destilación*

Un aspecto de gran importancia es el número de etapas con las que va operar la columna de separación. Normalmente las columnas de destilación que se utilizan en la industria del petróleo operan como mínimo con 20 etapas. En este caso, partimos con las 14 etapas con las que opera la columna de destilación reactiva; a partir de éstas, variamos el número de etapas para observar algún efecto en la operación.

En la Figura 5.11 se muestra el comportamiento del perfil de temperatura de la columna para cada simulación. Cuando se opera con 14 etapas (como opera la columna de destilación reactiva) se observa que la temperatura máxima sólo alcanza 345°C, cuando se opera con 20 etapas el perfil de temperatura, aunque sigue la misma tendencia, alcanza una temperatura mayor, 370 °C, mientras que a partir de 20 etapas no se observa ningún cambio en los perfiles de temperatura.

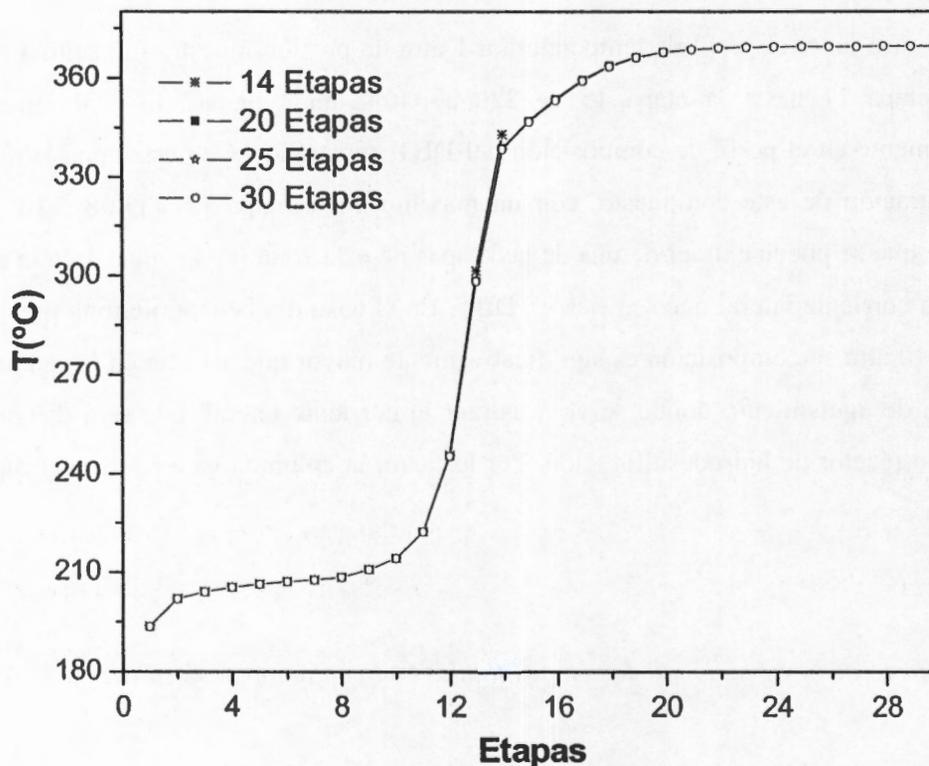


Figura 5.11 Perfiles de temperatura para diferentes etapas de operación en la columna de destilación.

Para observar los efectos en la distribución de los compuestos a lo largo de la columna de destilación cuando se opera con distintas etapas, se analiza el perfil de composición de DBT a lo largo de la columna. En la Figura 5.12 se muestran los perfiles del DBT para cada simulación, observándose que la tendencia es exactamente la misma para cada caso. Por lo tanto, el proceso no se ve afectado al variar el número de etapas, ya que no se obtiene ningún beneficio y por tanto no se requieren más de 20 etapas para efectuar la separación. La misma tendencia siguen los compuestos azufrados restantes.

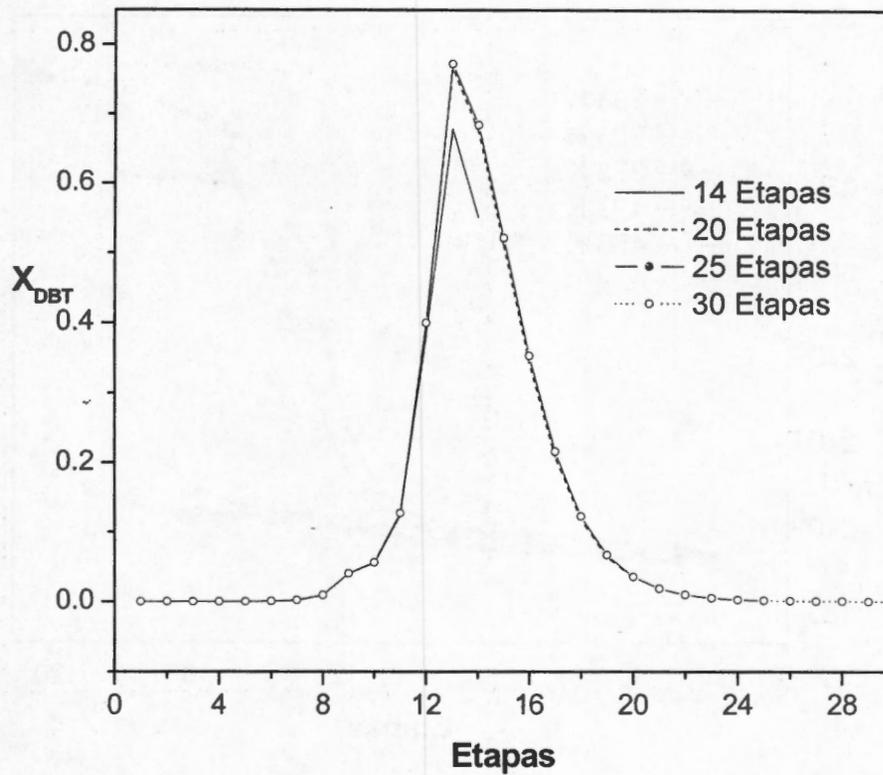


Figura 5.12 Perfiles de composición para diferentes etapas de operación en la columna de destilación

### 5.2.3 Efecto de la variación de la temperatura de alimentación

En la Figura 5.13 se muestra el efecto de la variación de la temperatura de alimentación (TA) del diesel a la columna de destilación a 298, 323, 373, 423 y 453 K. Al aumentar la temperatura de alimentación el intervalo en el perfil de temperatura para cada TA se ve modificado, incrementándose para cada caso. Para las temperaturas de alimentación de 298, 323 y 373 K, la temperatura en la última etapa de la columna no alcanza al menos la temperatura de ebullición del DBT que es de 331 °C. Por lo tanto esto provoca que los compuestos azufrados pesados se concentren sólo en las 3 últimas etapas de la columna de destilación y que el benzotiofeno se encuentre distribuido en toda la columna de destilación. Esto se observa en la Figura 5.14, donde están graficados los perfiles de composición del BZ y DBT.

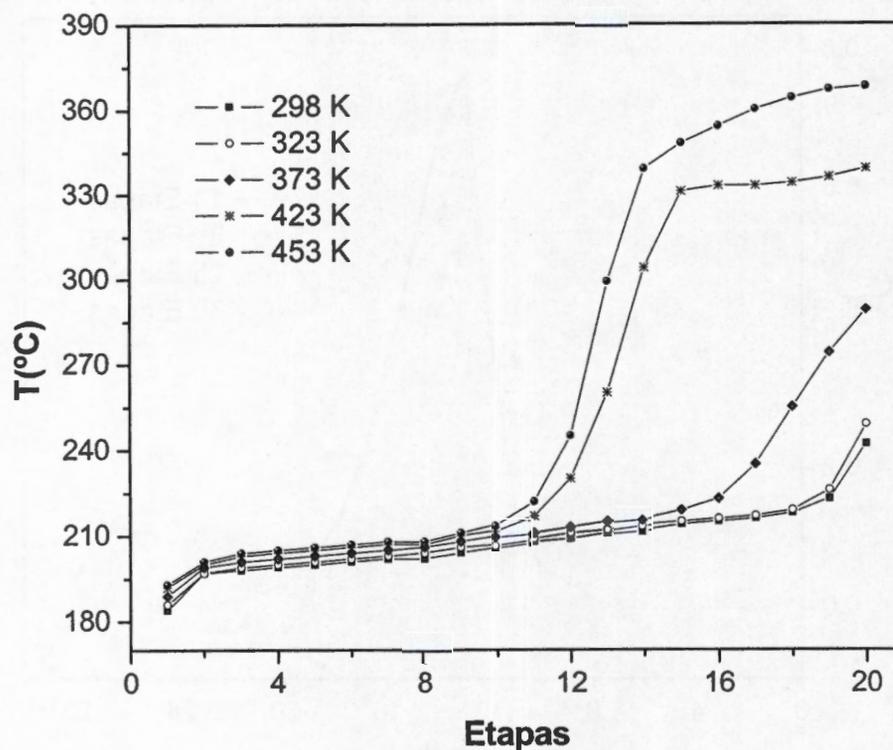
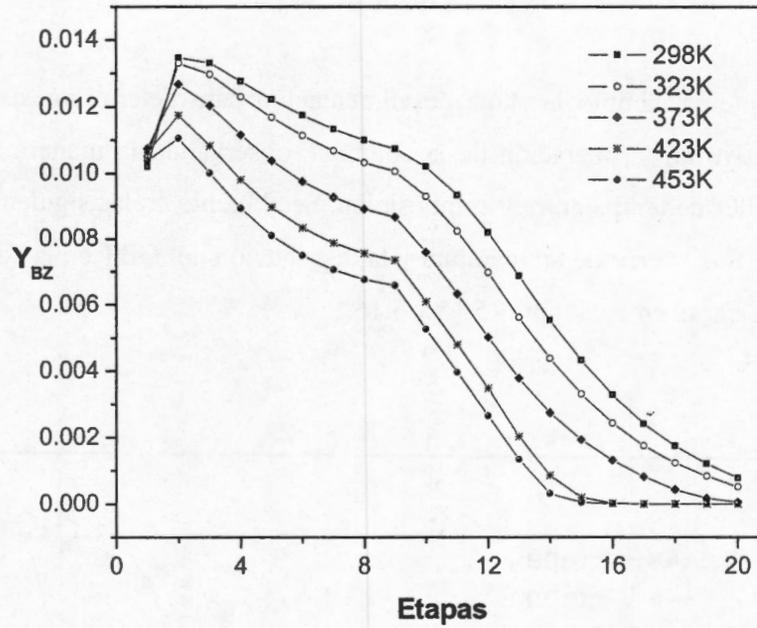
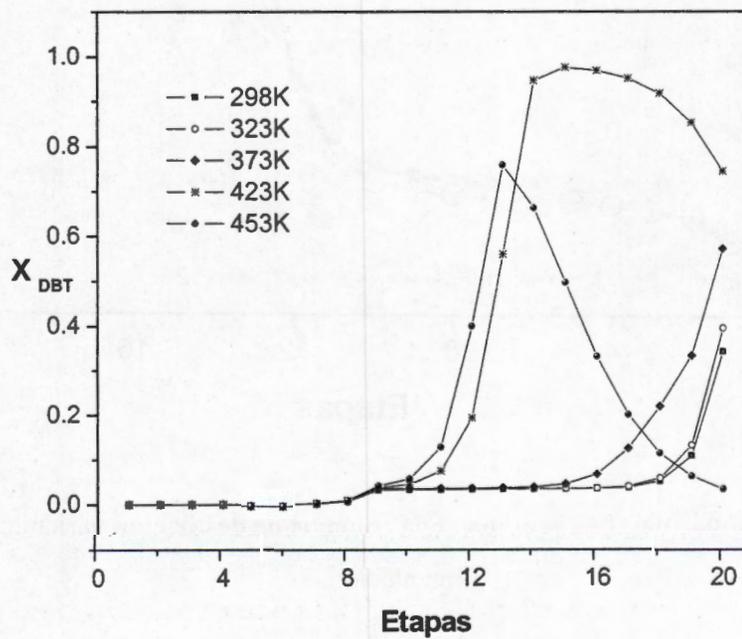


Figura 5.13 Perfiles Temperatura en la columna de destilación variando temperatura de alimentación

Para las temperaturas de alimentación de 423 y 453 K, los perfiles de temperatura que se obtienen son más amplios alcanzando una temperatura máxima de separación de 340 y 370°C respectivamente, mientras que en los perfiles de composición se observa que el DBT tiene un máximo para cada caso en las etapas 13 y 15 respectivamente. Esto beneficia la separación del DBT, teniendo la opción de extraer en esta zona la corriente lateral, que es donde se encuentra en mayor concentración este compuesto en conjunto con el 4, 6 DMDBT. Para el caso del benzotiofeno se observa que, conforme se incrementa la temperatura, la composición de éste va disminuyendo en las últimas etapas de la columna. Para la temperatura de alimentación de 453 K, a partir de la etapa 15 su composición es de cero, aunque en las primeras etapas su concentración es menor en comparación con lo que se obtiene alimentando a una menor temperatura. La temperatura de alimentación que se va a utilizar para las siguientes simulaciones es de 453 K.



(i)



(ii)

Figura 5.14 Perfiles de Composición de BZ (i) y DBT (ii) en la columna de destilación variando temperatura de alimentación.

### 5.2.4 Efecto de la variación de la etapa de alimentación

Adicionalmente se cambió la etapa de alimentación para determinar si existe un cambio significativo en la operación de la columna, observando la manera en la que cambian los perfiles de temperatura y composición. Se alimentó en las siguientes etapas: 3, 6, 9, 12, 15 y 18. El perfil de temperatura y la distribución del DBT en la columna de destilación se muestran en las Figuras 5.15 y 5.16.

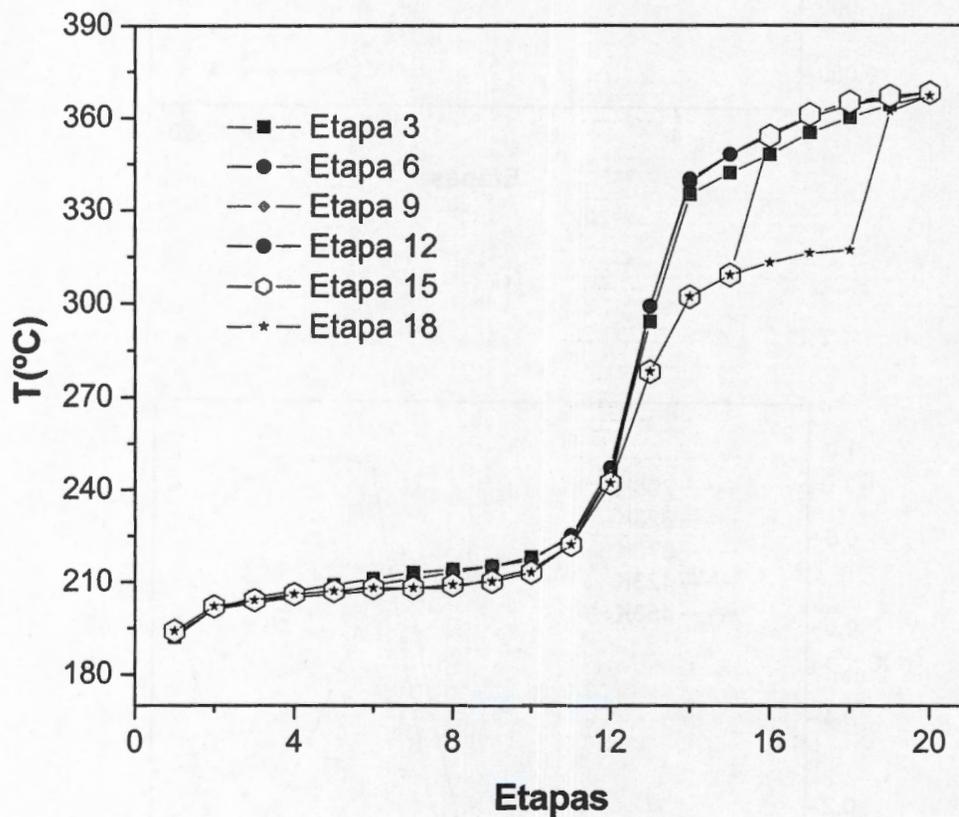
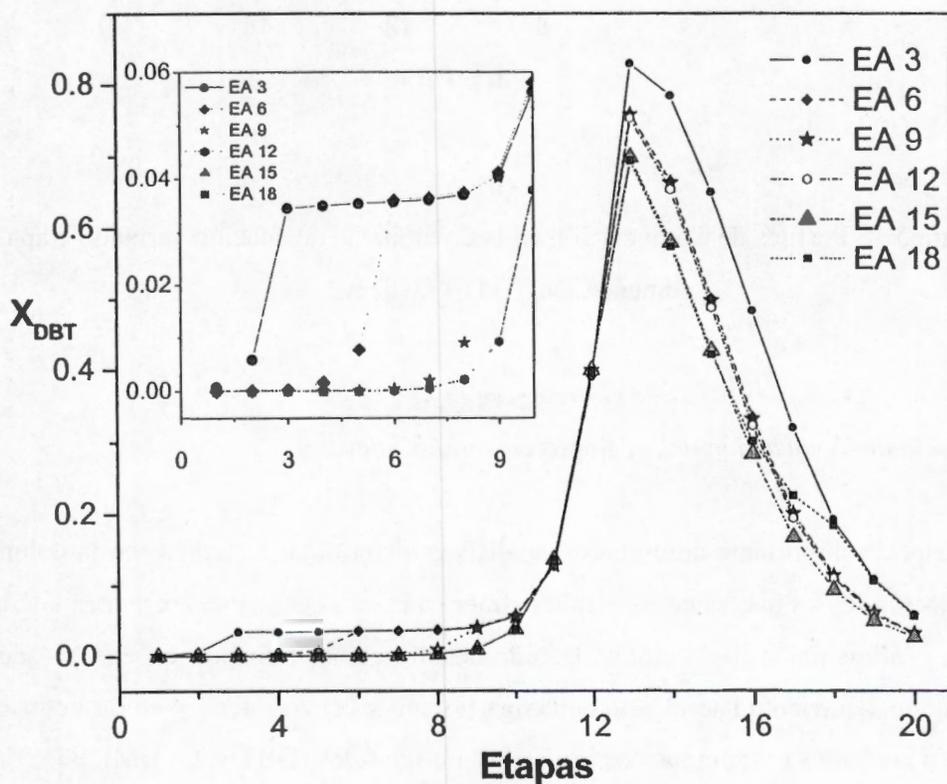


Figura 5.15 Perfiles Temperatura en la columna de destilación variando etapa de alimentación.

Los perfiles de temperatura que se muestran en la Figura 5.15 sugieren que no hay cambios importantes al alimentar en cualquier etapa de la columna, ya que el intervalo de temperatura es exactamente el mismo para cada simulación. Sin embargo, hay repercusión en los perfiles de composición. Para este caso se muestra la distribución del

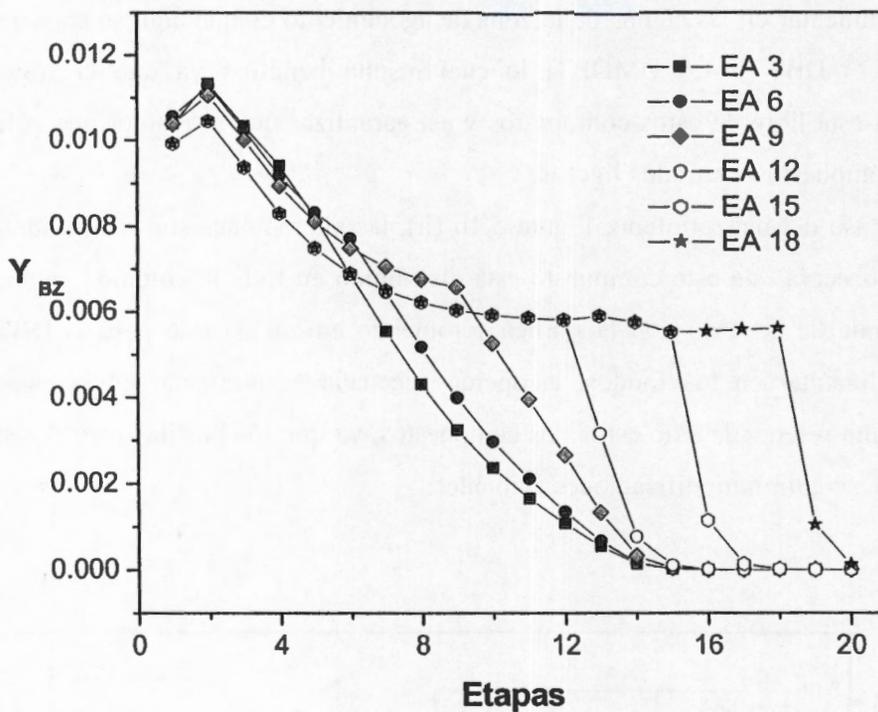
DBT a lo largo de la columna cuando se alimenta en las primeras etapas los compuestos pesados se encuentran distribuidos a lo largo de toda la columna de destilación. La ventaja de alimentar en las etapas de la zona de agotamiento es que aquí se encuentran distribuidos el DBT y 4,6 DMDBT, lo cual resulta benéfico ya que la zona de rectificación está libre de estos compuestos y así garantizar que al reactor uno sólo se alimenten compuestos azufrados ligeros.

Para el caso del benzotiofeno, Figura 5.16 (ii), las alteraciones son más evidentes. Además se observa que este compuesto está distribuido en toda la columna para cada caso. Por ende de acuerdo con la gráfica y tomando en cuenta que para el DBT es preferible alimentar en los fondos, la opción adecuada es alimentar en la etapa 9, tomando como referencia sólo estos dos compuestos, ya que los perfiles para tiofeno y 4,6 DMDBT no sufren modificaciones evidentes.



(i)

Figura 5.16 Perfiles de Composición en la columna de destilación variando etapa de alimentación. (i) DBT, (ii) BZ.



(ii)

Figura 5.16 Perfiles de Composición en la columna de destilación variando etapa de alimentación. (i) DBT, (ii) BZ.

### 5.2.5 Efecto de la variación de las etapas de salidas laterales

Un aspecto importante durante este análisis es determinar las etapas en la columna de destilación de las que es conveniente extraer cada una de las dos corrientes laterales que van a alimentar a los rectores de hidrodesulfuración, tomando en cuenta que se desea que una corriente lateral sólo contenga tiofeno y benzotiofeno y en otra corriente sólo estén presentes los compuestos azufrados más pesados (DBT y 4,6 DMDBT).

### 5.2.6 Efecto de la variación de la etapa de la salida lateral 1

Considerando que la columna de destilación opera con 20 etapas, se define la zona de rectificación como las etapas que están por encima de la etapa de alimentación (etapa 9) de la columna y la zona de agotamiento a partir de la etapa 10 hasta la 20. Se varía primero la salida lateral superior (S1).

De la zona de rectificación se va a extraer la corriente lateral (S1) que contenga preferentemente tiofeno y benzotiofeno. Para ello se realizan varias simulaciones cambiando la etapa de la salida lateral (de la etapa 2 a la etapa 8) para determinar, de acuerdo con los perfiles de temperatura y sobre todo de composición, la etapa en la cual se encuentra la mayor concentración de los compuestos de interés y que sea la mejor configuración para efectuar la separación.

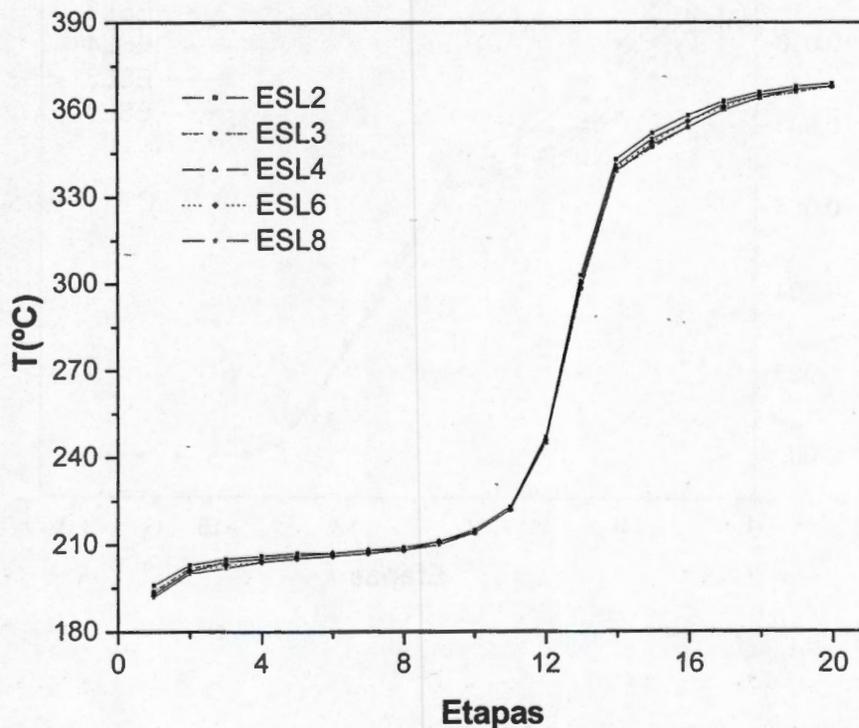
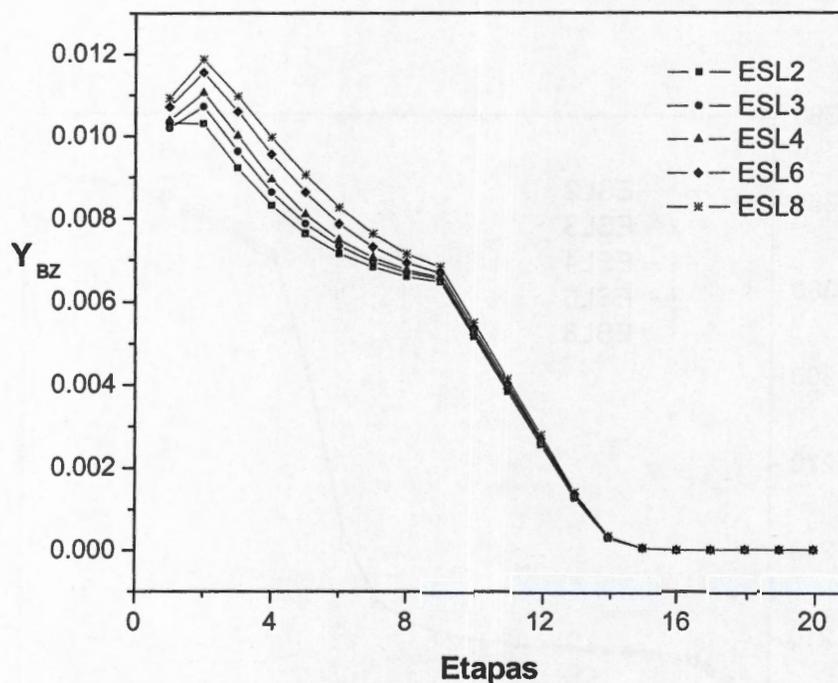


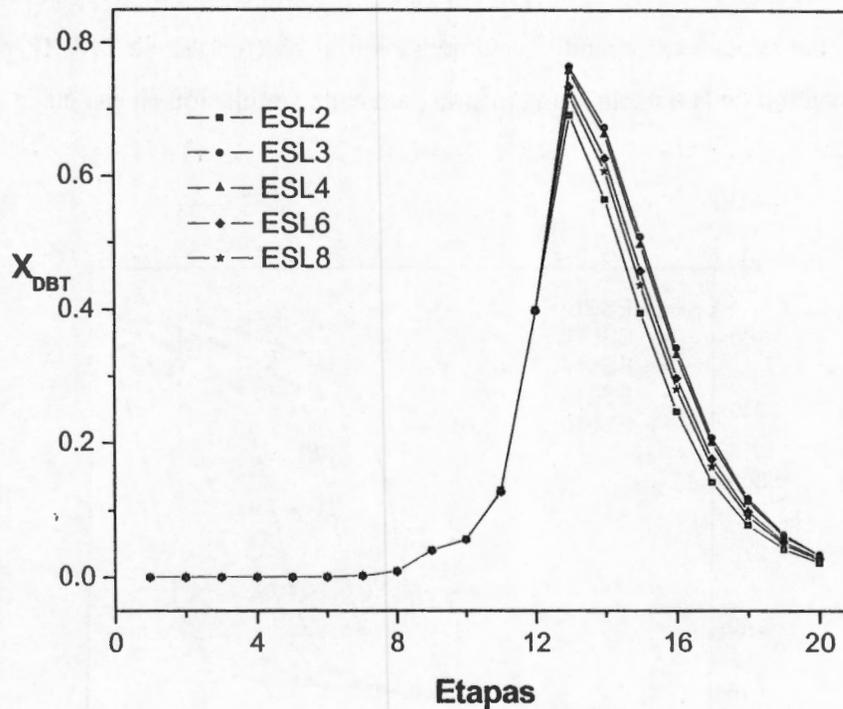
Figura 5.17 Perfiles de Temperatura en la columna de destilación variando etapa de la salida lateral 1.

En la Figura 5.17 se muestran los resultados de la simulación, donde se observa que no hay repercusión en el perfil de temperatura, ya que no se ve alterado para ninguno de los casos. En esta sección de rectificación la temperatura en cada etapa no varía sustancialmente, manteniéndose dentro de un mismo rango y por ello no hay cambios al variar la etapa de la salida lateral. En las gráficas de composición, Figura 5.18, se puede observar que para ambos compuestos DBT y BZ, aunque se observan ligeros desplazamientos en cada perfil, estos no son realmente significativos. Por lo tanto es posible extraer de cualquiera de estas etapas la corriente lateral, preferentemente de las primeras 5 etapas, ya que es en estas etapas donde se encuentra la mayor concentración tanto de tiofeno como benzotiofeno.



(i)

Figura 5.18 Perfiles de Composición en la columna de destilación variando etapa de la salida lateral 1, (i) BZ y (ii) DBT.



(ii)

Figura 5.18 Perfiles de Composición en la columna de destilación variando etapa de la salida lateral 1, (i) BZ y (ii) DBT.

### 5.2.7 Efecto de la variación de la segunda salida lateral (S2)

Para determinar la etapa en donde se va a extraer la corriente lateral inferior (S2), se sigue el mismo procedimiento que el descrito en la sección 5.2.6, realizando simulaciones en donde se varía la etapa de la salida lateral. Para este caso se extrae la corriente lateral de las etapas 10, 12, 14, 16 y 18 de la zona de agotamiento.

En la Figura 5.19 el perfil de temperatura muestra que la temperatura que se tiene en la etapa de la salida lateral para cada simulación es de 240°C. Este hecho está señalado con las flechas dentro de la gráfica. Esto implica que se vaya perdiendo temperatura a lo largo de la columna, es decir, si se extrae de la etapa 18 la corriente lateral, la temperatura en esa etapa es de 240 °C, mientras que si se extrae de la etapa 10, la

temperatura en la etapa 18 es de 365° C. Por tanto si se extrae de las últimas etapas la corriente lateral, lo que se provoca es que la temperatura no aumente sino hasta la etapa donde se va a extraer la corriente lateral. Además, el hecho de que la temperatura en la etapa, de la cual se está extrayendo la alimentación al reactor sea de 240 °C, provoca que la composición de la mezcla sea la misma para cada simulación en esa etapa

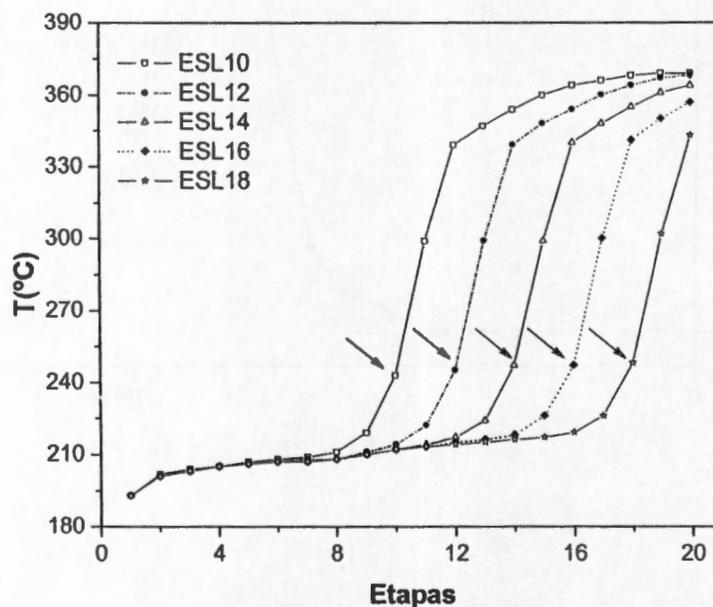
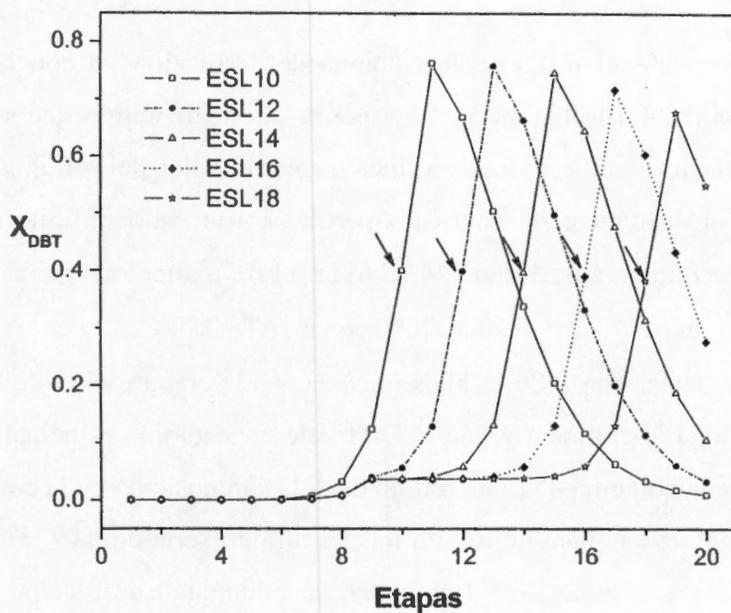
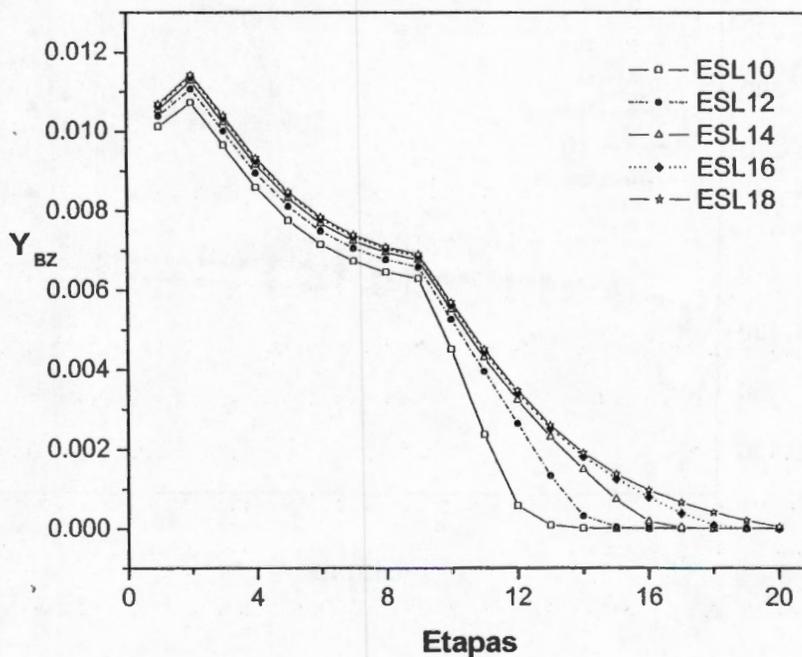


Figura 5.19 Perfiles Temperatura en la columna de destilación variando etapa de salida lateral 2.

En la Figura 5.20(i), la gráfica que representa el comportamiento del perfil de composición muestra el efecto provocado por el hecho de que la temperatura de la etapa de la salida lateral no varíe. Esto es, que la composición de DBT sea la misma en cada etapa. Sin embargo, para el caso del BZ mientras más cercana a los fondos esté la salida lateral, menor será la cantidad presente de este compuesto en esa corriente, Figura 5.20(ii). Finalmente, la etapa de la cual se va a extraer la salida lateral inferior (S2) es la etapa 12.



(i)



(ii)

Figura 5.20 Perfiles de Composición en la columna de destilación variando etapa de la salida lateral 2, (i) DBT y (ii) BZ.

### 5.2.8 Efecto de la variación de reflujo

Finalmente se varió el reflujo a la columna de destilación ya con las corrientes laterales establecidas. En la Figura 5.21 los perfiles de temperatura que se obtuvieron durante las simulaciones muestran que al incrementar el valor del reflujo, el intervalo de temperatura va disminuyendo para cada perfil; para un valor infinito de reflujo el intervalo de temperatura va de 110 a 224 °C ( $\Delta T = 114^\circ\text{C}$ ), mientras que para un reflujo con un valor de 4, el perfil va de 190 a 370°C con un  $\Delta T = 180^\circ\text{C}$ .

Entonces el trabajar con reflujos altos provoca que la composición de benzotiofeno se uniforme en toda la columna y que el DBT esté concentrado principalmente en las últimas etapas de la columna. Para un reflujo de 4, la composición en la corriente lateral sería de 0.4, mientras que para un reflujo igual a infinito sería de 0.02, Figura 5.22. El valor de reflujo que se estableció es de 4, para cada columna de destilación

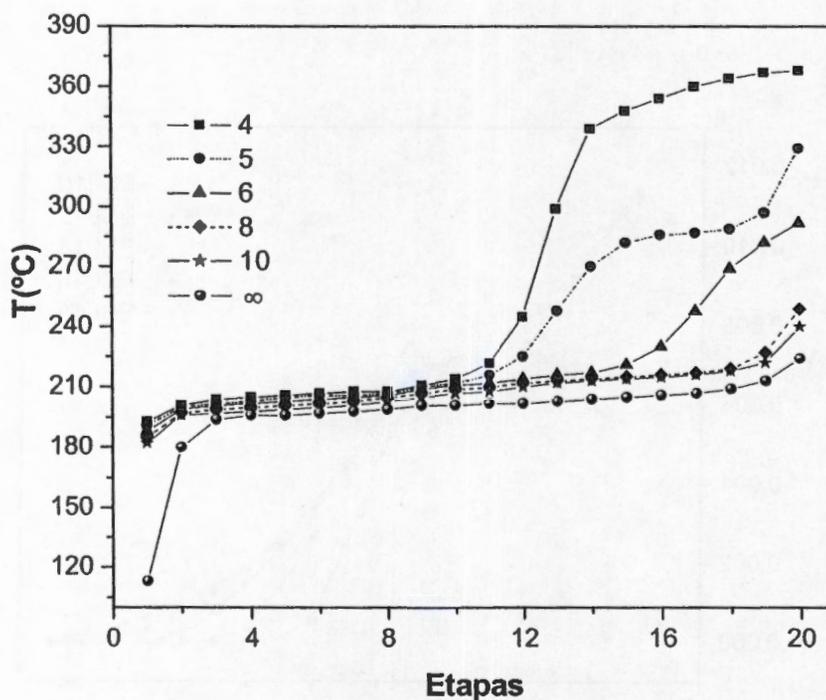
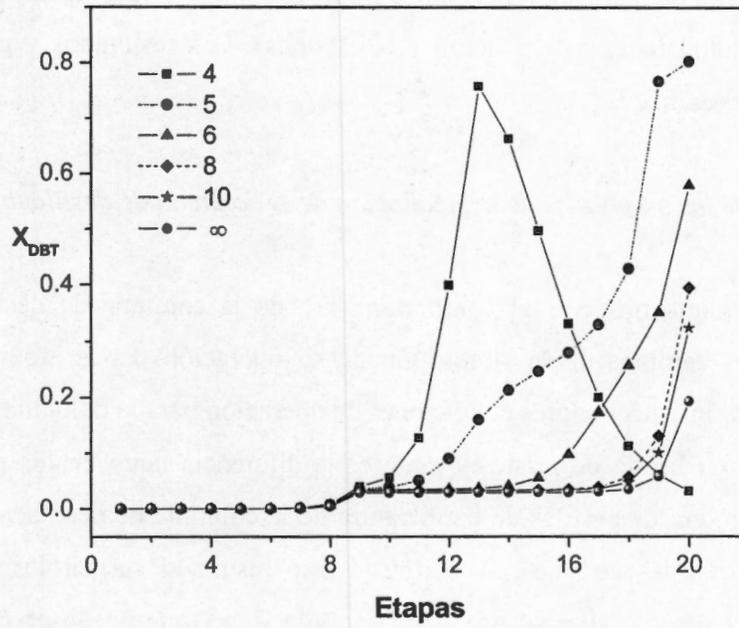
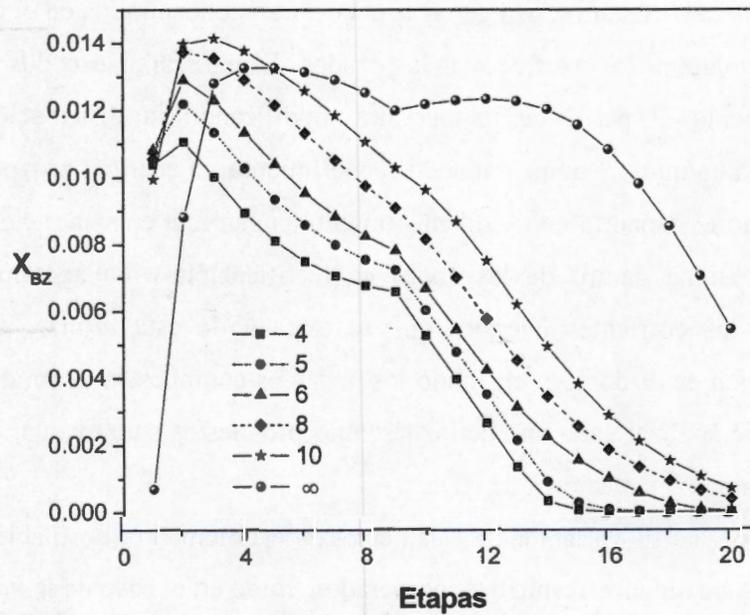


Figura 5.21 Perfiles de temperatura en la columna de destilación variando la relación de Reflujo.



(i)



(ii)

Figura 5.22 Perfiles Temperatura (i) y Composición para DBT y BZ (ii) en la columna de destilación variando la relación de Reflujo.

Las simulaciones para la columna con dos salidas, domo y fondo, y para la columna con una salida lateral (además del domo y los fondos). Los resultados y gráficas se encuentran en el apéndice B.

#### *5.2.9 Discusión de los resultados de la simulación de la columna de destilación.*

Resultó importante observar el comportamiento de la columna de destilación al realizar diferentes cambios en la simulación de su operación. Estas modificaciones permitieron determinar las mejores condiciones de operación para la columna.

En principio, un hecho de gran relevante es la diferencia tanto en los perfiles de composición como en los perfiles de temperatura de la columna de destilación cuando opera con y sin salidas laterales. A partir de este resultado surgen los diferentes esquemas para el proceso que se propone, Capítulo 4, ya que se observó cómo se encuentra la distribución de los compuestos a lo largo de la columna y perfiles de temperatura, permitiéndonos establecer cuáles serían las diferentes opciones para llevar a cabo el proceso de acuerdo a dichos perfiles. Cuando la columna opera sin salidas laterales, los compuestos azufrados ligeros se encuentran concentrados en el domo y en el fondo de la columna los azufrados más pesados. El agregar una o dos corrientes laterales incrementa el perfil de temperatura modificando la distribución de los compuestos en la columna y aumentando el requerimiento de energía, provocando que compuestos como el benzotiofeno y dibenzotiofeno tengan una concentración máxima dentro de la columna dentro de las zonas de rectificación y de agotamiento que corresponden a las corrientes laterales que se extraen de estas zonas, además de concentrar también en el domo y en fondo los restantes compuestos azufrados. Es por eso que se decide analizar cada uno de los sistemas propuestos para evaluar el proceso completo, integrando los reactores de HDS.

Dentro del análisis de variación de parámetros en la columna de destilación con dos salidas laterales, hubo algunos resultados inesperados, como en el caso de la variación de la salida lateral 1, en donde se esperaba que los perfiles de temperatura y los perfiles de composición tuvieran alguna alteración y que finalmente no mostraron ningún cambio evidente que nos permitiera discernir claramente entre la elección de una y otra etapa de la salida lateral 1, permitiéndonos elegirla de manera libre. En la presión de operación también se observaron cambios significativos y además un comportamiento

irregular. Comúnmente, cuando se incrementa la presión de operación de una columna de destilación, el perfil de temperatura aumenta porque cambian las propiedades de los compuestos de la mezcla, aumentando su temperatura de ebullición y además el intervalo de temperatura va incrementando. Sin embargo, para esta columna ocurre un comportamiento contrario; aunque aumenta la temperatura en la columna los intervalos van disminuyendo, aunque este comportamiento finalmente no afecta el funcionamiento de la columna si se trabaja a 1 atm de presión, como es este caso.

En la Tabla 5.1 se resumen los resultados obtenidos para la operación de la columna de destilación, a partir de la información de las simulaciones que anteriormente se discutieron.

<b>Columna de Destilación</b>	
Presión de operación (atm)	1
Etapas totales	20
Etapas de alimentación	9
Temperatura de alimentación (K)	453
Salida Lateral 1 (S1)	4
Salida Lateral 2 (S2)	12
Relación de reflujo	4

Tabla 5.1 Especificaciones de operación para la Columna de destilación

### 5.3 Resultados Reactor de Hidrodesulfuración.

Se utilizó el modelo RPlug (Rigorous plug flow) del simulador Aspen Plus para llevar a cabo la simulación de los reactores de hidrodesulfuración. Las condiciones de operación seleccionadas para llevar a cabo las simulaciones fueron las siguientes: Temperatura de 300°C, presión de 30 atm y diferentes cantidades de catalizador que varían de 10 a 100 Kg para el reactor uno. El segundo reactor, donde se procesa DBT y 4, 6-DMDBT opera a 30 atm de presión y 350°C de temperatura con cantidades de catalizador de 100 a 10,000 Kg. Se utilizaron las cinéticas de reacción que se reportan en el capítulo 2, para tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y 4,6 DMDBT.

### 5.3.1 Resultados del reactor 1 (HDS de tiofeno y benzotiofeno)

Los resultados que se obtuvieron de la simulación del reactor de hidrodesulfuración para la eliminación de azufre en las moléculas de tiofeno y benzotiofeno arrojan los siguientes perfiles de conversión, Figura 5.23 y Figura 5.24.

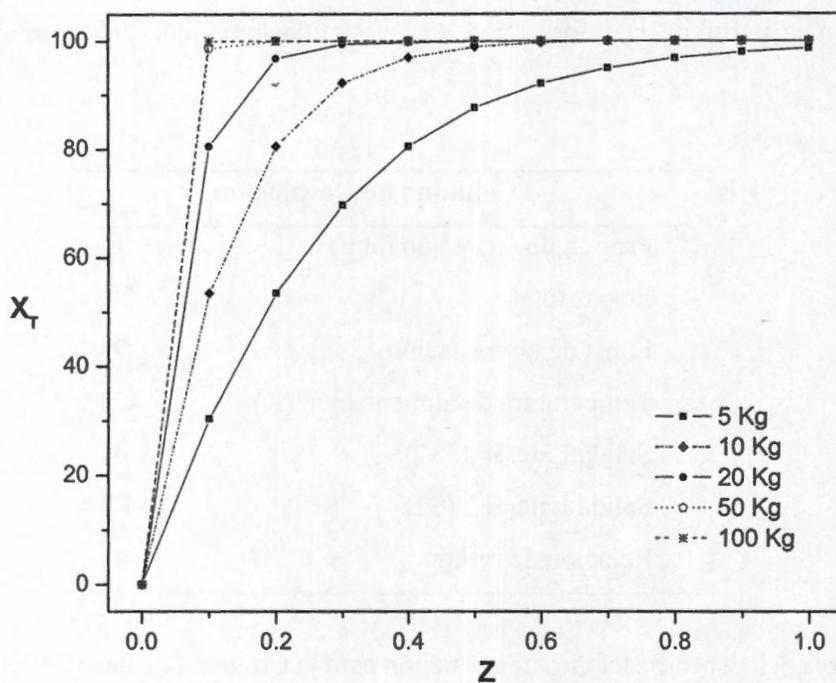


Figura 5.23 Conversión de tiofeno con diferente cantidad de catalizador.

Para ambos compuestos tiofeno y benzotiofeno, se alcanza una conversión de 100% con una cantidad de catalizador de 50 Kg. Hay que resaltar que una de las razones por la cual se logra rápidamente esta conversión es porque la cantidad de estos compuestos en la mezcla es muy pequeña, y la eliminación de azufre resulta relativamente sencilla. Un aspecto interesante en la conversión de estos compuestos es la rapidez a la cual se lleva a cabo la reacción del benzotiofeno, Figura 5.24, ya que a las condiciones a las cuales se realizó la simulación, la conversión de este es más rápida para cada cantidad de catalizador, en comparación con el tiofeno.

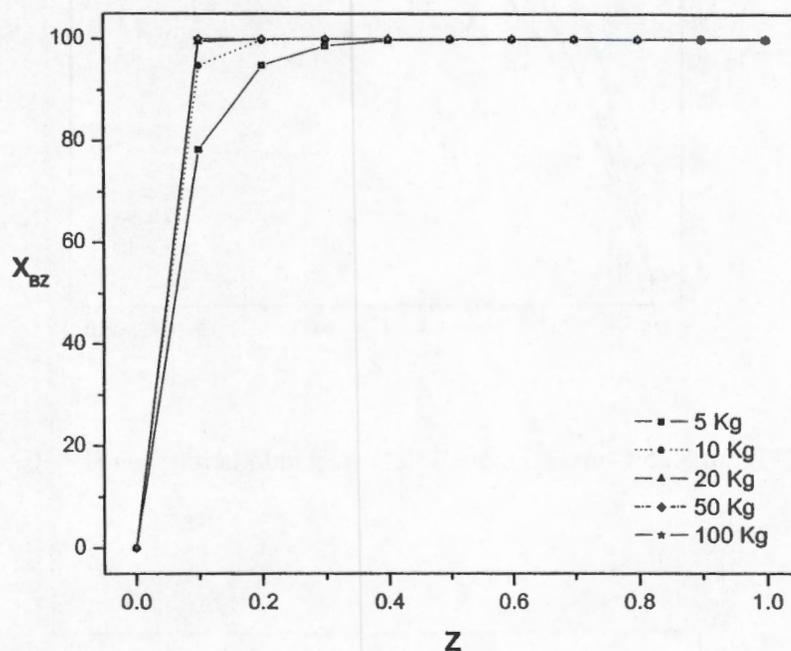
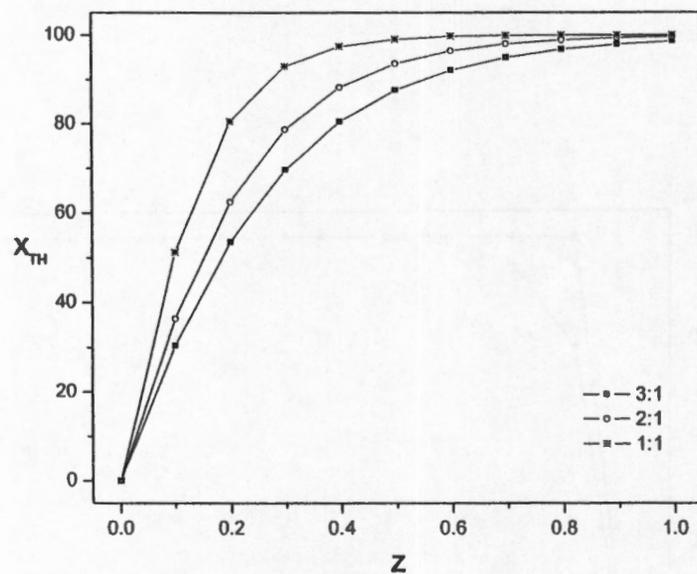
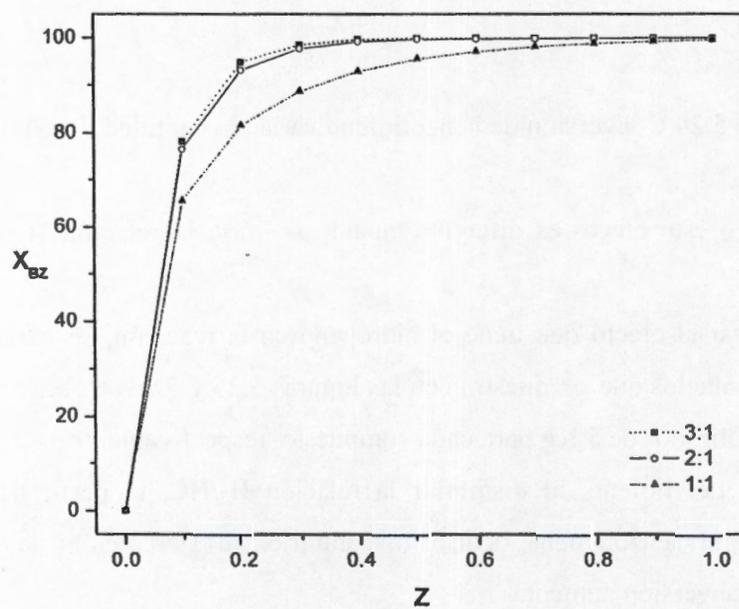


Figura 5.24 Conversión de benzotiofeno variando cantidad de catalizador.

Sin embargo este efecto es diferente cuando se varía la relación  $H_2$ /hidrocarburo ( $H_2/HC$ ).

Para observar el efecto que tiene el hidrógeno en la reacción, se varió la relación  $H_2/HC$ . Los resultados que se muestran en las Figuras 5.25 y 5.26 se obtuvieron con una cantidad de catalizador de 5 Kg para cada compuesto, respectivamente.

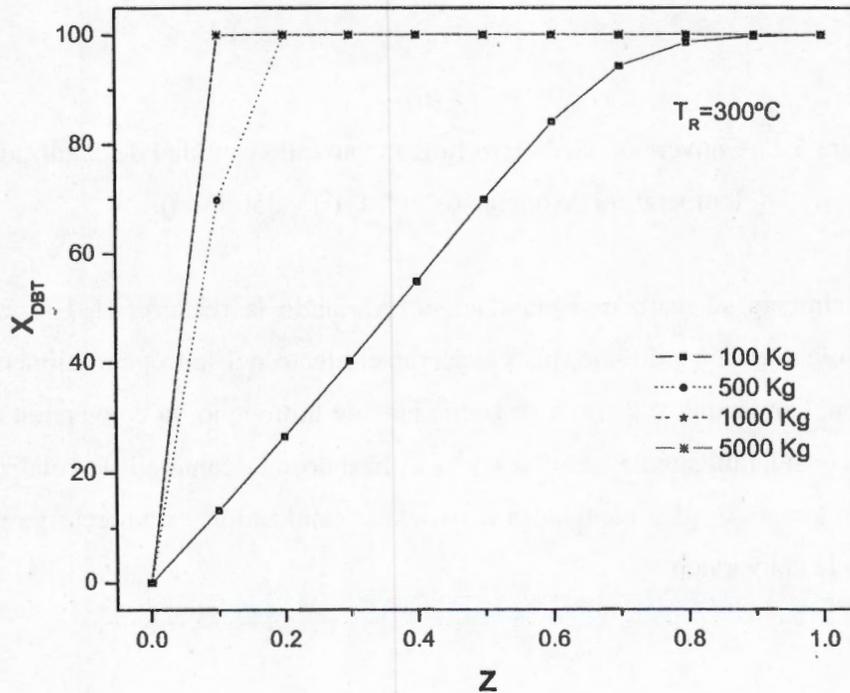
En el caso del tiofeno, al disminuir la relación  $H_2/HC$ , el perfil de conversión aumenta; para el benzotiofeno ocurre lo contrario, al incrementar la cantidad de hidrógeno, la conversión aumenta.

Figura 5.25 Conversión de tiofeno variando la relación  $H_2/HC$ .Figura 5.26 Conversión de benzotiofeno variando la relación  $H_2/HC$ .

### 5.3.2 Resultados del reactor 2 (HDS de DBT y 4,6 DMDBT)

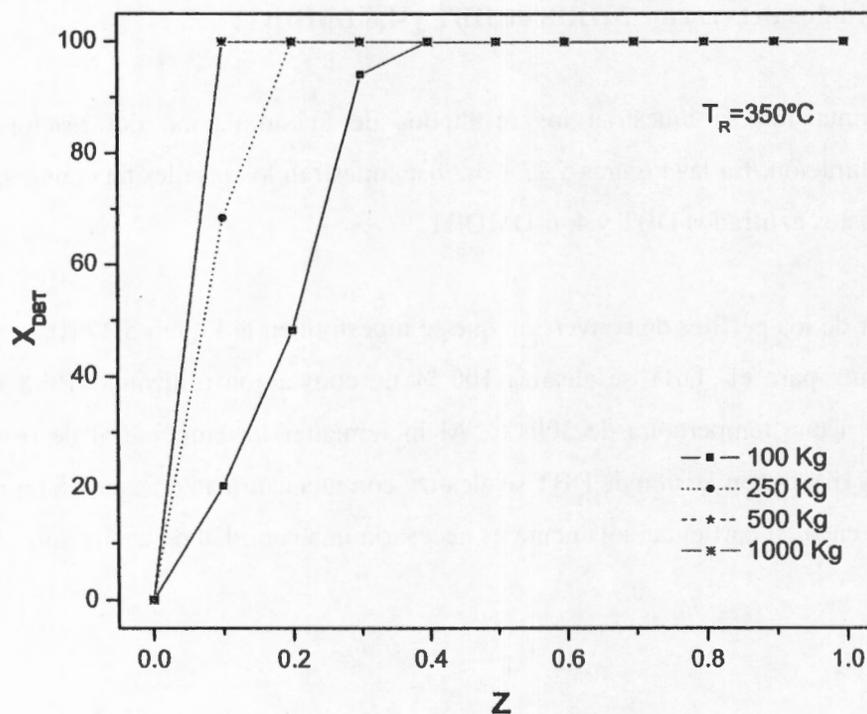
A continuación se muestran los resultados de la simulación del reactor 2 de hidrodesulfuración. En las Figuras 5.27 y 5.29 se muestran los perfiles de conversión de los compuestos azufrados DBT y 4, 6-DMDBT.

A partir de los perfiles de conversión que se muestran en la Figura 5.27 (i), se puede observar que; para el DBT se alcanza 100 % de conversión utilizando 1000 Kg de catalizador a una temperatura de 300 °C. Al incrementar la temperatura de reacción, Figura 5.27 (ii), la conversión de DBT se alcanza con una cantidad de catalizador menor y para este caso en particular solamente es necesaria una cantidad de catalizador de 500 Kg.



(i)

Figura 5.27 Conversión de dibenzotiofeno variando cantidad de catalizador y temperatura de operación 300°C (i) y 350°C (ii).



(ii)

Figura 5.27 Conversión de dibenzotiofeno variando cantidad de catalizador y temperatura de operación  $300^\circ\text{C}$  (i) y  $350^\circ\text{C}$  (ii).

Adicionalmente se realizaron simulaciones variando la relación  $\text{H}_2/\text{HC}$ , como se hizo para tiofeno y benzotiofeno, para observar el efecto del hidrógeno alimentado en esta reacción. Conforme se disminuye la cantidad de hidrógeno, la conversión de DBT disminuye considerablemente de 99 a 43 % utilizando una cantidad de catalizador de 100 Kg. Sin embargo, para cantidades mayores de catalizador, este efecto ya no se ve reflejado en la conversión.

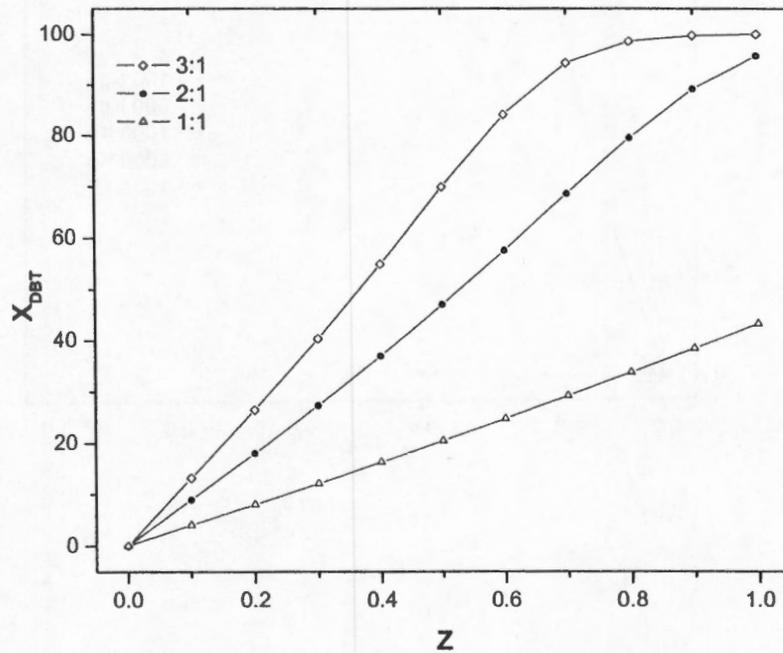
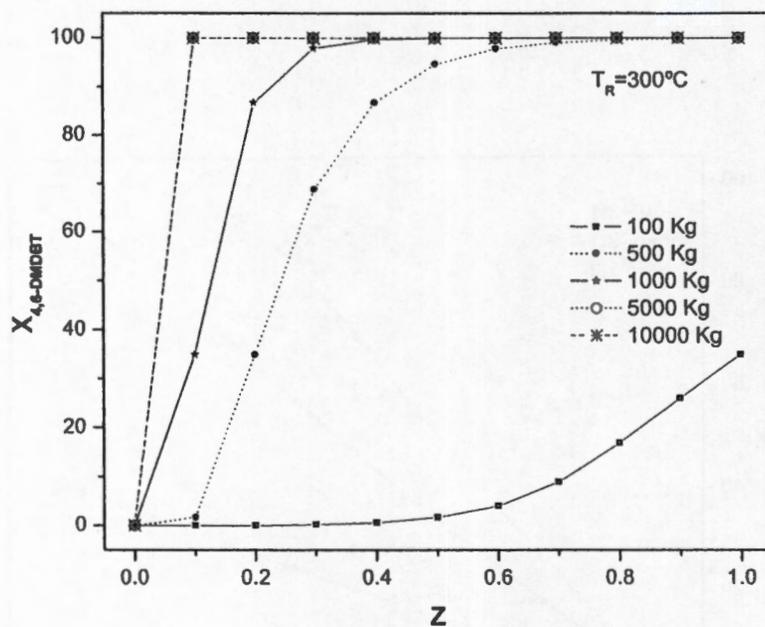


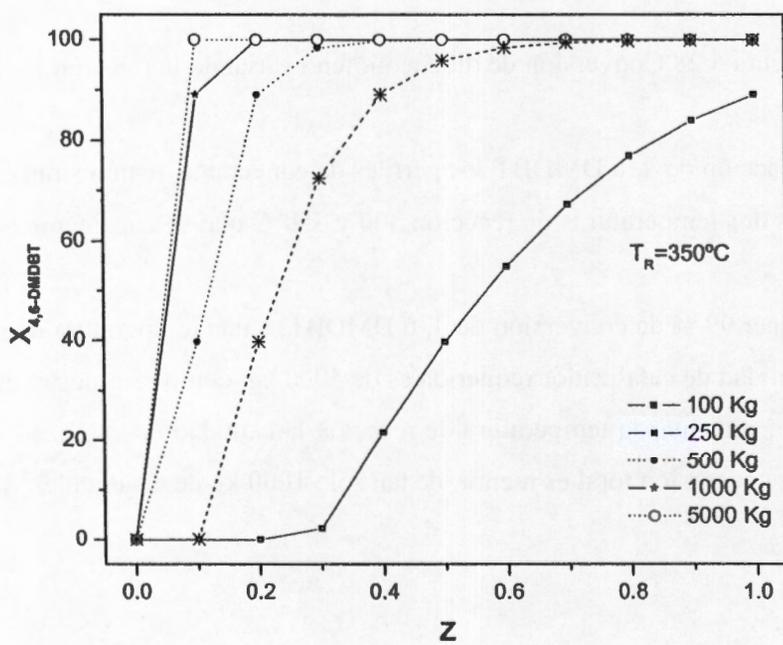
Figura 5.28 Conversión de dibenzotiofeno variando la relación  $H_2/HC$ .

Para la reacción de 4, 6 DMDBT los perfiles de conversión se muestran en la Figura 5.29, para las dos temperaturas de reacción 300 y 350°C que se consideraron en el caso de DBT.

Para obtener 99 % de conversión de 4, 6 DMDBT, a una temperatura de reacción de 300 °C la cantidad de catalizador requerida es de 5000 kg, como se muestra en la gráfica 5.29 (i). Al incrementar la temperatura de reacción la cantidad de catalizador necesaria para lograr la conversión total es menor, de tan sólo 1000 kg de catalizador.



(i)



(ii)

Figura 5.29 Conversión de 4,6-dimetildibenzotiofeno variando cantidad de catalizador y temperatura de operación (i)  $300^\circ\text{C}$ , (ii)  $350^\circ\text{C}$ .

Como se hizo en la simulación de DBT, también para el 4, 6 DMDBT se simuló el reactor de HDS variando la relación  $H_2/HC$ , teniendo como resultado que al incrementar la cantidad de  $H_2$  se incrementa la conversión de reactivo. En la Figura 5.30 se muestran estos resultados para una cantidad de catalizador de 100 Kg. Es necesario mencionar que con la cantidad de catalizador de 1000 Kg y temperatura de reacción de  $350^\circ C$ , el efecto de la relación  $H_2/HC$  ya no afecta la conversión del compuesto, como sucede también para el DBT.

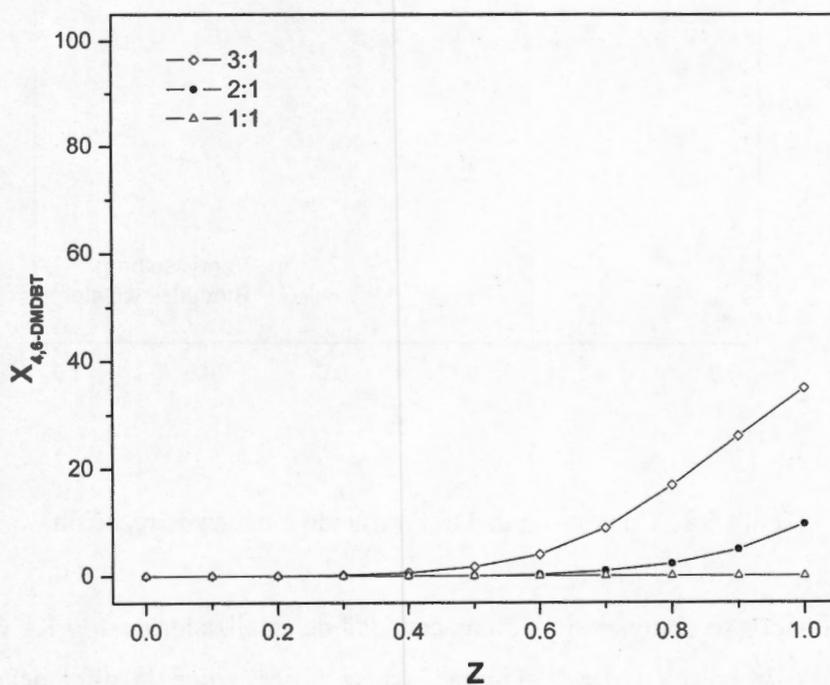


Figura 5.30 Conversión de 4,6 dimetildibenzotiofeno variando la relación  $H_2/HC$ .

### 5.3.3 Comparación Cinéticas de reacción.

Las simulaciones que se llevaron a cabo se realizaron utilizando las cinéticas de reacción que reportan el grupo de Froment. Sin embargo, éstas no son las únicas que se han publicado a lo largo de un período extenso de investigación, por ello se compara para nuestro caso de estudio el efecto de las cinéticas de reacción. En la Figura 5.31 se

muestra la conversión de DBT que se obtiene utilizando la cinética de reacción de Broderick y Gates (1981) y el perfil de conversión que se obtiene utilizando la cinética que reportan Vanrysselberghe y Froment (1996).

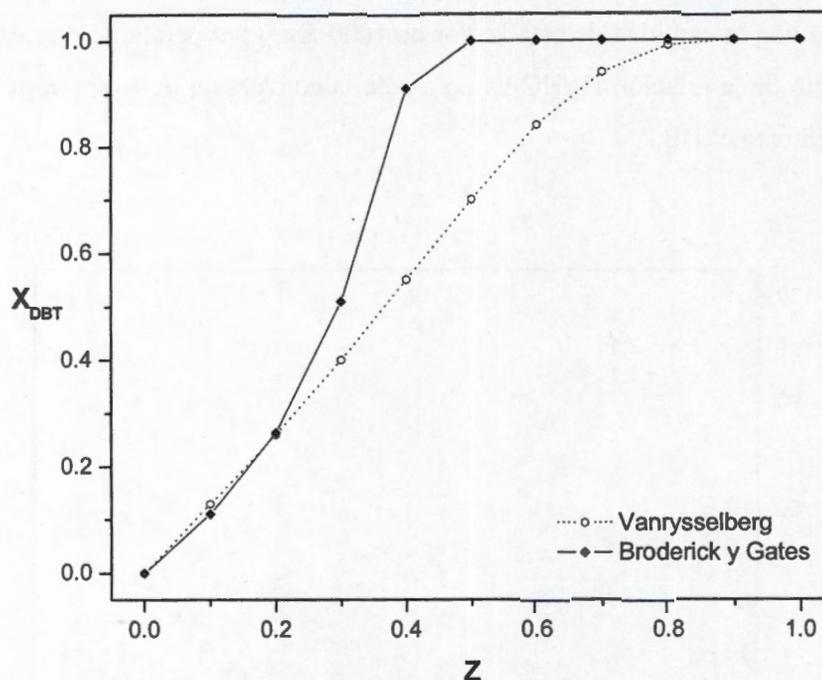


Figura 5.31 Conversión de DBT variando cinética de reacción.

Estos resultados se obtuvieron para una cantidad de catalizador de 100 Kg y 300°C de temperatura de reacción. En la Figura 5.31 se observa que la diferencia no es significativamente importante, además de que para cantidades mayores de catalizador y temperatura esta diferencia disminuye.

#### 5.3.4 Discusión de los resultados de los reactores de HDS.

De las simulaciones de los reactores de hidrosulfuración, observamos las conversiones que se obtienen variando: cantidad de catalizador, temperatura de reacción y relación  $H_2/HC$ . Para tiofeno y benzotiofeno se alcanza una conversión de 98% a partir de 5 Kg de catalizador y una temperatura de 300°C (a menor temperatura la conversión es baja), lo cual resultó en principio sorprendente, ya que se esperaba una

conversión menor porque la cantidad de catalizador es relativamente pequeña. Además, a estas condiciones se observó que la conversión para benzotiofeno es mayor, comportamiento ya reportado anteriormente por Van Parijs et al (1986), donde a una presión de 30 bar y a dos temperaturas de reacción de 553 y 573 K, el benzotiofeno es más reactivo que el tiofeno. En conclusión este comportamiento no es necesariamente válido para cantidades mayores de catalizador, ya que a partir de 20 Kg esta diferencia en la conversión desaparece.

Para el caso del segundo reactor, en donde se hidrosulfuriza DBT y 4,6 DMDBT, se requiere una temperatura de reacción y una cantidad de catalizador mayor, puesto que estos compuestos son menos reactivos en comparación con el Tiofeno y BZ. Se observa claramente cómo cambia la conversión de DBT cuando se incrementa la temperatura de reacción y aún más notorio ocurre para el 4,6 DMDBT. No obstante, hay que mencionar que para una misma cantidad de catalizador a diferentes temperaturas, en este caso 300 y 350°C, la conversión es mayor para la temperatura máxima, pero para una misma temperatura se va incrementando la cantidad de catalizador; la conversión que se obtiene es la misma que a una cantidad menor de catalizador con una temperatura de reacción mayor.

Por lo tanto las condiciones necesarias para operar este reactor son temperatura de reacción de 350°C y 1000 Kg de catalizador.

#### **5.4 Destilación Reactor Lateral**

Para llevar a cabo la simulación de los procesos que se proponen en el Capítulo 4, se reúne la información obtenida de la simulación de la columna de destilación y los reactores de hidrosulfuración, para integrarlos y simular cada uno de los diferentes esquemas, y así evaluar el desempeño de cada uno.

En esta sección se muestran los resultados que se obtuvieron para cada uno de estos procesos sobre las siguientes variables: los perfiles de temperatura y composición en la columna de destilación, las conversiones de los compuestos azufrados y el calor requerido en cada proceso.

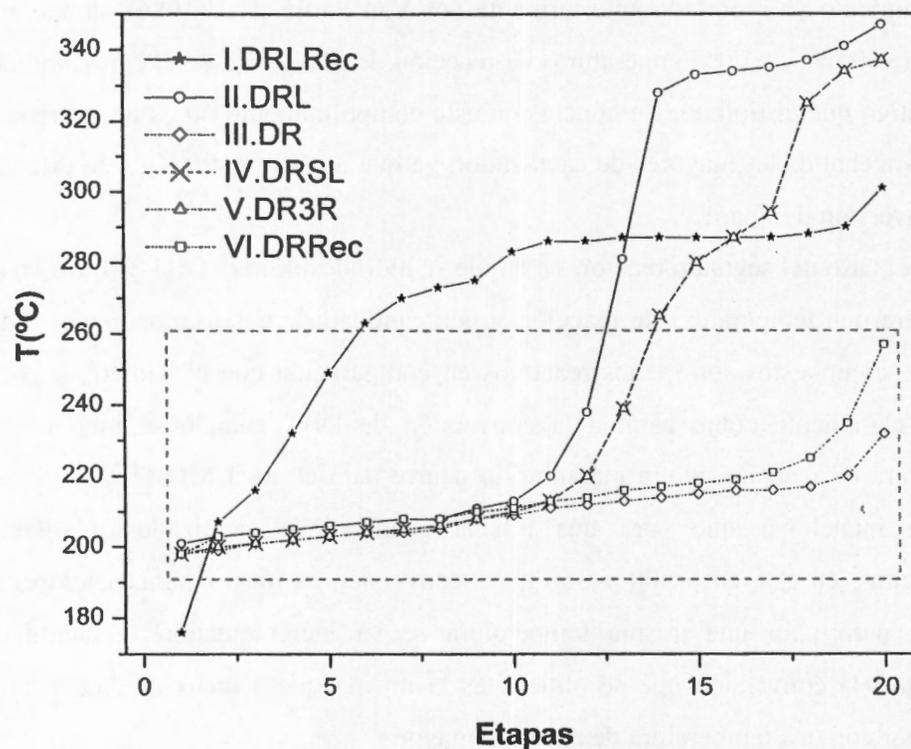


Figura 5.32. Perfiles de temperatura en la columna de destilación para cada uno de los procesos.

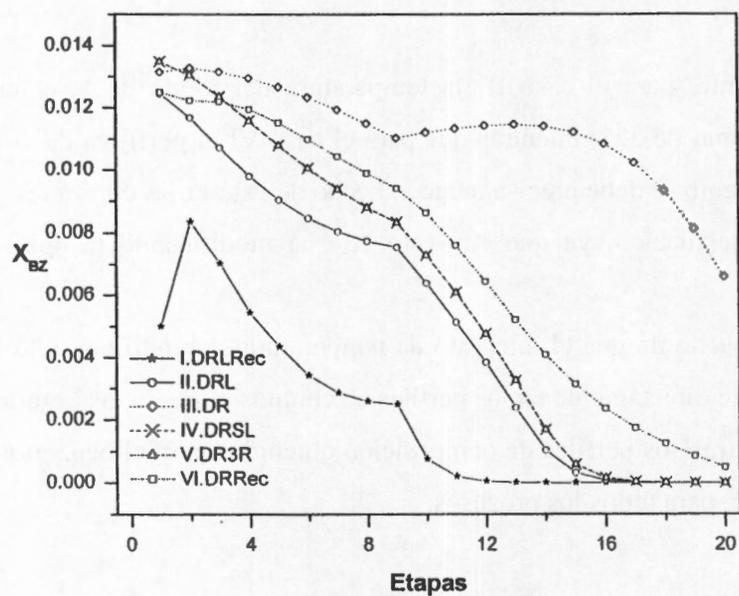
En la Figura 5.32, se muestran los perfiles de temperatura en la columna de destilación para cada uno de los procesos. Dentro del recuadro con líneas punteadas se representan los perfiles de temperatura en la columna de destilación de los esquemas III y VI. Estos esquemas, destilación-reacción y destilación-reacción con recirculación, son procesos en donde sólo se cuenta con dos salidas en la columna, el domo y el fondo, y se puede ver cómo cambian estos perfiles con respecto a los perfiles restantes de los sistemas en donde la columna opera con una o dos salidas laterales. En estos últimos se observa cómo van incrementando los perfiles de temperatura, alcanzando mayor temperatura en el domo, 300°C para el caso I (dos salidas laterales con recirculación), para el caso IV y V 337°C (destilación con una salida lateral) y 347°C para el caso II (dos salidas laterales sin recirculación). En contraste con los casos III y VI se alcanza una temperatura máxima de 257°C en el domo de la columna.

Específicamente, para el caso III la temperatura del fondo de la columna es de 196°C y en el domo de 221, mientras que para el caso VI el perfil va de 198 a 257°C. Este comportamiento se debe precisamente al hecho de extraer las corrientes laterales de la columna de destilación, ya que con esto se está modificando la operación de la columna.

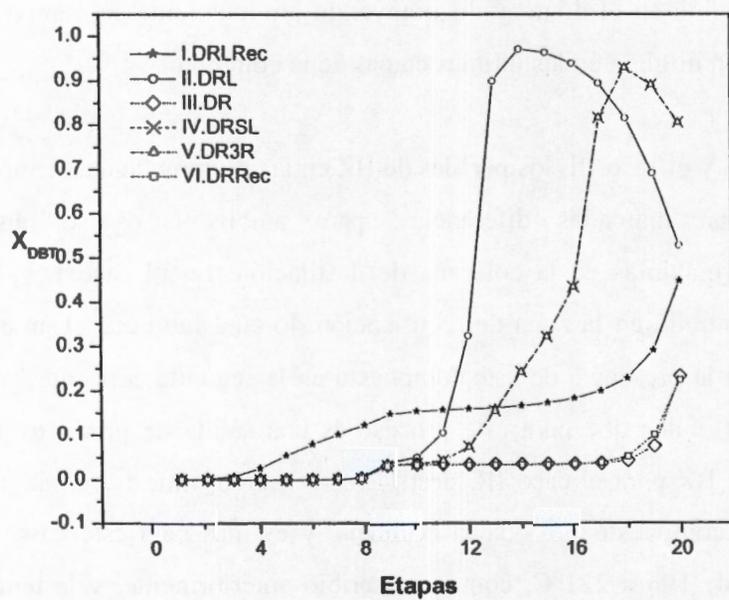
Además, el hecho de que el intervalo de temperatura se modifique a lo largo de la columna repercute directamente en los perfiles de composición. En las Figuras 5.33 (i) y 5.33 (ii) se muestran los perfiles de composición obtenidos para el benzotiofeno y para el dibenzotiofeno, para todos los procesos.

En el caso del benzotiofeno, Figura 5.33(i), se puede ver para los casos II, IV, V y VI que los perfiles de composición siguen el mismo comportamiento, observando como va cambiando la concentración de este compuesto a lo largo de la columna, estando en mayor concentración en el domo y disminuyendo gradualmente su composición hasta una concentración mínima en las últimas etapas de la columna.

Para el caso I y el caso III, los perfiles de BZ en la columna de destilación para cada proceso muestran marcadas diferencias; para ambos casos se observan dos concentraciones máximas en la columna de destilación. En el caso I, el BZ sólo se encuentra concentrado en la zona de rectificación, lo cual favorece el proceso, ya que con esto se evita la presencia de este compuesto en la segunda corriente lateral y en la corriente de los fondos que para este proceso es una salida de producto. El perfil de composición del BZ para el caso III, destilación-reacción, muestra cómo se encuentra distribuido este compuesto en toda la columna, y es que para este caso el perfil de temperatura va de 196 a 221°C, como se escribió anteriormente, y la temperatura de ebullición del BZ es de 221°C. Por tanto esto provoca que tanto el líquido como el vapor se encuentren distribuidos casi uniformemente en todas la etapas de la columna.



(i)



(ii)

Figura 5.33 Perfiles de composición en la columna de destilación para cada proceso, i) benzotiofeno, ii) dibenzotiofeno.

Para el caso del DBT, se analizan primero los casos I y II, Destilación Reactor Lateral con y sin recirculación (dos salidas laterales). En la Figura 5.33 (i), el máximo en el perfil de composición que se observa para DBT en el caso II, DRL, desaparece cuando hay recirculación a la columna, caso I-DRLRec, provocando que la cantidad de DBT que se extrae de la etapa lateral sea pequeña en comparación con lo que se extrae cuando no existe recirculación. Este hecho se ve reflejado en la conversión total de reactivos (ver Tabla 5.2), ya que el DBT al concentrarse en la región de los fondos, la cantidad que se extrae de la salida lateral para ser hidrodesulfurizada es pequeña; por tanto aunque la conversión de DBT a la salida del reactor es de  $\approx 100\%$ , la conversión que se obtiene al final del proceso es de tan solo  $40\%$ , por la cantidad de DBT presente en la etapa de los productos.

Cuando se trabaja con una corriente lateral en la columna de destilación (caso IV y V), se observa también un máximo en el perfil de composición de DBT, que a diferencia del perfil que se obtiene con dos salidas laterales (caso II), el perfil se ve desplazado hacia el final de las etapas de la columna de destilación.

Finalmente para los casos de Destilación-Reacción (caso III y VI), se observa que la composición de DBT en las primeras etapas de la columna es aproximadamente cero, incrementándose a partir de la etapa 8 para mantenerse ligeramente constante hasta la etapa 15, concentrándose hasta la última etapa de la columna.

#### 5.4.1 Conversión de azufrados para cada proceso.

La conversión de cada compuesto azufrado que se obtuvo durante la simulación de cada proceso se muestra en la Tabla 5.2. Para el caso I, Figura 5.41, la conversión de tiofeno y benzotiofeno es muy baja, lo cual se debe a que la cantidad de estos que se envía al reactor es pequeña. La cantidad de ambos compuestos que se extrae de la corriente lateral S1 es mínima en comparación con la cantidad presente en la corriente del destilado (D), por ello aunque a la salida del reactor la conversión es del  $100\%$ , al final se reduce a  $5.44\%$  para tiofeno y  $20.38\%$  para benzotiofeno al final del proceso. Lo mismo sucede para el DBT y el 4,6 DMDBT.

Para el caso VI, Destilación reacción con dos salidas laterales como producto, las conversiones también son bajas. Primero, para el benzotiofeno se logra sólo  $47.7\%$  de conversión ya que la cantidad de este compuesto presente en la etapa de donde se extrae

la corriente lateral es alta, mayor que la que es enviada al reactor y por tanto esto disminuye la conversión total del proceso. El mismo comportamiento ocurre para todos los demás compuestos azufrados, ya que hay una cantidad de estos compuestos sin reaccionar que está presente en las etapas de las salidas laterales.

Para los casos II, III, IV y V Figuras 5.35, 36, 37 y 38, la conversión de los compuestos azufrados no varía sustancialmente, ya que se obtiene para cada caso una conversión de más del 99.3% de conversión para cada proceso.

Tabla 5.2. Conversión total de compuestos azufrados al final de cada proceso.

Conversión $X_i$	I (DRLRec)	II (DRL)	III (DR)	IV (DRSL)	V (DR3R)	VI (DRRec)
$X_{TH}$	5.44	99.3	99.95	99.85	99.5	99.2
$X_{BZ}$	20.38	100	100	100	100	47.7
$X_{DBT}$	80.94	99.9	99.9	99.9	99.9	92.1
$X_{4,6}$	43.01	99.4	99.5	99.5	99.9	92.9

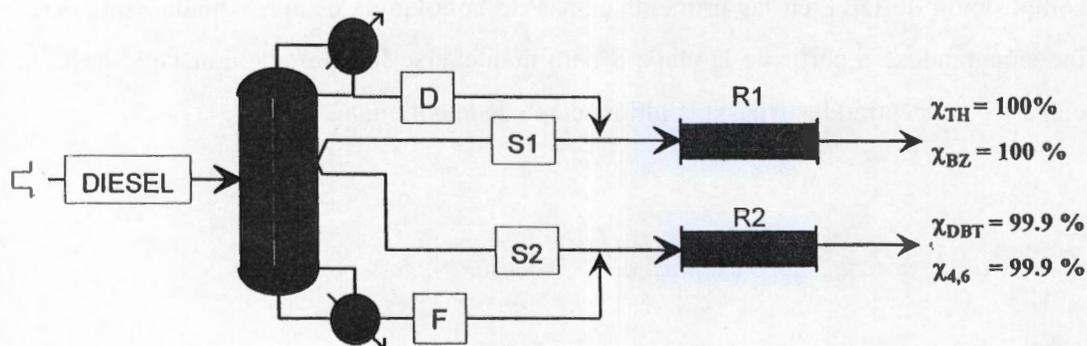


Figura 5.34. Diagrama de flujo del proceso DRL (caso II). Conversión de reactivos al final del proceso.

Al observar el perfil de composición de DBT, Figura 5.33(ii), para el caso II, se puede notar que se encuentra concentrado en la última etapa de la columna y para observar como se encuentra la distribución de los demás compuestos en el domo, fondos y salidas laterales, en la Figura 5.35 se muestran sus composiciones. Como se

puede ver, la corriente de los fondos (F) está concentrada de DBT y 4,6 DMDBT con una pequeña cantidad de *n*-c16.

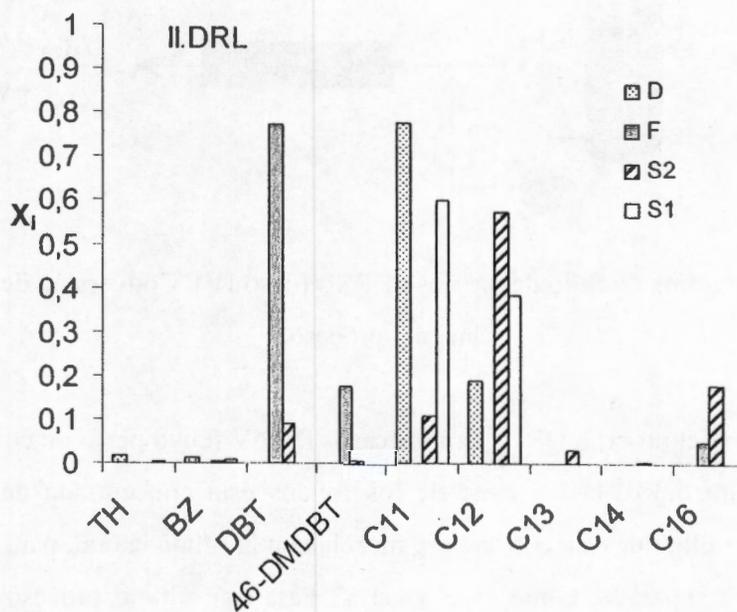


Figura 5.35. Composición del diesel a lo largo de la columna de destilación, para el proceso II. DRL.

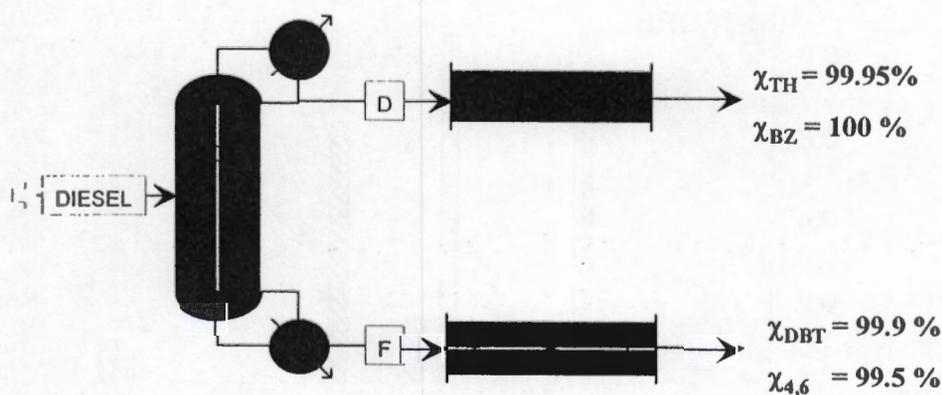


Figura 5.36 Diagrama de flujo del proceso DR (caso III). Conversión de reactivos al final del proceso.

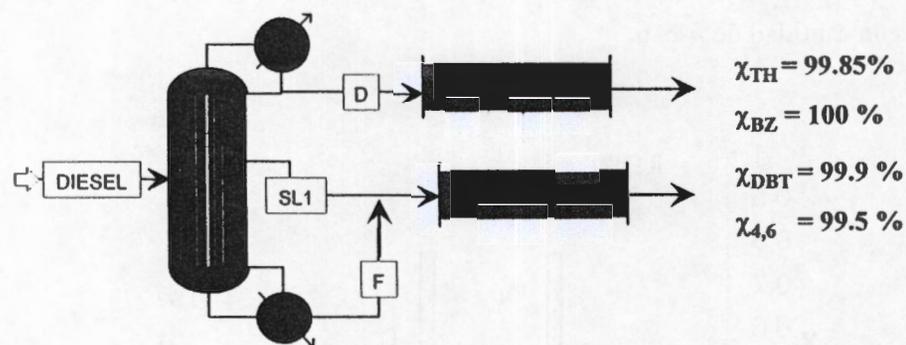


Figura 5.37 Diagrama de flujo del proceso DRSL (caso IV). Conversión de reactivos al final del proceso.

Como en el caso del proceso DRL, para los casos IV y V (cuyo perfil de composición es el mismo, Figura 5.38), la corriente de los fondos está concentrada de DBT y 4,6 DMDBT. Es por ello que esta corriente se mezcla con la salida lateral, para el caso IV, o bien se trata por separado, como en el caso V. Para este último proceso es necesario mencionar que fue necesario utilizar una corriente externa de *n*-c16 para mezclarla con la corriente de los fondos, con la finalidad de incrementar la solubilidad del hidrógeno en la mezcla y poder llevar a cabo la reacción de hidrodesulfuración en el reactor 3.

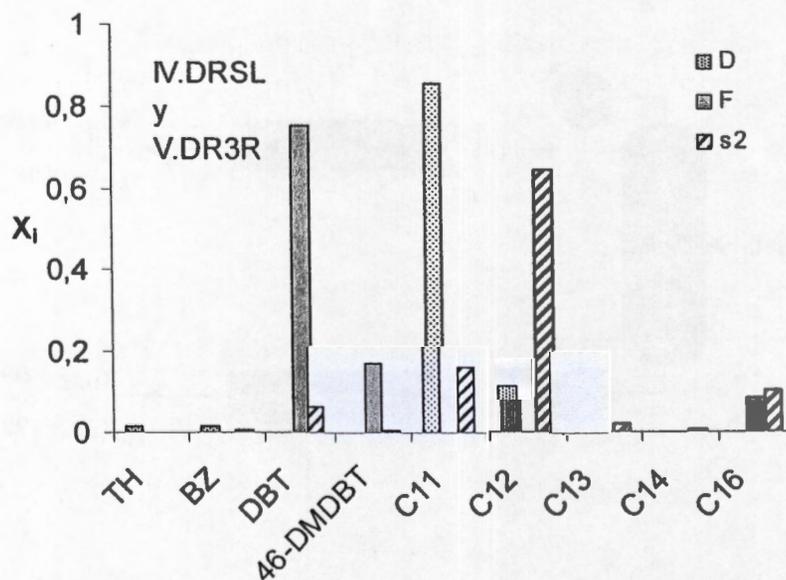


Figura 5.38. Composición del diesel a lo largo de la columna de destilación, para los procesos IV y V.

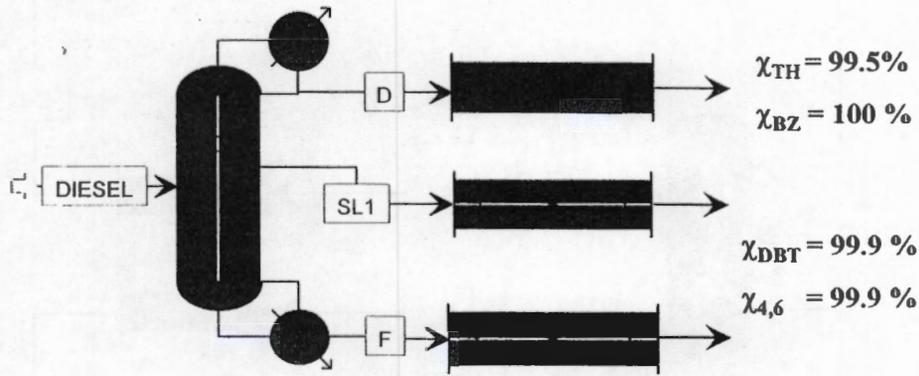


Figura 5.39 Diagrama de flujo del proceso DR3R (caso V). Conversión de reactivos al final del proceso.

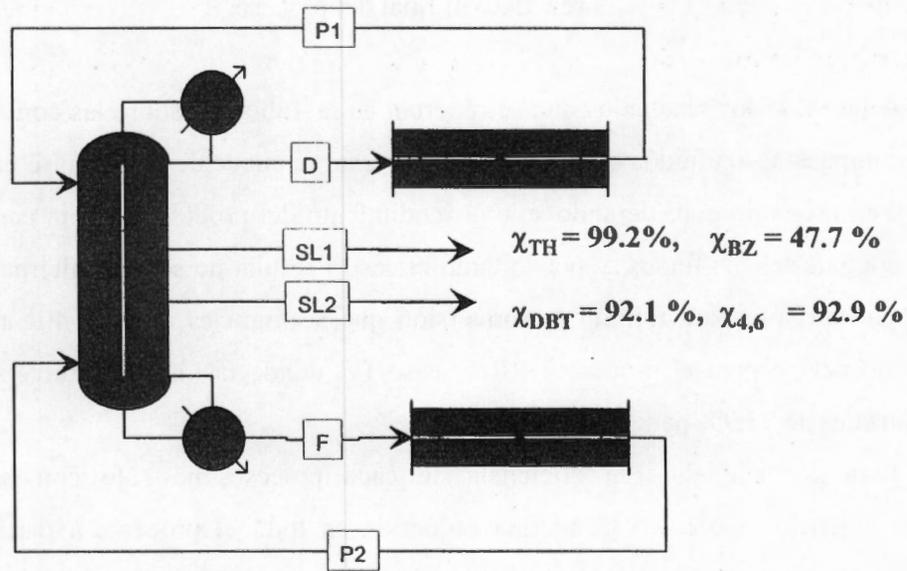


Figura 5.40 Diagrama de flujo del proceso DRRec (caso VI). Conversión de reactivos al final del proceso.

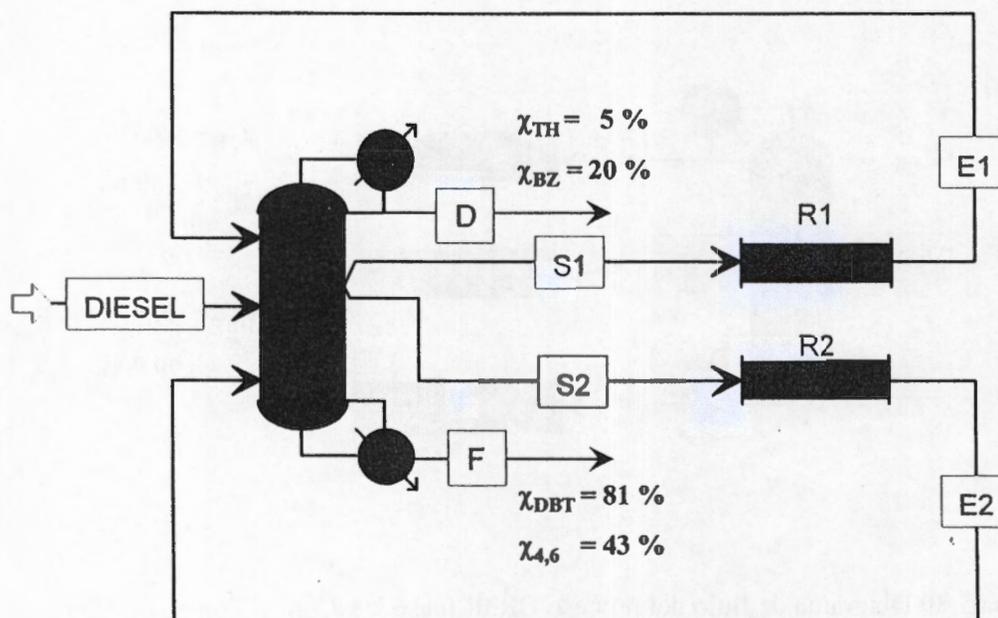


Figura 5.41 Diagrama de flujo del proceso DRLRec (caso I). Conversión de reactivos al final del proceso.

A partir de los resultados que se reportan en la Tabla 5.2 sobre las conversiones de los compuestos azufrados al final de cada proceso, se puede discernir entre un proceso y otro, en principio considerando sólo el rendimiento del proceso hacia la conversión de los compuestos azufrados, y por lo tanto el caso I resulta no ser una alternativa viable, ya que tan sólo para tiofeno la conversión que se logra es de 5%, Figura 5.41. Lo mismo ocurre para el proceso DRRec, caso IV, dónde la máxima conversión que se alcanza es de 92.9% para 4,6-DMDBT.

Para poder evaluar la eficiencia de cada proceso, no sólo con base en las conversiones, se calculó la energía requerida en todo el proceso, a partir del calor requerido en la columna de destilación y la energía necesaria para otros equipos, como bombas, compresores e intercambiadores que son necesarios para llevar a cabo cada proceso. En la Figura 5.42 está representada en forma gráfica la energía que se requiere para todos los procesos propuestos.

La primera observación importante es sobre el calor que se requiere para el caso I, que es el que tiene el mayor requerimiento de energía y además con el que se obtienen las conversiones más bajas. El siguiente proceso cuyo gasto de energía es grande es el

caso VI, en el que también se obtienen conversiones bajas, Figura 5.40. Por lo tanto es posible obtener con esta información una conclusión importante acerca de estos dos procesos y sus resultados. La recirculación que se hace a la columna de destilación, además de modificar los perfiles de temperatura y composición, incrementa el número de equipos necesarios para el desarrollo del proceso, disminuye la conversión de reactivos e incrementa el calor requerido para el proceso.

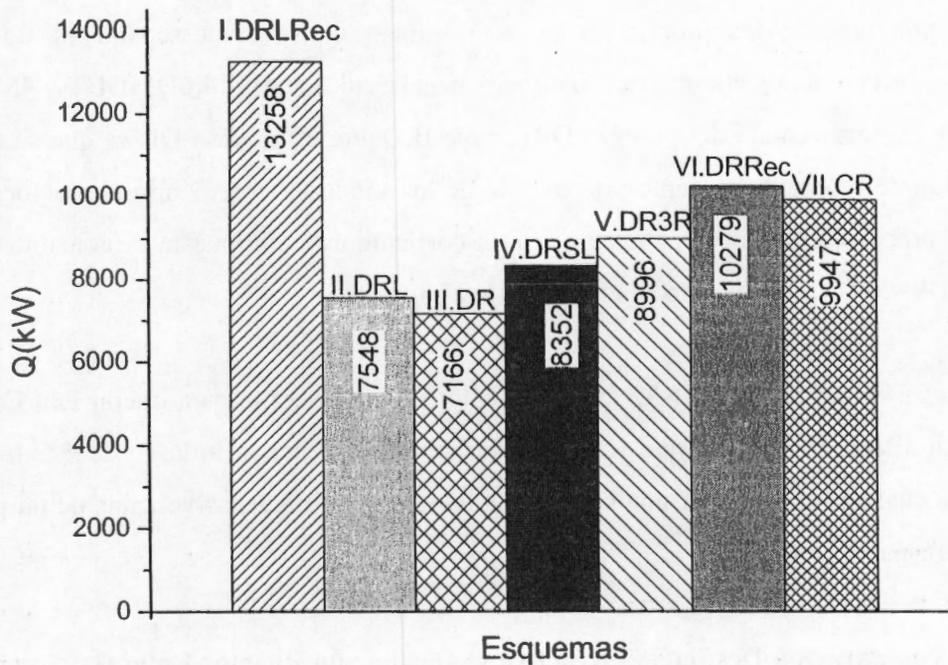


Figura 5.42. Calor requerido para cada uno de los procesos propuestos.

En los casos IV y V, en los que se obtienen conversiones similares, el calor requerido en cada uno de estos es del mismo orden; sin embargo, hay que tener presente que en el caso V se utilizan 3 reactores de hidrosulfuración para alcanzar las mismas conversiones, lo cual implica una mayor inversión para el proceso.

Finalmente los casos II y III muestran el menor gasto energético, siendo menor para el proceso III, lo cual es un resultado esperado, ya que para este caso se tiene una columna de destilación simple sin salidas laterales.

Cada uno de estos procesos ofrece ciertas ventajas, tanto en requerimiento de energía como en conversiones, y entre estos procesos (II y III) es necesario hacer una comparación para obtener el mejor arreglo.

Para el proceso DR, caso III, una deficiencia es la presencia de benzotiofeno en el fondo de la columna, ya que en este caso y como se observó con el perfil de composición de la columna de destilación, Figura 5.33(i), el benzotiofeno se encuentra distribuido a lo largo de todas las etapas de la columna de destilación, y se toma como una deficiencia por que una de las propuestas de este trabajo consiste en separar el tiofeno y benzotiofeno de los compuestos azufrados más pesados (DBT, 4,6DMDBT y 4MDBT). Además, una ventaja del proceso DRL, caso II, sobre el proceso DR es que se tiene la opción de retirar la corriente proveniente de los fondos y no enviarla al reactor, sino a otro proceso, tomando en cuenta que esta corriente está compuesta principalmente por DBT y 4,6 DMDBT, como se mostró en la Figura 5.35.

El caso VII en la Figura 5.42 exhibe el calor que se necesita para operar una Columna de Destilación Reactiva, que se ha tomado como referencia a lo largo de este trabajo y de la cual se va a realizar una comparación, para determinar las ventajas de un proceso con respecto a otro.

### **5.5 Comparación Destilación Reactiva vs Destilación Reactor Lateral**

Durante el desarrollo de esta tesis se tomó como base el trabajo de Viveros-García et al. (2005) sobre Destilación Reactiva, que se propone también como un proceso complementario al proceso actual de hidrodesulfuración de diesel, pero por las dificultades que este proceso envuelve para llevar a cabo su operación resulta apropiado considerar otro proceso que parezca más accesible en cuanto a tecnología disponible. Por tanto, se realiza una comparación entre el trabajo propuesto en esta tesis y el proceso de destilación reactiva. Para llevar a cabo esta comparación, se realizó la simulación de una columna de destilación reactiva, considerando las condiciones establecidas en el trabajo de Viveros García et al.

En la Tabla 5.3 se muestran las especificaciones de la columna reactiva que se utilizaron durante la simulación.

Tabla 5.3 Especificaciones de diseño de la columna reactiva.

Especificaciones de la columna reactiva	
Etapas reactivas	5-7, 10-12
Etapas Totales	14
Etapas de alimentación de HC	9
Etapas de alimentación de H <sub>2</sub>	12
Relación de Reflujo	0.5
Presión de la columna	30 atm
Temperatura de Alimentación	513 K
Carga de catalizador	10,000 Kg
Conversión DBT	99.9 %
Conversión 4, 6-DMDBT	96%

En la Tabla 5.4 se muestran las conversiones de los compuestos azufrados que se alcanzan para cada proceso. Las conversiones de DBT y 4,6 DMDBT mejoran en un 10 y un 3% respectivamente con el proceso de DRL y DR, que resultaron ser las mejores opciones para el proceso complementario de hidrodesulfuración, de acuerdo a lo escrito anteriormente.

Tabla 5.4 Tabla de comparación de conversiones DRL, DR vs CR

Conversión $X_i$	DRL	DR	CR
$X_{TH}$	99.3	99.95	99.46
$X_{BZ}$	100	100	90.04
$X_{DBT}$	99.9	99.9	99.9
$X_{4,6}$	99.4	99.5	96.15

Los resultados anteriores muestran una ligera ventaja del proceso de DRL sobre la DR, pero hay un aspecto importante que debe considerarse, que es la sensibilidad de la

columna a ciertos cambios específicos en su operación. En esta sección se realizó un análisis en este sentido para el proceso de DRL, donde las variaciones permitieron determinar que el proceso es muy noble en cuanto a los cambios en su operación, no habiendo cambios significativos en los resultados.

Para poder hacer una comparación equitativa, sometemos ambos procesos a un cambio en el flujo de alimentación de diesel al proceso, observando cómo va cambiando la conversión del compuesto azufrado conforme el flujo se modifica.

En las Figuras 5.43 y 5.44 se muestran los resultados de conversión del 4, 6 DMDBT en los procesos DRL y la CR. Para el caso de destilación reactiva se puede observar como cambia la conversión con sólo modificar el flujo de 100 a 110 Kmol/h, reduciendo la conversión de 96 a un 90%, mientras que para el proceso de Destilación reactor lateral, la conversión de 4,6 DMDBT puede permanecer constante en 99% hasta una alimentación de 300 Kmol/h, lo cual es un indicativo de cuán sensible a los cambios es la columna de destilación reactiva.

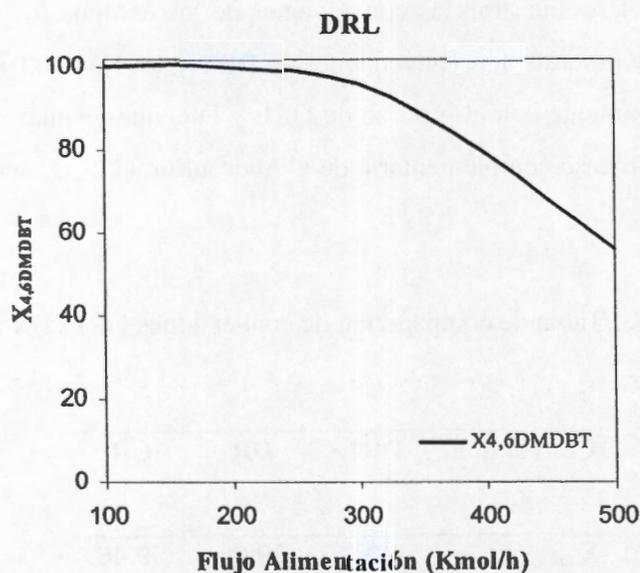


Figura 5.43 Conversión de 4,6 DMDBT en el proceso DRL para diferentes flujos de alimentación

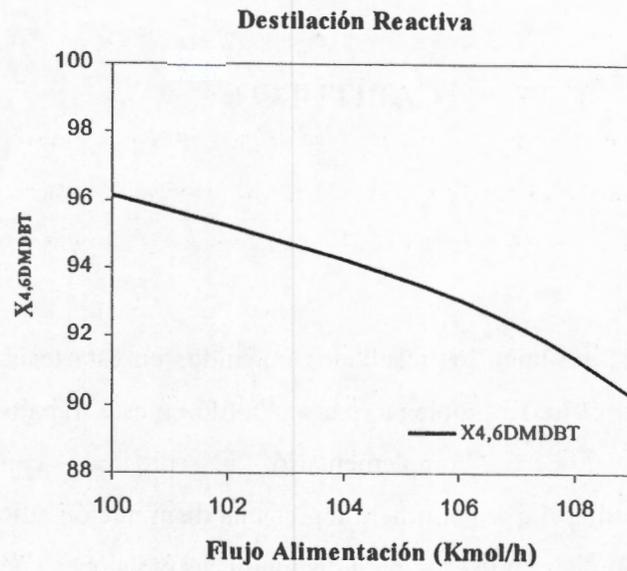


Figura 5.44 Conversión de 4,6 DMDDBT en la columna de DR para diferentes flujos de alimentación

## CAPITULO 6

### 6. Conclusiones

En este capítulo se resumen los resultados obtenidos en esta tesis, resaltando las aportaciones de este trabajo. El problema que se abordó en este trabajo consistió en la propuesta de un proceso complementario al proceso convencional de hidrodesulfuración de diesel que permitiera lograr una disminución adicional de azufre a la que se obtiene con dicho proceso, para disminuir las emisiones contaminantes a la atmósfera y cumplir con los lineamientos ambientales que se han establecido con respecto a los niveles máximos permitidos.

El trabajo que se realizó consistió en la búsqueda de las mejores condiciones para llevar a cabo la simulación del proceso de Destilación - Reactor Lateral, además de la evaluación del desempeño de cada proceso que se propuso, considerando que la mezclas de diesel que en esta tesis se utilizaron se aproximaban a una carga real. Se buscaron las mejores condiciones de operación de la columna de destilación, tales como: presión de operación, etapas totales, temperatura de alimentación, etapa de alimentación, reflujo; y para el reactor de HDS, temperatura de reacción, cantidad de catalizador y relación  $H_2/HC$ , que finalmente determinaron el diseño óptimo del proceso de destilación reactor lateral.

A partir del análisis que se realizó en los diagramas de fases, se estableció el límite de presión a la cual va a operar la columna de destilación para todos los casos que se proponen, que fue de 1 atm, ya que a presiones mayores es posible trabajar a regiones cercanas al punto crítico de la mezcla. También se establecieron 20 etapas para operar la columna, ya que como se observó a partir de estas etapas no hay cambios en perfiles de composición y temperatura. Se determinó la etapa y temperatura de alimentación y relación de reflujo, además de que para el caso con salidas laterales se definieron las zonas en las que es posible extraer las corrientes.

Con respecto a los reactores de hidrodesulfuración, se determinó la temperatura de reacción y cantidad de catalizador para una presión de 30 atm, a partir de los resultados de las conversiones de los compuestos azufrados.

En la Tabla 6.1 se resumen los resultados obtenidos para la operación de la columna de destilación y de los reactores de HDS, a partir de la información adquirida de las simulaciones.

Tabla 6.1 Especificaciones de operación para la Columna de destilación y los reactores de HDS.

Columna de Destilación		Reactores Laterales		
Presión de la columna (atm)	1	Cond. Operación	Reactor 1	Reactor 2
Etapas Totales	20	Temperatura (°C)	300	350
Etapas de Alimentación	9	Presión (atm)	30	30
Temperatura de Alimentación K	453	Catalizador	CoMo	NiMo
Relación de reflujo	4			
<b>Etapas Salidas Laterales</b>				
Salida lateral (1)	4			
Salida Lateral (2)	12			

Además en el capítulo 5a, se hizo una comparación con el proceso de destilación reactiva, concluyendo que el proceso de Destilación Reactor Lateral es una mejor alternativa en términos de energía, considerando también que la construcción de una columna reactiva conlleva a algunos aspectos que aún no se han estudiado completamente, como reportan Viveros-García et. al, (2005), que tienen que ver con el control y la estabilidad de la columna.

Finalmente, a partir del análisis los resultados de las simulaciones obtenidas para los procesos propuestos, se desprenden los siguientes aspectos importantes. La presión de operación de la columna no debe ser mayor de 15 atm, ya que al incrementar la presión, la zona de separación sufre modificaciones ocasionadas por la cercanía a una zona crítica en el sistema. Por otra parte, se observaron cómo se modifican tanto los perfiles de temperatura como de composición en la columna cuando se extraen de la

columna una o dos corrientes laterales, modificando también tanto la energía necesaria para realizar la separación como la energía total del proceso.

Para los procesos en los que se recirculan los efluentes de los reactores de hidrodesulfuración a la columna de destilación, (caso I y VI), se observó una deficiencia en la conversión global de productos, de acuerdo a los valores obtenidos para cada uno de estos en ambos casos, además de que se eleva enormemente el requerimiento de energía y modifica completamente la operación de la columna.

Por otro parte se determinó, a partir del análisis de las simulaciones de los procesos propuestos, que es factible aplicar el proceso DRL y DR en la HDS del diesel, ya que fue posible lograr un manejo adecuado para cada fracción de diesel, logrando conversiones de 99.9 y 100% para tiofeno y benzotiofeno, y 99.9% para DBT y 4,6 DMDBT.

Finalmente, también se observó el efecto de alimentar al proceso una carga de gasóleo con una cantidad diferente de azufre, para comparar el desempeño de este proceso y se determinó que es posible alimentar cualquier tipo de mezcla sin alterar el buen funcionamiento del proceso (ver Apéndice D).

## Referencias

Kabe T., Ishihara A., Quian W., (1999), *Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation*. Kodansha.Tokyo, Japan.

Prins R., Egorova M., (2004) *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Journal of Catalysis, **225**, 417-427.

Meille V., Schulz F., Lemaire M., Vrinat M., (1999) *Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzotiofeno: a detailed mechanistic study*. Applied Catalysis, **187**, 179-186.

Prins R., Egorova M., Röthlisberger A., Zhao Y., Sivasankar N., Kukula P., (2006) *Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrogenation*. Catalysis Today, **111**, 84-93.

Segawa K., Takahashi K., Satoh S., (2000), *Development of new catalysts for deep hydrodesulfurization of gas oil*, Catalysis Today, **63**, 123-131

Lecrenay E., Sakanishi K., Nagamatsu T., Mochida I. y Suzuka T., (1998), *Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> for some model compounds and gas oils*, Applied catalysis B: Environmental, **18** (3-4), 325-330.

Kunisada N., Choi Ki-Hyouk, Korai Y., Mochida I., Nakano K. (2004), *Optimization of silica content in alumina-silica support for NiMo to achieve deep desulfurization of gas oil*. Appl. Catal. A **273**, 287-294.

van Hasselt B. W., Lebens P.J.M., Calis H.P. A., Kapteijn F., Sie S.T., Moulijn J. A. van den Bleek C. M.,(1999). *A numerical comparison of alternative three-phase reactors with a conventional trickle-bed reactor. The advantages of countercurrent flow for hydrodesulfurization*, Chemical Engineering Science, **54**, 4791-4799.

Schmitz C., Datsevitch L., Jess A., 2004, *Deep desulfurization of diesel oil: kinetic studies and process-improvement by the use of a two-phase reactor with pre-saturator*, Chem. Eng. Sci., **59**, 2821 – 2829.

Ma X., Sakanishi K., Isoda T. y Mochida I., 1995, *Hydrodesulfurization Reactivities of Narrow Cut Fractions in a Gas*, Ind. Eng. Chem. Res., **34** (3), 748-754.

Ramadhas A.S., Muraleedharan C., Jayaraj S., (2005) *Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil*, Renewable Energy, **30**, 1789-1800.

Babich I.V., Moulijn J.A., (2003), *Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review*, Fuel, **82**, 607-631.

Song Ch., (2003), *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultraclean gasoline, diesel fuel and jet fuel*, Catalysis Today, **86**, 211-263.

Furimsky E., (1998), *Selection of catalyst and reactors for hydroprocessing*, Applied Catalysis A: General, **171**, 177-206.

Budi H. Bisowarno, Yu-Chu Tian, Moses O. Tadé, (2004), *Application of side reactor on ETBE reactive distillation*, Chemical Engineering Journal, **99**, 35-43.

Baur R. y Krishna R., 2003, *Distillation column with reactive pump arounds: an alternative to reactive distillation*, Catalysis Today **79-80**, 113-123.

Ojeda Nava J. A., Baur R. y Krishna R., (2004), *Combining Distillation and Heterogeneous catalytic reactors*, IChem<sup>E</sup>, Part A, Chemical Engineering Research and Design, **82** (A2), 160-166.

Jakobsson Kaj, Pyh lahti Antti, Pekkanen Sini, Keskinen Kari, Aittamaa Juhani, (2002), *Modelling of side reactor configuration combining reaction and distillation*, *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 1521-1524.

Ouni T., Jakobson K., Pyh lahti A. and Aittamaa J., 2004, *Enhancing productivity of Side Reactor Configuration through optimizing the reaction conditions*, *Chem. Eng. Res.*, **82**(A2), 167-174.

Vargas Villamil F.D., Marroqu n J. O., De la Paz C. y Rodr guez E., (2004) *A catalytic distillation process for Light gas oil hydrodesulfurization*. *Chem. Eng. Pro.*, **43**, 1309-1316.

Viveros-Garc a, Ochoa-Tapia, Lobo-Oehmichen, De los Reyes-Heredia, P rez-Cisneros, 2004, *Conceptual design of a reactive distillation process for ultra-low sulfur diesel production*, *Chem. Eng. J.*, **106**, 119-131.

Sakurai Hiromu, Tobias Herbert J., Park Kihong, Zarling Darrik, Docherty Kenneth S., Kittelson David B., McMurry Peter H. y Siemann Paul J., (2003), *On-line measurements of diesel nanoparticle composition and volatility*, *Atmospheric Environment*, **37**, 119-1210.

Froment Gilbert F., Depauw Guy A., y Vanrysselberghe Vl rie, (1994), *Kinetic modeling and reactor simulation in hydrodesulfurization of oil fractions*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2975-2988.

Song Ch. y Ma X., 2003, *New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **41**, 207-238.

Van Parijs I. A. y Froment F., 1986, *Kinetics of Hydrodesulfurization on a CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst 1. Kinetics of the Hydrogenolysis of thiophene.*, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 431-436.

Van Parijs I. A., Hosten L. y Froment F., 1986, *Kinetics of Hydrodesulfurization on a CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst 2. Kinetics of the Hydrogenolysis of benzothiophene*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, 437-443.

Vanrysselberghe V., y Froment G. F., 1996, *Hydrodesulfurization DBT on a CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Reaction Network and Kinetics*, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 3311-3318.

Vanrysselberghe V., Le Gall R. y Froment F., 1998, *Hydrodesulfurization of 4-MDBT and 4, 6 DMDBT on a CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Reaction Network and Kinetics*, Ind. Eng. Chem. Res., 37, 1235-1242.

Broderick D. H. y Gates B.C., (1981), *Hydrogenolysis and Hydrogenation of benzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The reaction kinetics*, AIChE Journal, 27 (4), 663-672.

Joback G. G. y Reid R. C., 1987, *Estimation of pure-component properties from group-contributions*, Chem.Eng.Comm., 57, 233-243.

Peng Ding Yu y Robinson Donald B., (1976), *A new two constant equation of state*, Ind. Eng. Chem., Fundam., 15 (1), 59-64.

Warren D. Seider, J. D. Seider, Daniel R. Lewin, (1999), *Process Design Principles, Synthesis, Analysis and evaluation*, John Wiley & Sons, Inc.

John M. Prausnitz, Ruediger N. Lichtenthaler y Edmundo Gomes de Azevedo, (1986), *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, 2<sup>nd</sup> Edition, Prentice Hall.

## Apéndice A

### Diagramas de Equilibrio líquido-vapor

En el capítulo 5, se mostraron los diagramas líquido-vapor que se obtuvieron para las mezclas hexadecano/4,6-DMDBT y Tetralina/4,6-DMDBT a diferentes presiones. En esta sección se muestran los diagramas que se obtuvieron para las mezclas *n*-hexadecano/DBT y Tetralina/DBT, *n*-hexadecano/4-MDBT y Tetralina/4-MDBT, también para diferentes presiones de operación.

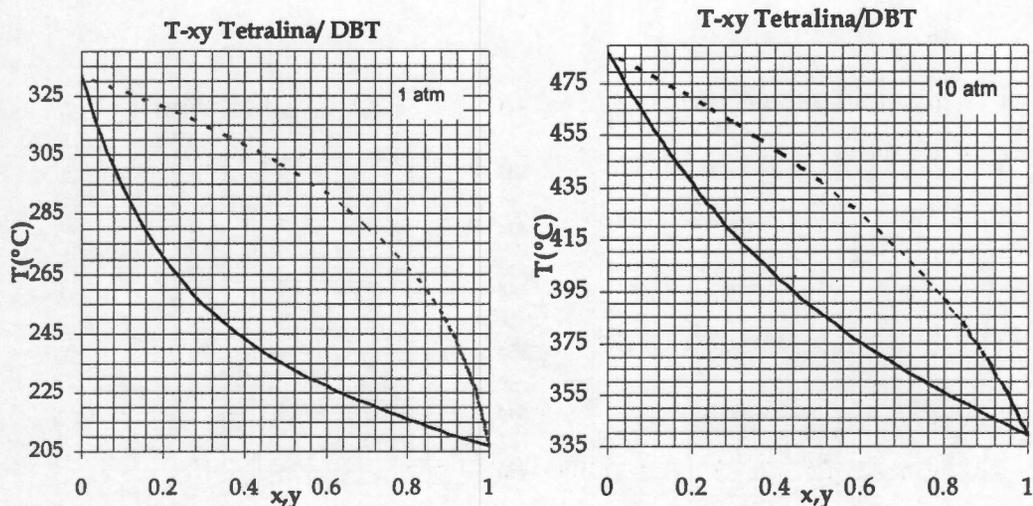


Figura A.1 Diagramas de equilibrio líquido – vapor para la mezcla DBT/Tetralina a 1 y 10 atm de presión.

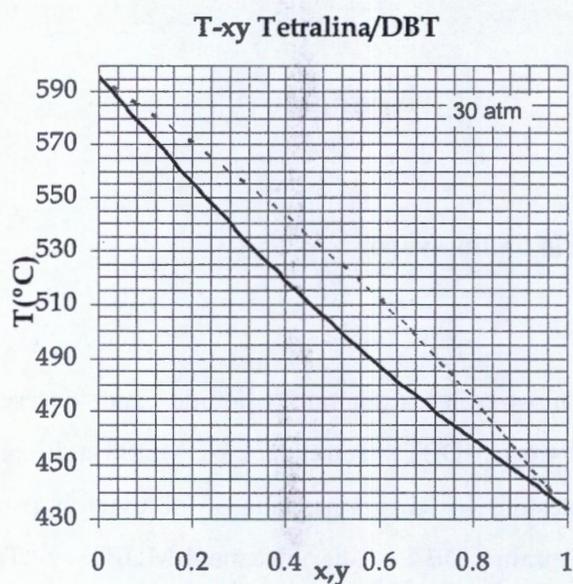


Figura A.2 Diagrama de equilibrio líquido – vapor para la mezcla DBT/Tetralina a 30 atm de presión.

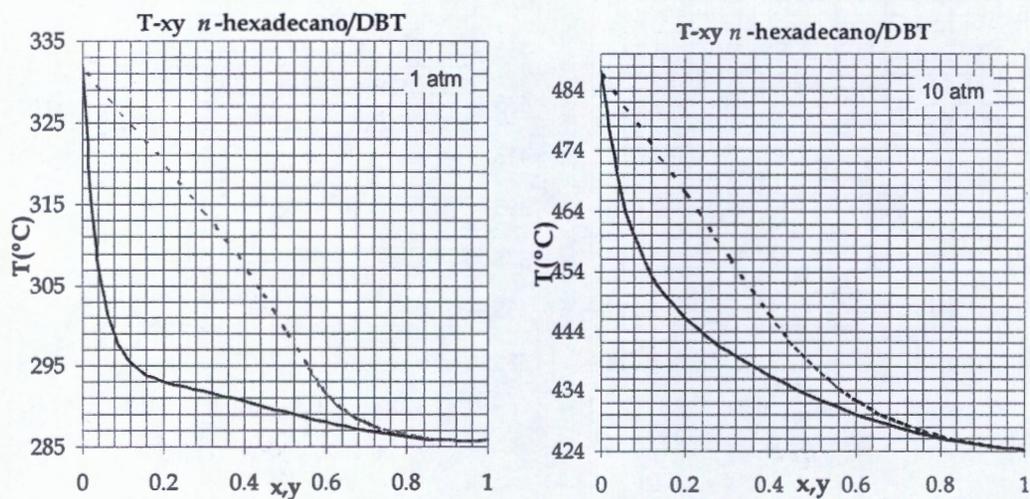


Figura A.3 Diagramas de equilibrio líquido – vapor para la mezcla DBT/n-hexadecano a 1 y 10 atm de presión.

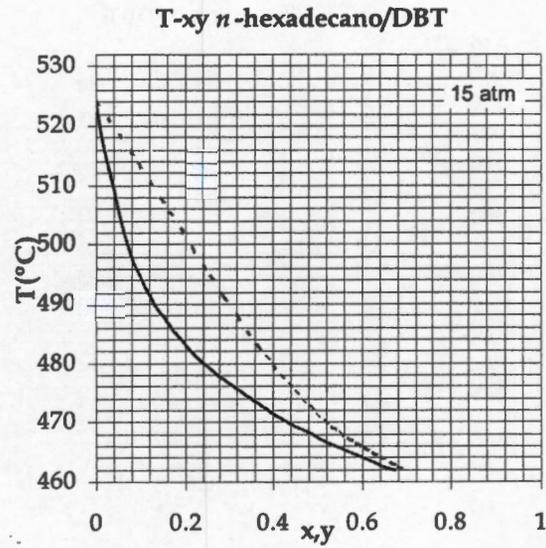


Figura A.4 Diagrama de equilibrio líquido – vapor para la mezcla DBT/*n*-hexadecano a 15 atm de presión.

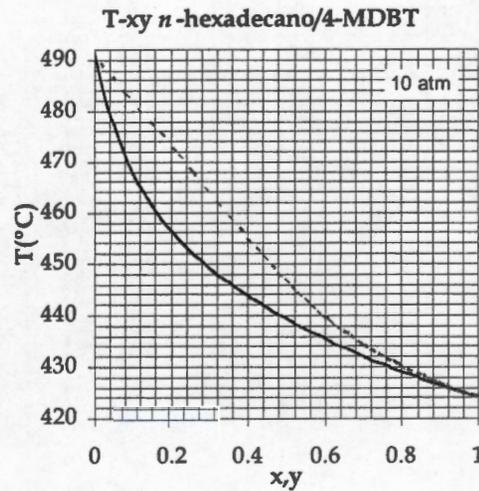
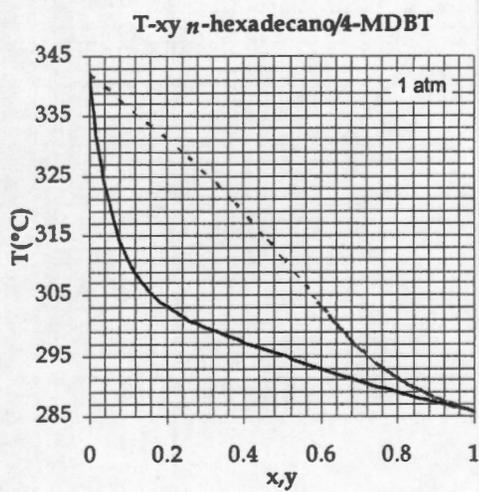


Figura A.5 Diagramas de equilibrio líquido – vapor para la mezcla 4-MDBT/*n*-hexadecano a 1 y 10 atm de presión.

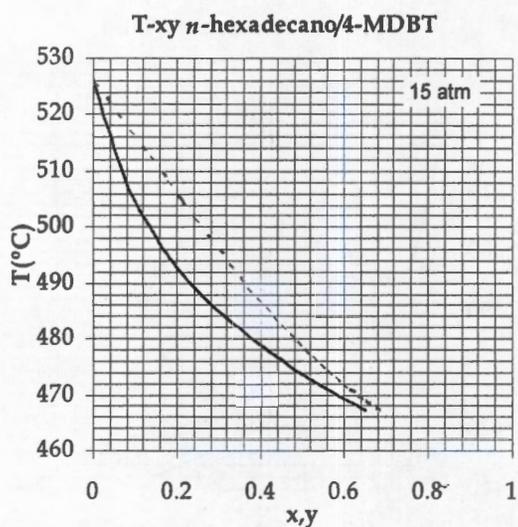


Figura A.6 Diagrama de equilibrio líquido – vapor para la mezcla 4-MDBT/*n*-hexadecano a 15 atm de presión.

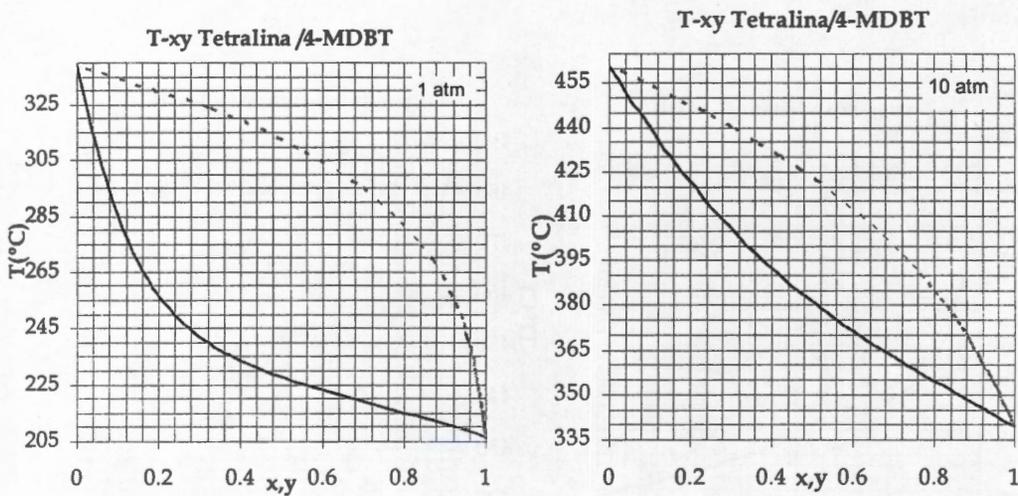


Figura A.7 Diagramas de equilibrio líquido – vapor para la mezcla 4-MDBT/Tetralina a 1 y 10 atm de presión.

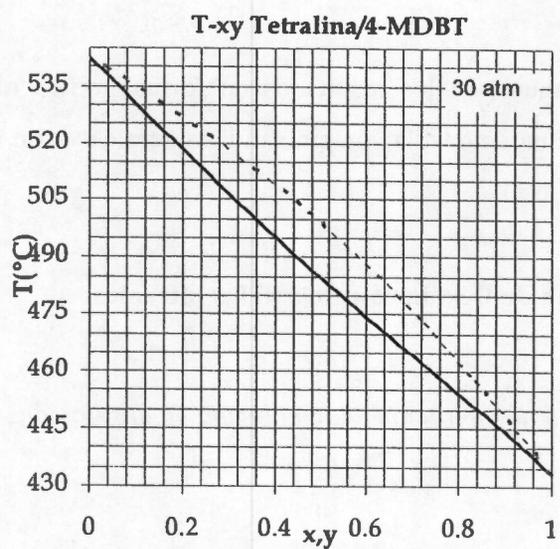


Figura A.8 Diagramas de equilibrio líquido – vapor para la mezcla 4-MDBT/Tetralina a 1, 10 y 30 atm de presión.

## Apéndice B

En esta sección se muestran los resultados en forma gráfica obtenidos para las simulaciones de la columna de destilación sin salidas laterales y con una salida lateral, utilizando la mezcla de diesel.

### B.1 Resultados Columna de Destilación sin salidas laterales

#### B.1.1 Efecto de la presión de operación en la columna de destilación

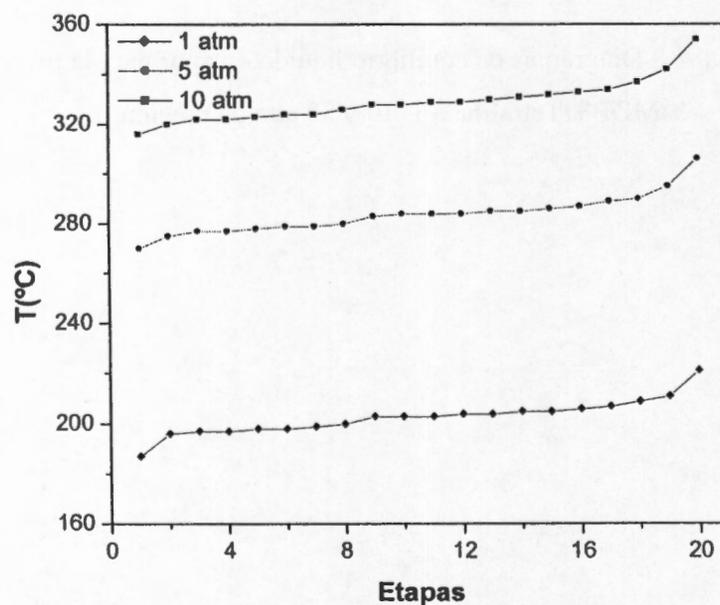


Figura B.1 Perfiles de temperatura variando presión de operación en la columna de destilación sin salidas laterales.

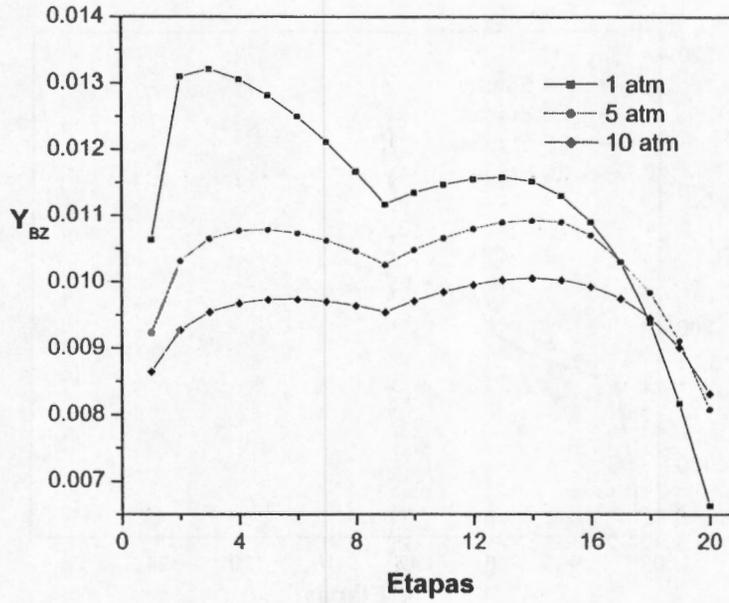


Figura B.2 Perfiles de composición de BZ, variando presión de operación en la columna de destilación sin salidas laterales.

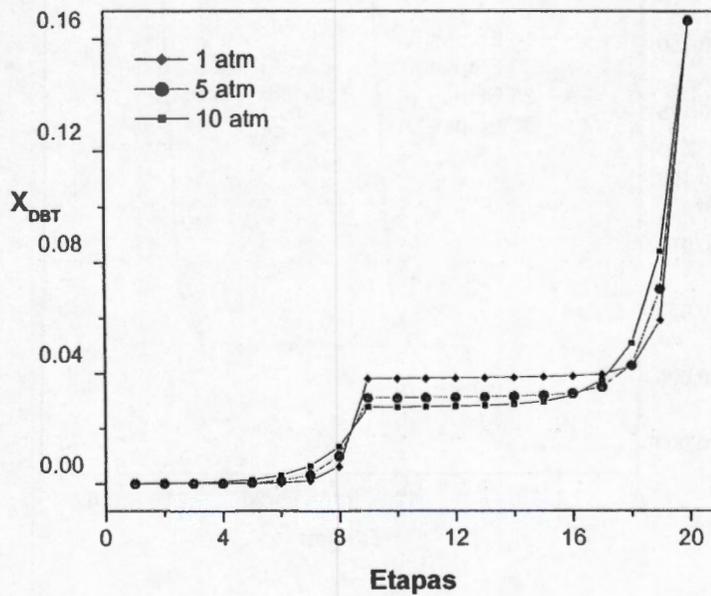


Figura B.3 Perfiles de composición de DBT, variando presión de operación en la columna de destilación sin salidas laterales.

B.1.2 Efecto de la variación de las etapas totales en la columna de destilación

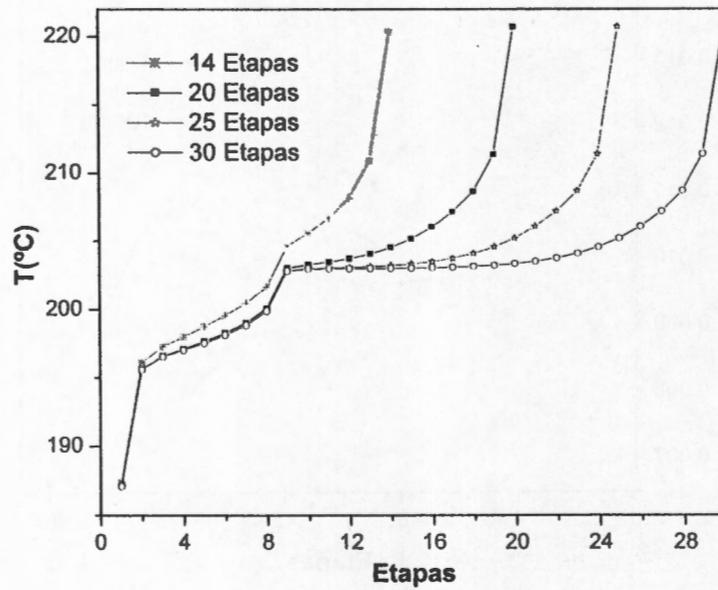


Figura B.4 Perfiles de temperatura variando etapas totales en la columna de destilación sin salidas laterales.

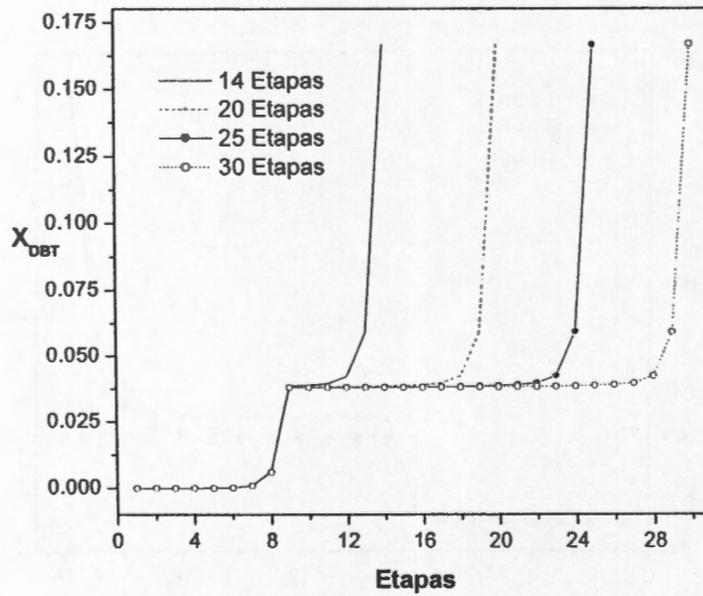


Figura B.5 Perfiles de composición de DBT variando etapas totales en la columna de destilación sin salidas laterales.

B.1.3 Efecto de la variación de la temperatura de alimentación

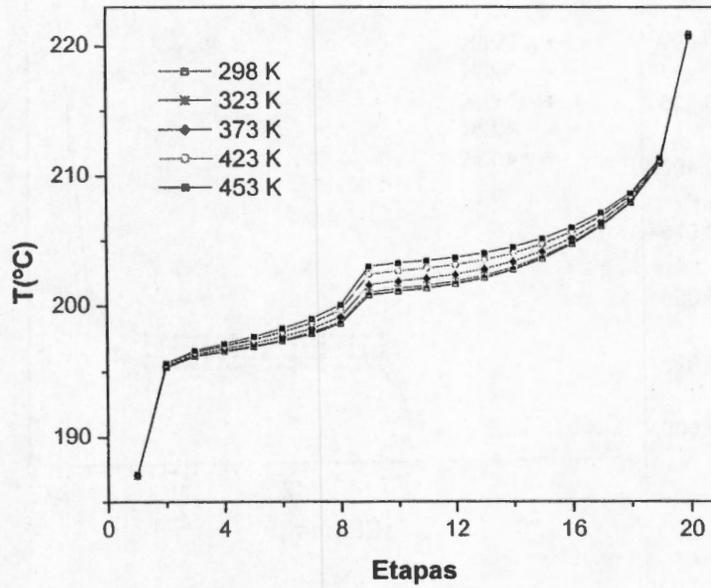


Figura B.6 Perfiles de temperatura variando temperatura de alimentación en la columna de destilación sin salidas laterales.

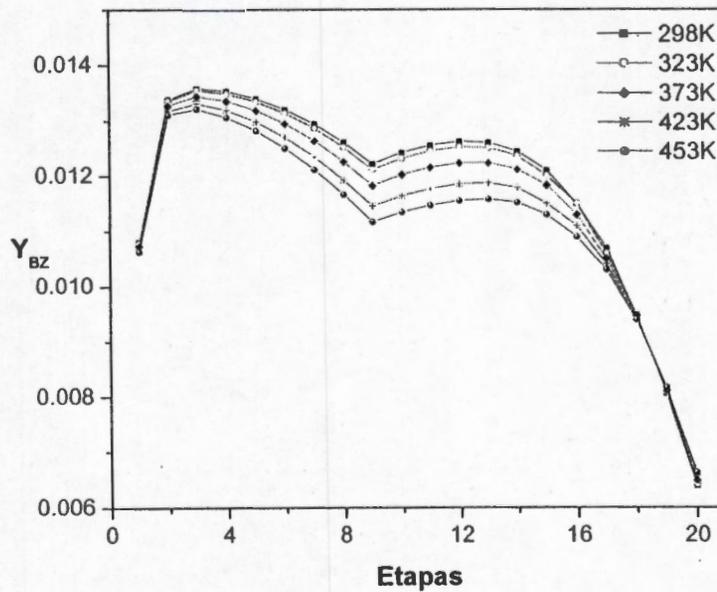


Figura B.7 Perfiles de composición de BZ variando temperatura de alimentación en la columna de destilación sin salidas laterales.

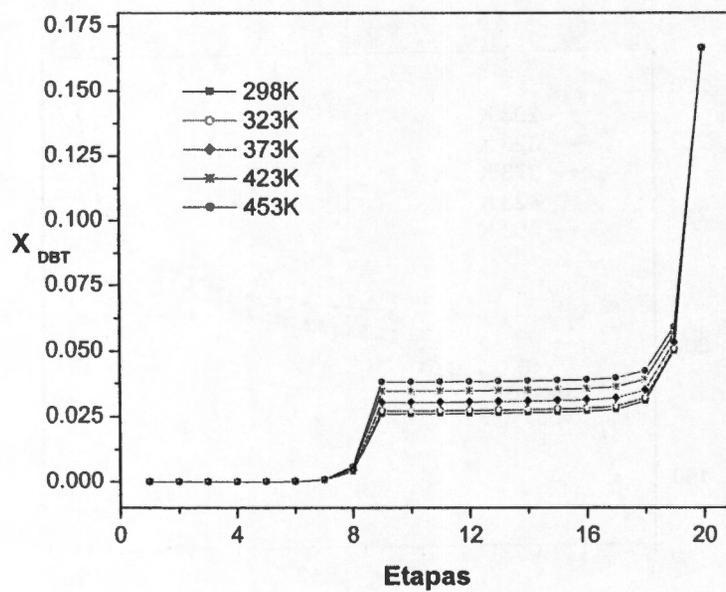


Figura B.8 Perfiles de composición de DBT variando temperatura de alimentación en la columna de destilación sin salidas laterales.

B.1.4 Efecto de la variación de la etapa de alimentación

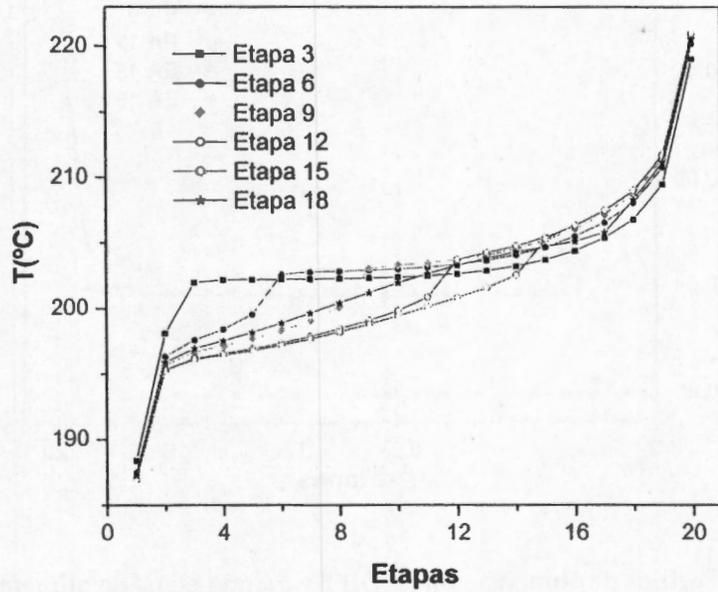


Figura B.9 Perfiles de temperatura variando etapa de alimentación en la columna de destilación sin salidas laterales.

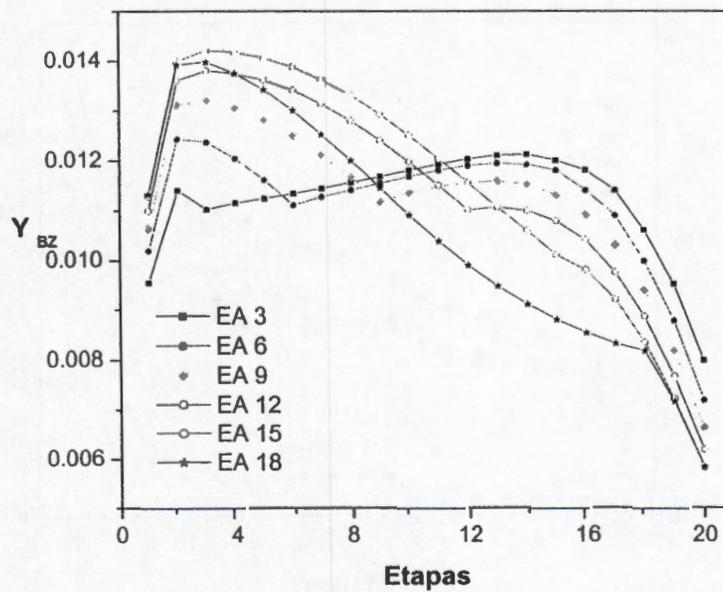


Figura B.10 Perfiles de composición de BZ variando etapa de alimentación en la columna de destilación sin salidas laterales.

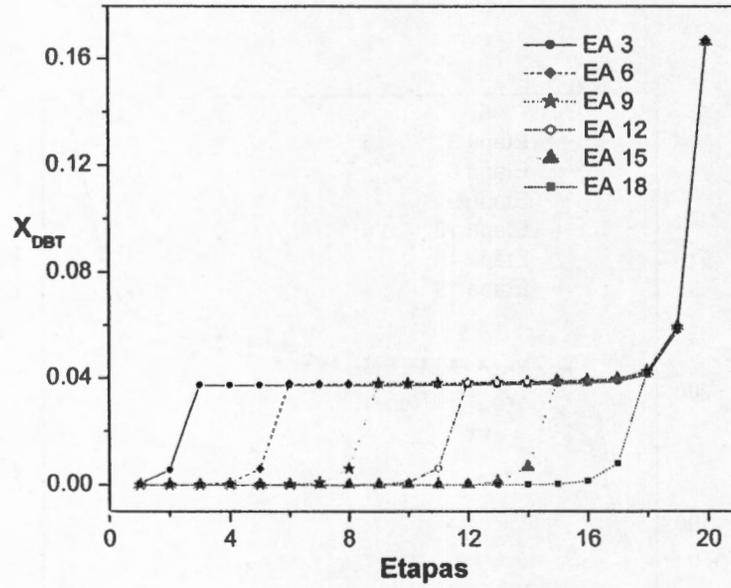


Figura B.11 Perfiles de composición de DBT variando etapa de alimentación en la columna de destilación sin salidas laterales.

*B.1.5 Efecto de la variación de reflujo*

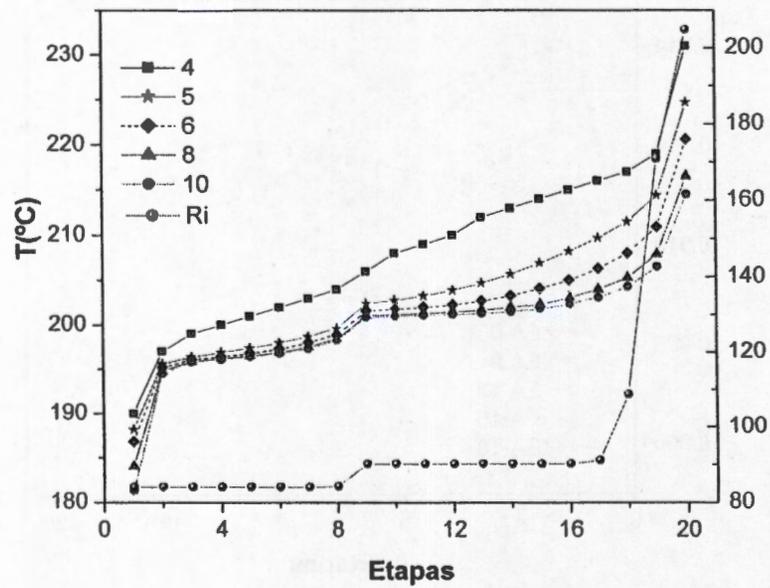


Figura B.12 Perfiles de Temperatura variando relación de reflujo en la columna de destilación sin salidas laterales.

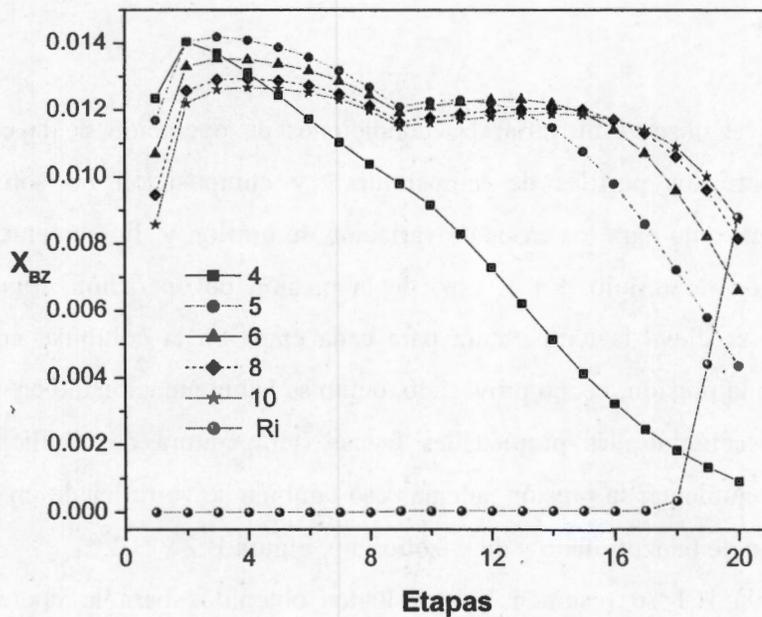


Figura B.13 Perfiles de composición de BZ variando relación de reflujo en la columna de destilación sin salidas laterales

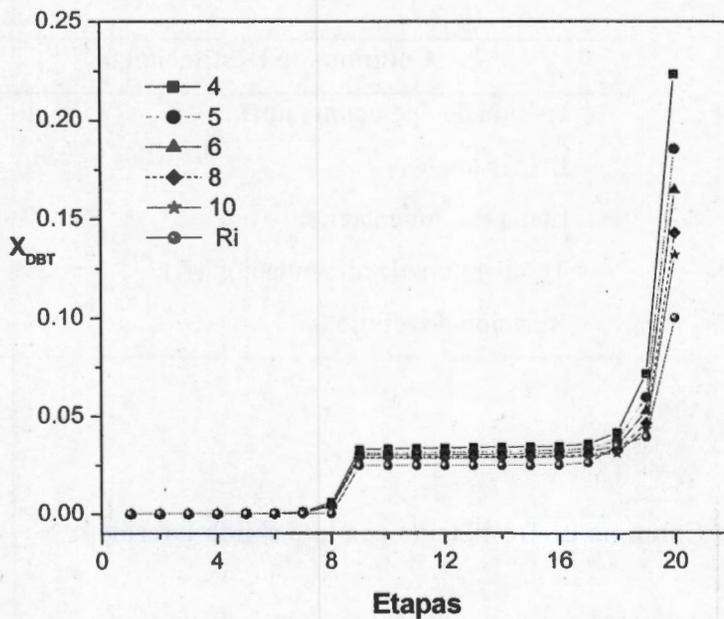


Figura B.14 Perfiles de composición de DBT variando relación de reflujo en la columna de destilación sin salidas laterales.

### *B.1.6 Discusión de los resultados de la simulación de la columna de destilación sin salidas laterales.*

El efecto que se observa al variar las condiciones de operación de la columna de destilación sobre los perfiles de temperatura y composición no son realmente significativos excepto para los casos de variación de presión y ligeramente cuando se varia la relación de reflujo. En el caso de la presión de operación, Figura B.1, se observa como se eleva la temperatura para cada etapa en la columna, conforme va incrementando la presión, hecho provocado, como se había mencionado en capítulo 5c, por la modificación de las propiedades físicas (temperatura de ebullición) de los compuestos al aumentar la presión, además eso también se ve reflejado en los perfiles de composición de benzotiofeno y dibenzotiofeno, Figura B.2 y B.3.

En la Tabla B.1 se resumen los resultados obtenidos para la operación de la columna de destilación, a partir de la información de los resultados de las simulaciones que anteriormente se discutieron.

Tabla B.1 Especificaciones de operación para la Columna de destilación

<b>Columna de Destilación</b>	
Presión de operación (atm)	1
Etapas totales	20
Etapas de alimentación	9
Temperatura de alimentación (K)	298
Relación de reflujo	4

## **B.2 Resultados Columna de Destilación con una salida lateral**

### *B.2.1 Efecto de la presión de operación en la columna de destilación*

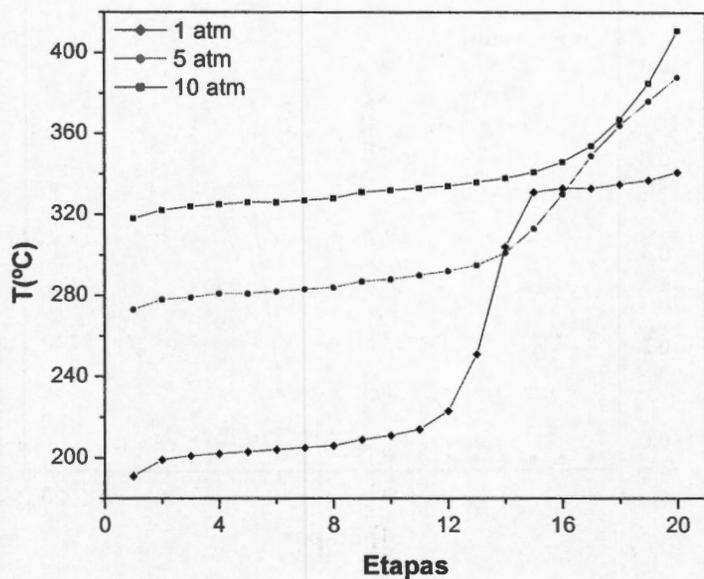


Figura B.15 Perfiles de temperatura variando presión de operación en la columna de destilación con una salida lateral.

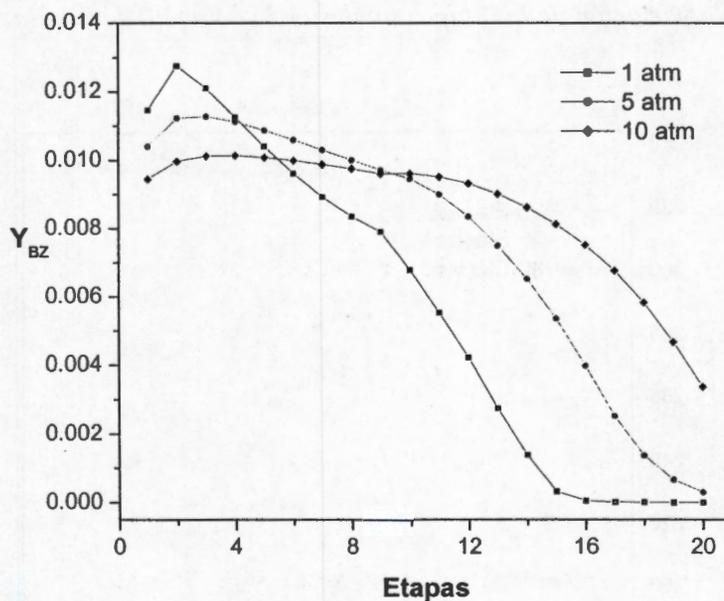


Figura B.16 Perfiles de composición de BZ, variando presión de operación en la columna de destilación con una salida lateral.

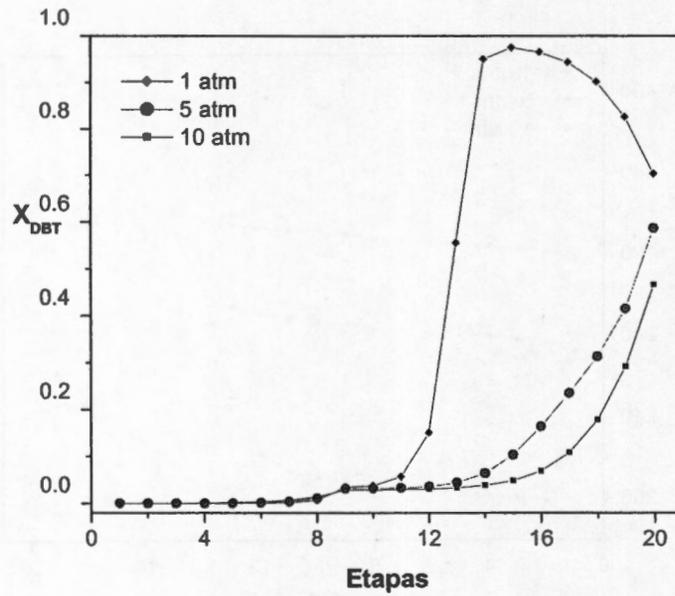


Figura B.17 Perfiles de composición de DBT, variando presión de operación en la columna de destilación con una salida lateral.

*B.2.2 Efecto de la variación de las etapas totales en la columna de destilación*

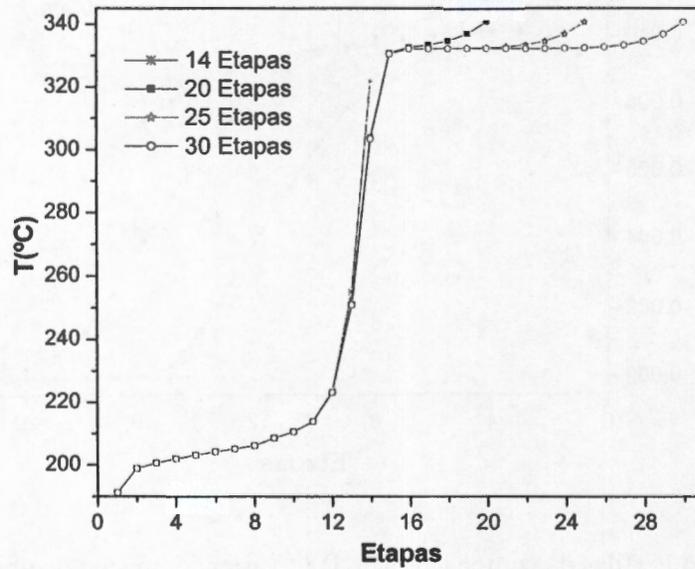


Figura B.18 Perfiles de temperatura variando etapas totales en la columna de destilación con una salida lateral.

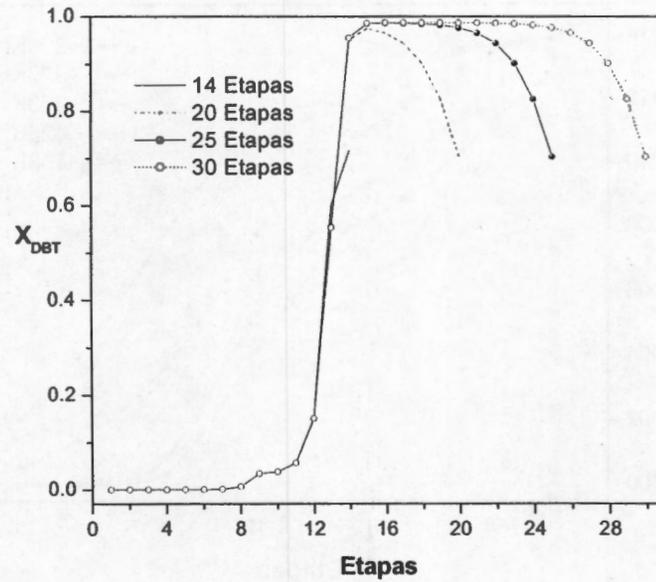


Figura B.19 Perfiles de composición de DBT variando etapas totales en la columna de destilación con una salida lateral.

*B.2.3 Efecto de la variación de la temperatura de alimentación*

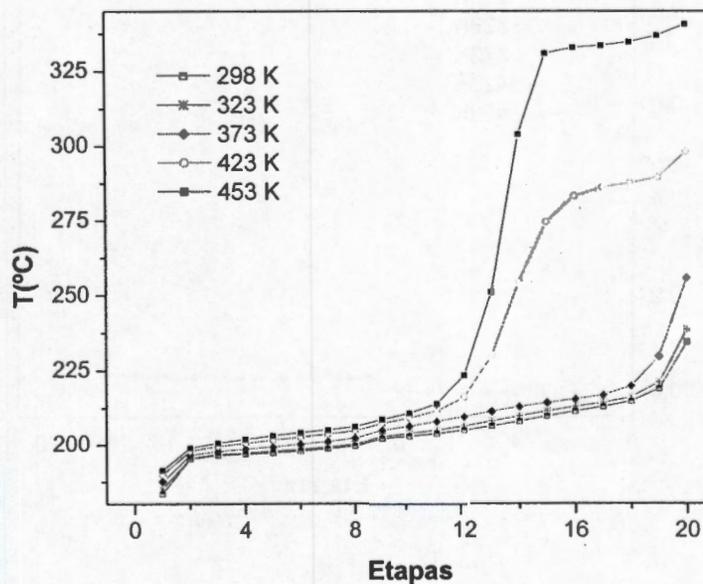


Figura B.20 Perfiles de temperatura variando temperatura de alimentación en la columna de destilación con una salida lateral.

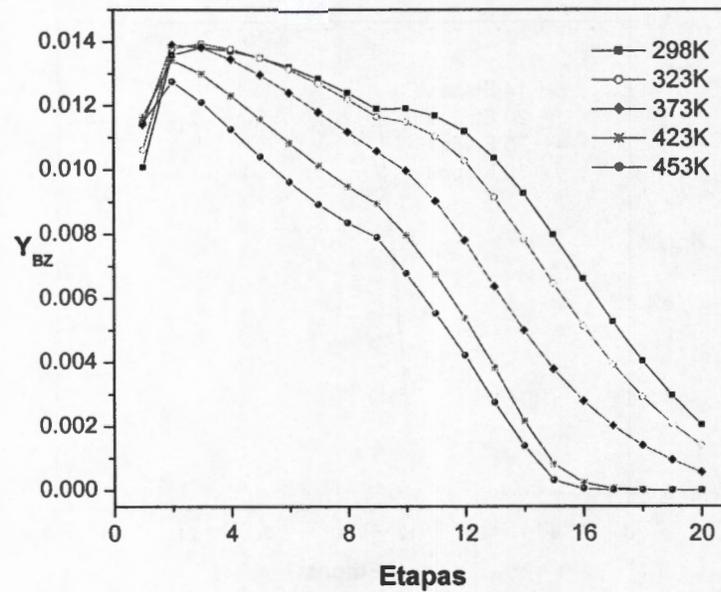


Figura B.21 Perfiles de composición de BZ variando temperatura de alimentación en la columna de destilación con una salida lateral.

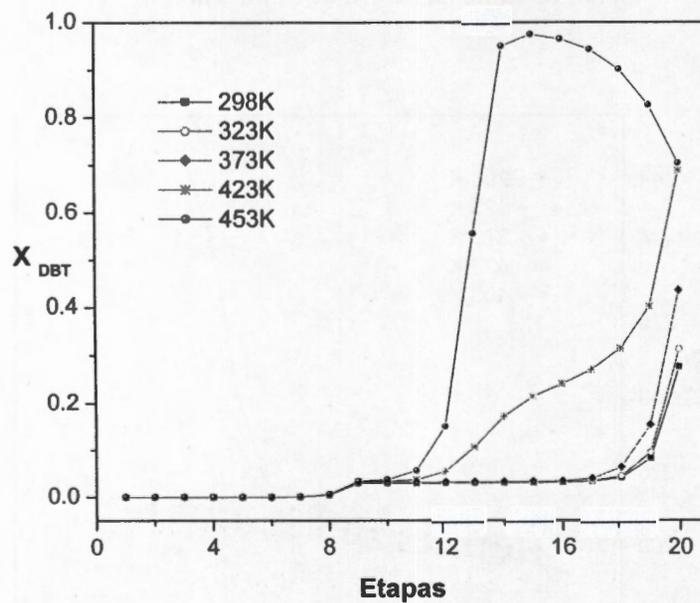


Figura B.22 Perfiles de composición de DBT variando temperatura de alimentación en la columna de destilación con una salida lateral.

B.2.4 Efecto de la variación de la etapa de alimentación

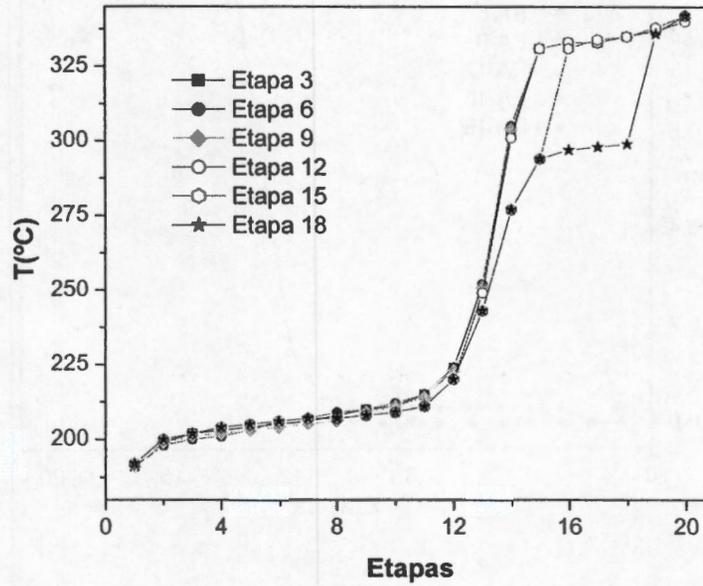


Figura B.23 Perfiles de temperatura variando etapa de alimentación en la columna de destilación sin salidas laterales.

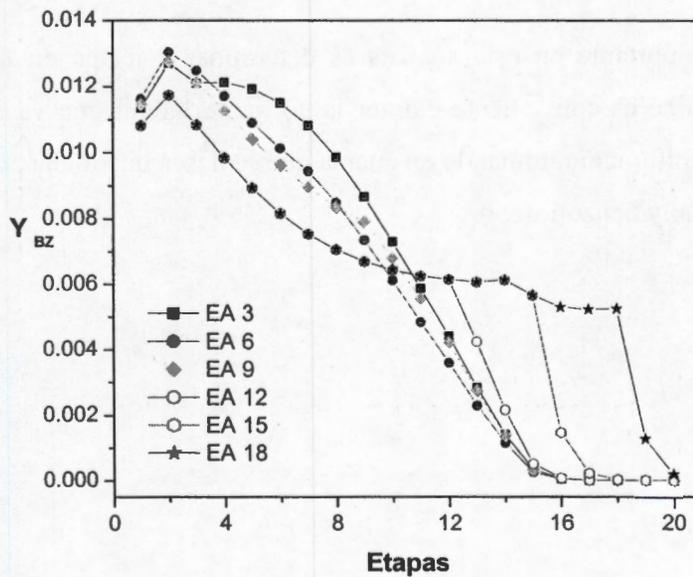


Figura B.24 Perfiles de composición de BZ variando etapa de alimentación en la columna de destilación con una salida lateral.

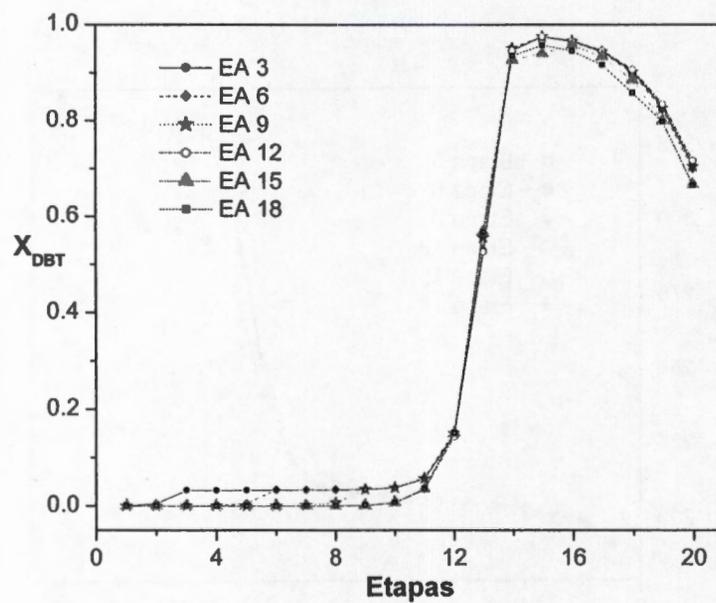


Figura B.25 Perfiles de composición de DBT variando etapa de alimentación en la columna de destilación con una salida lateral.

### *B.2.5 Efecto de la variación de la etapa de la salida lateral*

Un aspecto importante en este análisis es determinar la etapa en la columna de destilación de la que es conveniente extraer la corriente lateral que va a alimentar al reactor de hidrodesulfuración, tomando en cuenta que se desea que dicha corriente lateral esté libre de tiofeno y benzotiofeno.

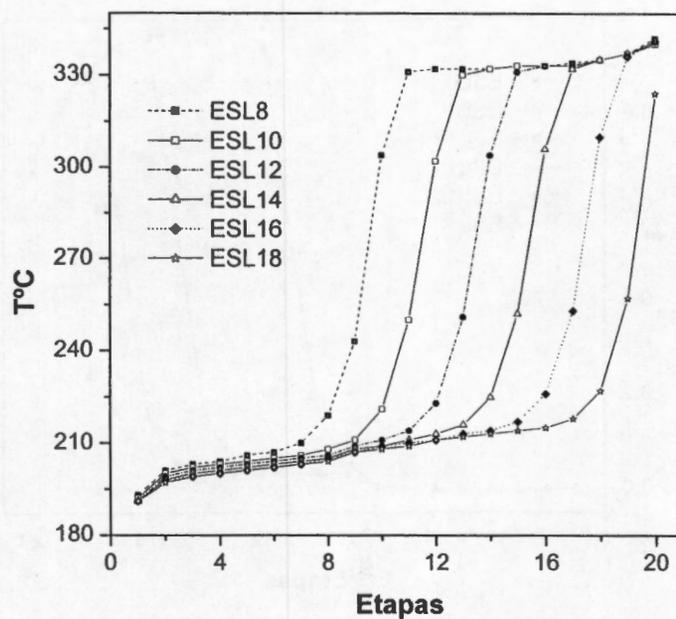


Figura B.26 Perfiles de Temperatura variando salida lateral en la columna de destilación con una salida lateral.

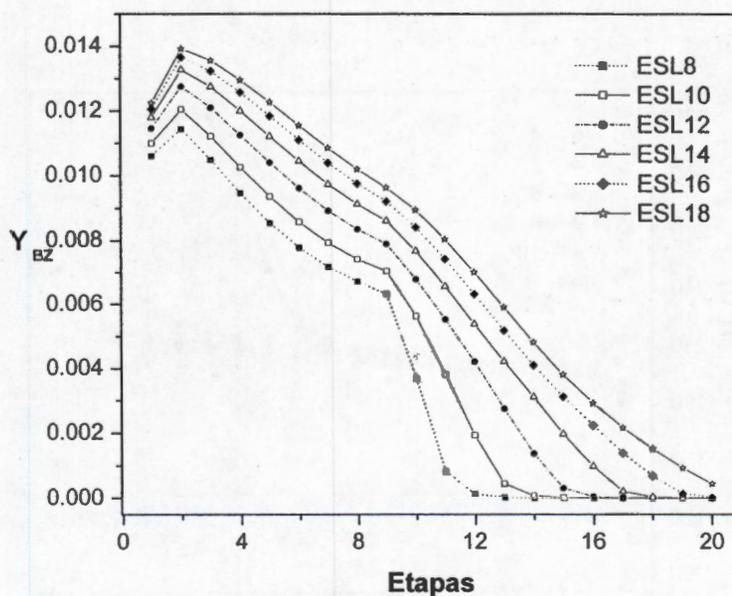


Figura B.27 Perfiles de composición de BZ variando salida lateral en la columna de destilación con una salida lateral.

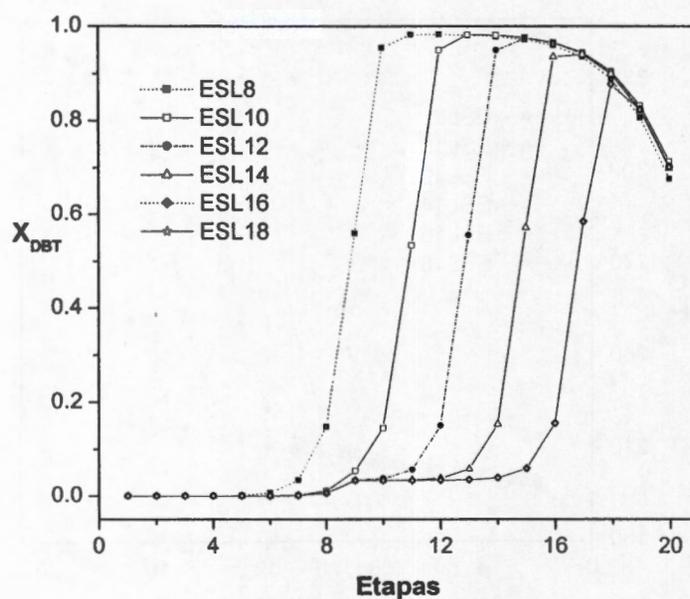


Figura B.28 Perfis de composição de DBT variando saída lateral em a coluna de destilação com uma saída lateral.

B.2.6 Efecto de la variación de reflujo

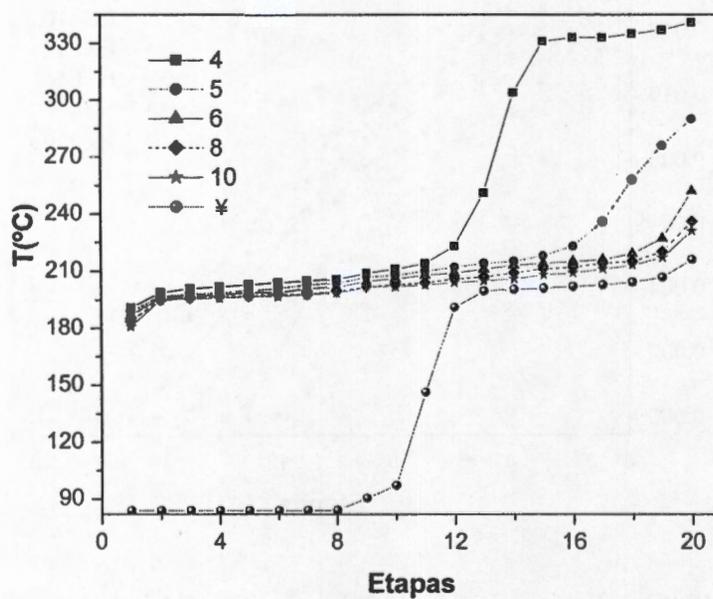


Figura B.29 Perfis de Temperatura variando relação de reflujo em a coluna de destilação com uma saída lateral.

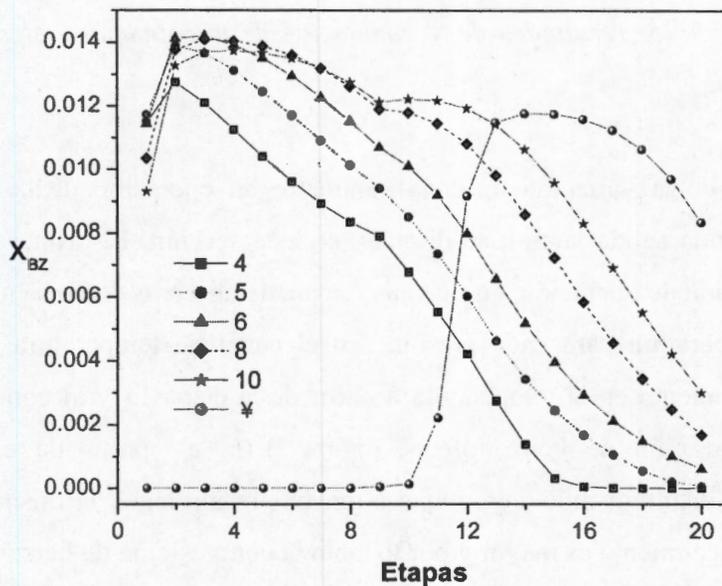


Figura B.30 Perfiles de composición de BZ variando relación de reflujo en la columna de destilación con una salida lateral.

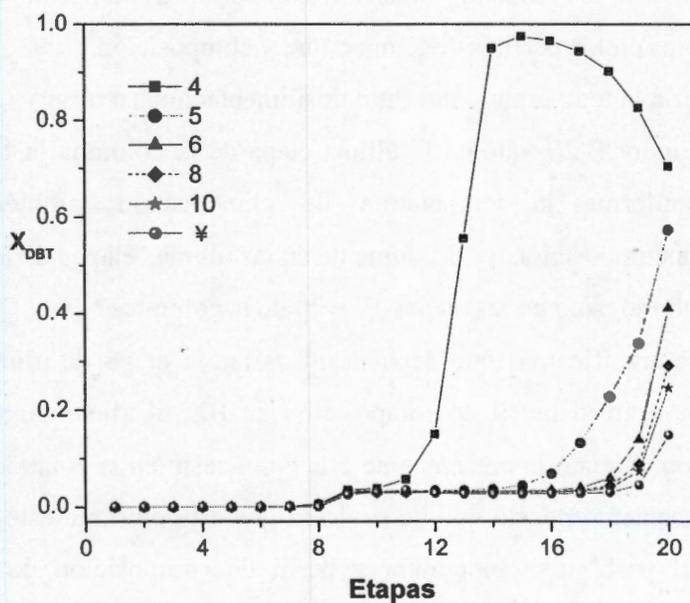


Figura B.31 Perfiles de composición de DBT variando relación de reflujo en la columna de destilación con una salida lateral.

### *B.2.7 Discusión de los resultados de la simulación de la columna de destilación con una salida lateral.*

Los efectos de la variación de cada parámetro de operación de la columna de destilación con una salida lateral, se discuten en esta sección. El primer punto, es el efecto de la presión de operación, en este caso se puede observar como se modifican los perfiles de temperatura para cada presión. En el perfil de temperatura a 1 atm, se observa un incremento en la temperatura a partir de la etapa 11 y al comparar con el perfil de composición de benzotiofeno, Figura B.16, a partir de esa etapa su composición va disminuyendo, y aunque a mayor presión sigue la misma tendencia, para 1 atm, el decaimiento es mayor y por lo tanto la composición de benzotiofeno en la zona de la cual se va a extraer una corriente lateral será menor, y este resultado es conveniente ya que la salida lateral se va a ubicar en la zona de agotamiento. Para DBT ocurre lo contrario, a partir de la etapa 11 la composición en la fase líquida aumenta, concentrándose la mayor parte en las etapas finales de la columna.

Como en el caso de los resultados anteriores, al variar las etapas de la columna, no se observan cambios en los perfiles de temperatura y composición.

Cuando se varía la temperatura del flujo de alimentación, se observa en los perfiles de temperatura, Figura B.20, que en la última etapa de la columna la temperatura va disminuyendo conforme la temperatura de alimentación también disminuye, provocando que la composición de BZ aumente en las últimas etapas de la columna y el DBT, esté concentrado sólo en las etapas 19 y 20 de la columna.

El efecto más significativo que se tiene al variar la etapa de alimentación a la columna se observa en el perfil de composición de BZ, al alimentar en las últimas etapas, se está promoviendo la presencia de este compuesto en la zona de agotamiento, lo cual no es conveniente puesto que no se desea que este presente este compuesto en esa zona. Para el perfil de temperatura y perfil de composición de DBT no hay modificaciones notables.

Cuando se varía la salida lateral sólo se observan cambios en el perfil de composición del benzotiofeno, cuando se extrae la corriente lateral de las últimas etapas la composición de BZ va incrementándose. Para los perfiles de composición de DBT y

los perfiles de temperatura se observa el mismo comportamiento cuando se extraen dos corrientes laterales, es decir la composición de DBT y la T es prácticamente igual en la etapa de la salida lateral.

En la Tabla B.2 se resumen los resultados obtenidos para la operación de la columna de destilación con una salida lateral.

Tabla B.2 Especificaciones de operación para la Columna de destilación con una salida lateral.

<b>Columna de Destilación</b>	
Presión de operación (atm)	1
Etapas totales	20
Etapas de alimentación	9
Temperatura de alimentación (K)	453
Etapas Salida Lateral (S1)	12
Relación de reflujo	4

## Apéndice C

En esta sección se presentan los valores de las propiedades estimadas usando el método de Joback & Reid, para 4-MDBT, 3,3DMBPH y 3-MCHT, con los simuladores ASPEN PLUS y ICAS 5.

### C.1 4- Metildibenzotiofeno

PM (g/mol) : 198.29

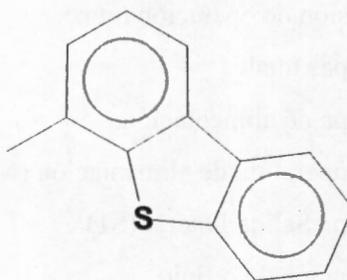


Figura C.1. Estructura molecular del 4-MDBT.

Tablas C.1 Valores estimados de algunas propiedades físicas y termodinámicas del 4-MDBT, con los simuladores ASPEN PLUS y ICAS 5.

ASPEN PLUS			ICAS 5		
Propiedad	Valor Estimado	Unidades	Propiedad	Valor Estimado	Unidades
Tb	615.84	K	Tb	615.84	K
Tc	876.23	K	Tc	876.23	K
Pc	32.5	atm	Pc	32.5	atm
Vc	.5675	m <sup>3</sup> /Kmol	Vc	.5675	m <sup>3</sup> /Kmol
$\Delta H_{f,298}$	146.735	KJ/mol	$\Delta H_{f,298}$	277.72	KJ/mol
$\Delta G_{f,298}$	387.03	KJ/mol	$\Delta G_{f,298}$	387.03	KJ/mol
$\Delta H_{v,TB}$	59.85	KJ/mol	$\Delta H_{v,TB}$	56.76	KJ/mol
Zc	.2567	-	Zc	.257	-
$\omega$	.5339	-	$\omega$	.534	-

Tabla C.2 Grupos presentes en la estructura del 4-MDBT

No.	Grupo
1	CH <sub>3</sub>
7	=CH
5	=C
1	S

### C.2 3,3-Dimetilbifenil

PM (g/mol) : 182.27

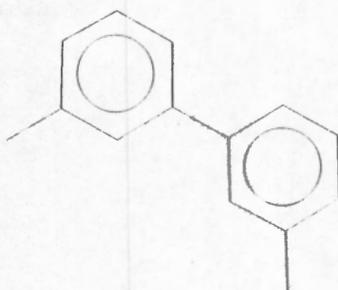


Figura C.2. Estructura molecular del 3,3-DMBF.

Tablas C.3 Valores estimados de algunas propiedades físicas y termodinámicas del 3,3-DMBF, con los simuladores ASPEN PLUS y ICAS 5.

ASPEN PLUS			ICAS 5		
Propiedad	Valor Estimado	Unidades	Propiedad	Valor Estimado	Unidades
Tb	583.04	K	Tb	583.04	K
Tc	824.77	K	Tc	824.77	K
Pc	26.5	atm	Pc	26.5	atm
Vc	0.6035	m <sup>3</sup> /Kmol	Vc	0.6035	m <sup>3</sup> /Kmol
$\Delta H_{f,298}$	117.83	KJ/mol	$\Delta H_{f,298}$	117.83	KJ/mol
$\Delta G_{f,298}$	272.56	KJ/mol	$\Delta G_{f,298}$	272.56	KJ/mol
$\Delta H_{v,TB}$	53.19	KJ/mol	$\Delta H_{v,TB}$	52.63	KJ/mol
Zc	.236	-	Zc	.236	-
$\omega$	.473	-	$\omega$	.474	-

Tabla C.4 Grupos presentes en la estructura del 3,3 DMBF

No.	Grupo
2	CH3
8	=CH
4	=C

## C.3 3-Metilciclohexiltolueno.

PM(g/mol) : 188.31

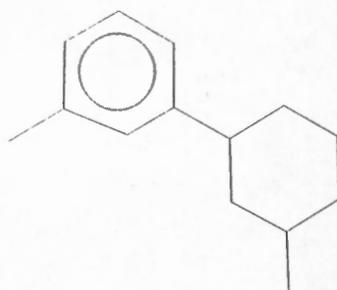


Tabla C.5 Grupos presentes en la estructura del 3- MCHT

No.	Grupo
2	CH3
4	CH2
2	CH
4	=CH
2	=C

Figura C.3. Estructura molecular del 3-MCHT.

Tablas C.6 Valores estimados de algunas propiedades físicas y termodinámicas del 3-MCHT, con los simuladores ASPEN PLUS y ICAS 5.

ASPEN PLUS			ICAS 5		
Propiedad	Valor Estimado	Unidades	Propiedad	Valor Estimado	Unidades
Tb	566.26	K	Tb	566.26	K
Tc	798.79	K	Tc	798.79	K
Pc	22.9	atm	Pc	22.9	atm
Vc	.6435	m <sup>3</sup> /Kmol	Vc	.6435	m <sup>3</sup> /Kmol
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	-73.2	KJ/mol	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	-73.25	KJ/mol
$\Delta G_{f,298}$	186.39	KJ/mol	$\Delta G_{f,298}$	186.52	KJ/mol
$\Delta H_{v,TB}$	49.04	KJ/mol	$\Delta H_{v,TB}$	49.82	KJ/mol
Zc	.225	-	Zc	.225	-
$\omega$	.4225	-	$\omega$	.423	-

## Apéndice D

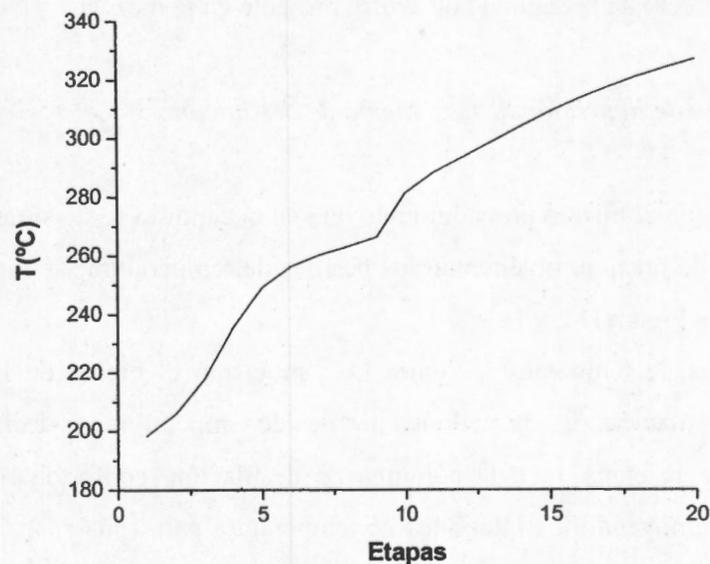
### D. Análisis de Resultados: Caso B, Gasóleo 1.82%wS

Los resultados que se presentan en esta sección, corresponden a las simulaciones obtenidas para el gasóleo que reporta Froment et al. (1996). Se llevó a cabo el mismo análisis que se realizó con el diesel que reportan Viveros-García et al. (2005), con la finalidad de realizar una comparación, debida al efecto de la concentración de azufre en la mezcla.

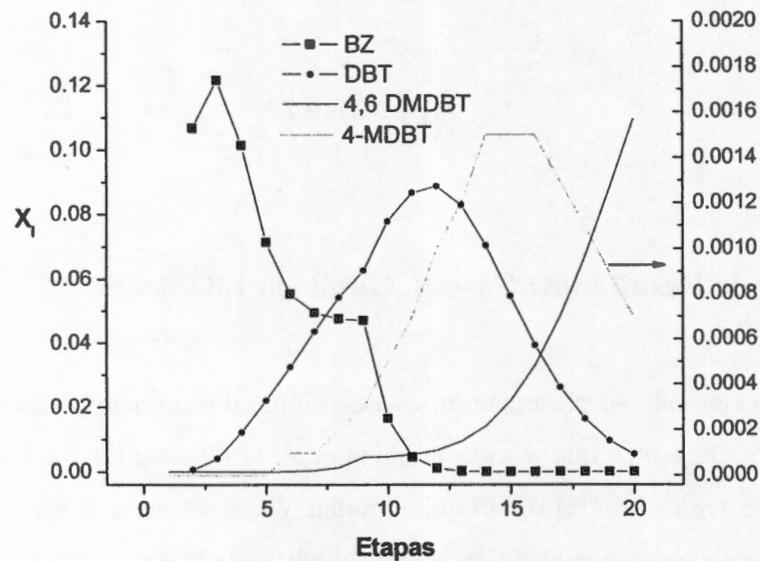
#### D.1 Resultados Columna de destilación.

Este segundo análisis se realiza alimentando la columna de destilación con el Diesel que reporta Froment et al. (1996). Se muestran a continuación, los resultados obtenidos para la columna de destilación con dos salidas laterales.

Los perfiles de temperatura y composición obtenidos se muestran en la Figura D.1



(a)



(b)

Figura D.1 Perfil de temperatura (a) y perfil de composición (b) en la columna de destilación

Los perfiles que se muestran en la Figura D.1., se refieren a la mejor configuración que se obtuvo para este diesel. Como en el caso del análisis que se realizó para la mezcla de diesel, este proceso de destilación se sometió al mismo análisis para determinar el efecto de la cantidad de azufre presente en la mezcla.

#### D.1.1 Variación de la presión de la columna de destilación.

Siguiendo con el mismo procedimiento que en el capítulo 5, se simula la columna a 1, 5 y 10 atm de presión, obteniendo los perfiles de temperatura y composición que se muestran en las Figura D.2 y D.3.

Los perfiles de temperatura, Figura D.2, muestran el efecto de la presión en la columna de destilación, desplazando los perfiles de temperatura, es decir aumentando la temperatura de la etapa 1 en la columna de destilación, conforme se incrementa la presión, y disminuyendo los intervalos de temperatura para cada caso. Es decir, para 1 atm, el perfil de temperatura va de 198°C a 327°C, ( $\Delta T = 129$ ) mientras que para 10 atm inicia en 326° y en la etapa final 438°C, ( $\Delta T = 112^\circ\text{C}$ ).

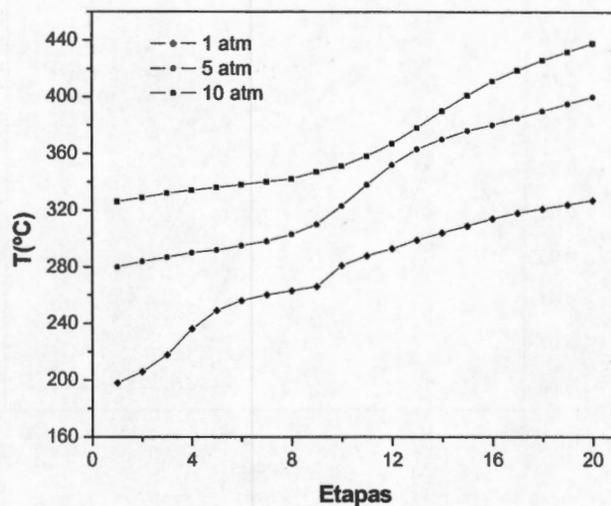
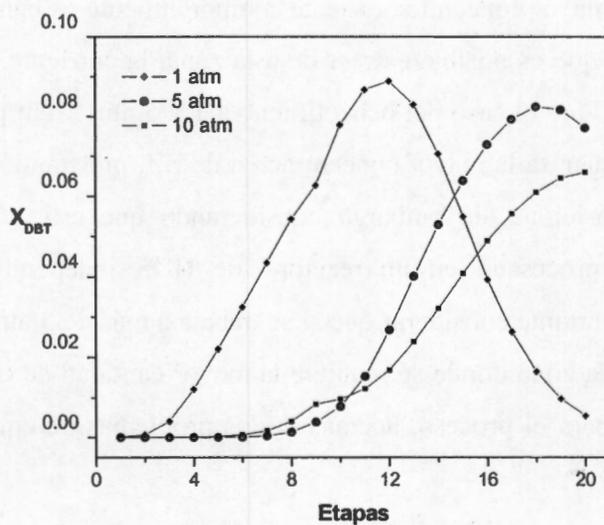


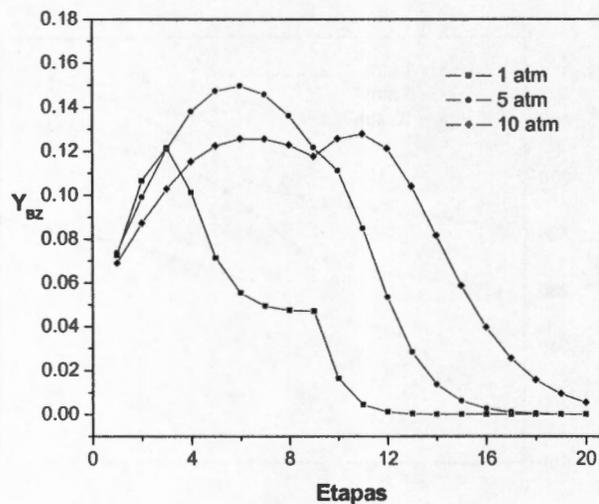
Figura D.2 Perfiles de temperatura variando la presión de la columna

Este comportamiento repercute directamente en los perfiles de composición. En la Figura D.3, se muestran los perfiles de composición del benzotiofeno y dibenzotiofeno respectivamente.



(i)

Figura D.3 Perfiles de a composición variando la presión de la columna (i) Dibenzotiofeno, (ii) Benzotiofeno.



(ii)

Figura D.3 Perfiles de a composición variando la presión de la columna (i) Dibenzotiofeno, (ii) Benzotiofeno.

En el caso del perfil de composición de DBT se observa que a 1 atm de presión existe una zona de mayor concentración, este comportamiento es benéfico para los fines de este proceso, ya que es posible extraer de esta zona, la corriente lateral que sea rica en este compuesto. Para el caso del benzotiofeno a 1 y 5 atm están presentes dos zonas en las cuales se encuentra la mayor concentración de BZ, mostrándose dos máximos en el perfil de composición. Sin embargo considerando que este compuesto va a ser extraído para ser procesado en un reactor de HDS independiente a los demás compuestos, es importante considerar que si se trabaja a más de 5 atm, la abundancia de este compuesto en la zona donde se requiere la mayor cantidad de compuestos pesados resulta ineficiente para el proceso, además de los problemas de equilibrio que pueden darse a presión mayor.

#### D.1.2 Variación de las etapas totales de la columna de destilación

Trabajando a 1 atm de presión se realizó una variación de las etapas totales en la columna de destilación. Se muestran los perfiles de composición y temperatura que se obtuvieron para cada simulación en la Figura D.4 y D.5.

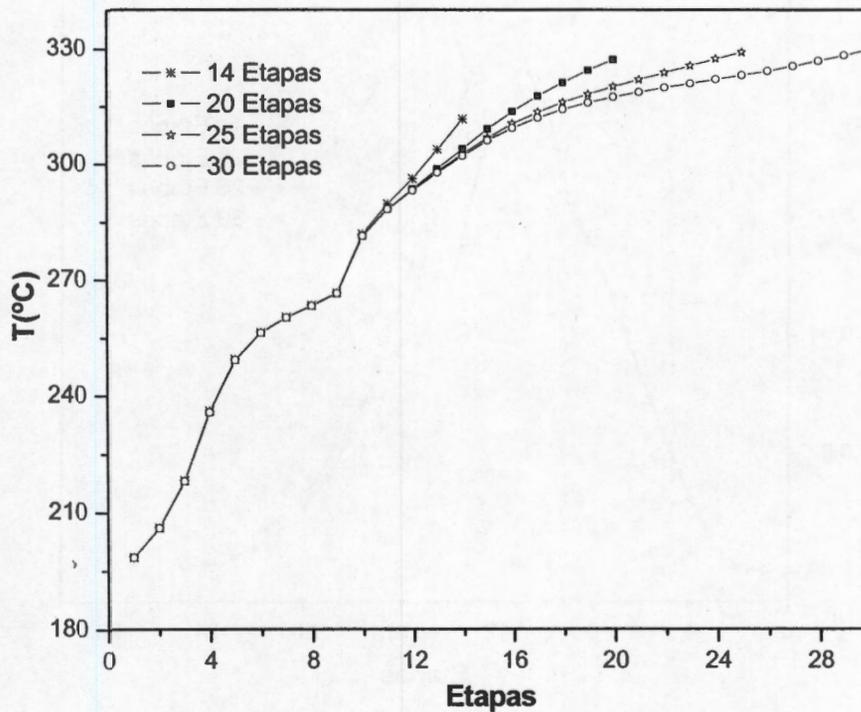


Figura D.4 Perfiles de temperatura para diferentes etapas de operación en la columna

En la Figura D.4, se muestran los perfiles de temperatura, en los cuales es notorio que la variación de las etapas totales en la columna de destilación no provocan mayor alteración que sólo la extensión de la temperatura máxima que se alcanza a partir de trabajar con 20 etapas, a diferencia de contar con 14 etapas en donde la mayor temperatura que se alcanza es de 311°C, mientras que para 20, 25 y 30 etapas se alcanza una temperatura de 330°C.

Para el caso de los perfiles de composición por consiguiente, no se muestra ninguna variación, por tanto sólo, se muestra el perfil de composición obtenido para DBT, la Figura D.5.

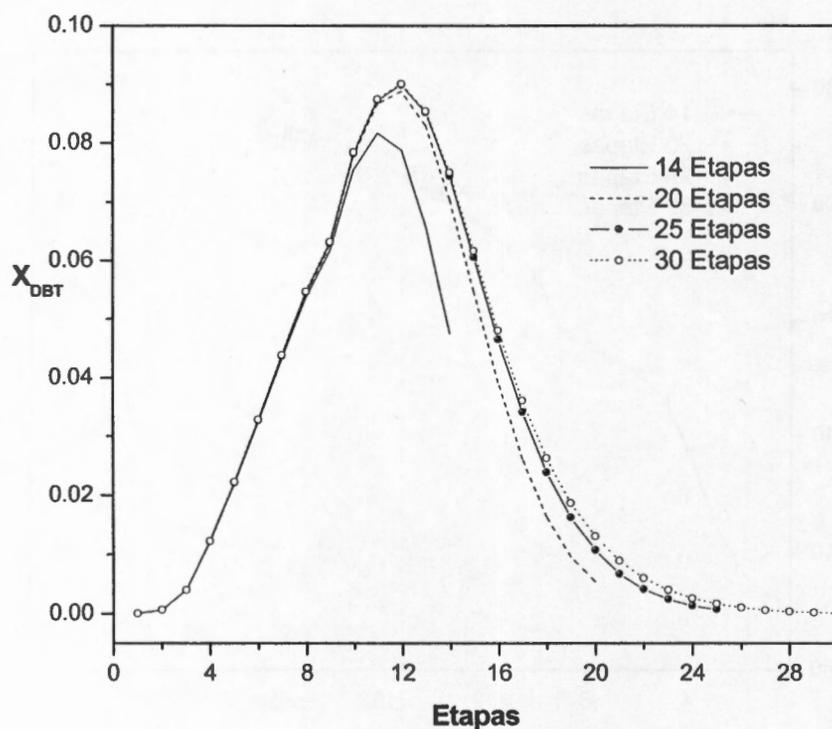


Figura D.5 Perfiles de composición de DBT para diferentes etapas de operación en la columna.

### D.1.3 Variación de la temperatura de alimentación.

Las temperaturas a la cual se varió la temperatura de alimentación del gasóleo a la columna son de 298, 232, 373, 426 y 453 K, respectivamente. Los resultados que se obtienen para cada caso se muestran en las Figuras D.6 y D.7.

Como en el caso de la simulación del diesel, al incrementar la temperatura de alimentación de la mezcla, los perfiles de temperatura se ven modificados, Figura D.6, incrementándose la temperatura para cada caso. Es decir, si se toma como referencia la etapa 12 de la columna, la temperatura que se obtiene en esta etapa en cada perfil de temperatura es de: 248, 259, 276, 290 y 300°C. Este incremento en los perfiles de temperatura es más significativo a partir de la tercera etapa de la columna de destilación.

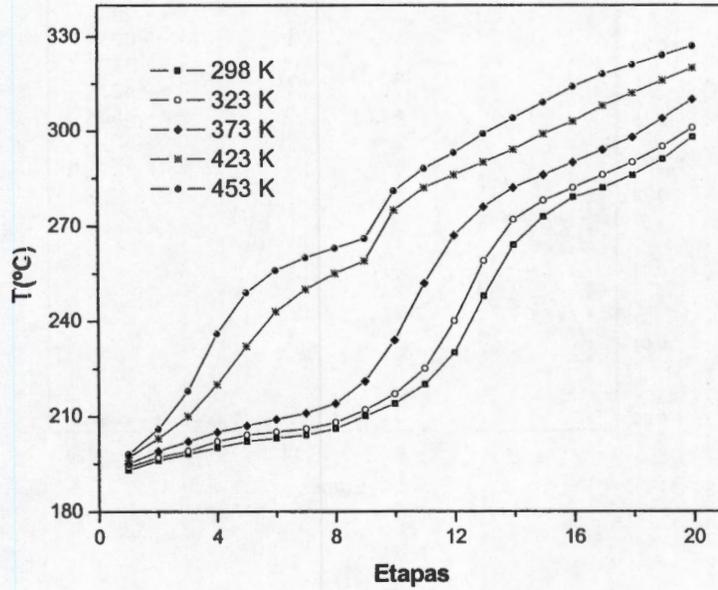
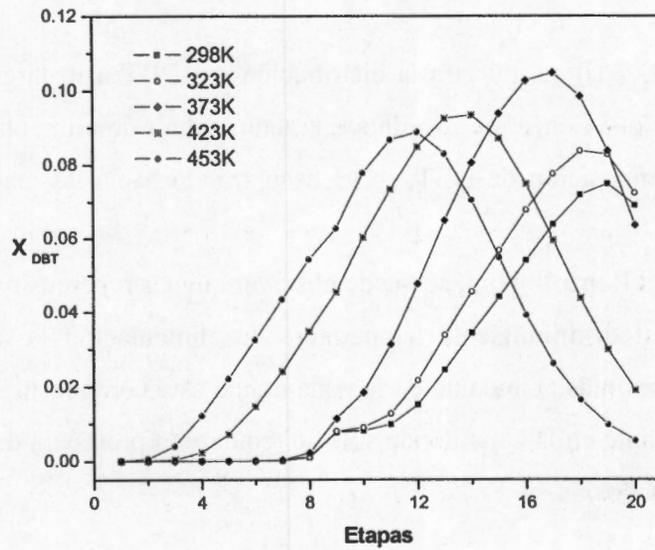
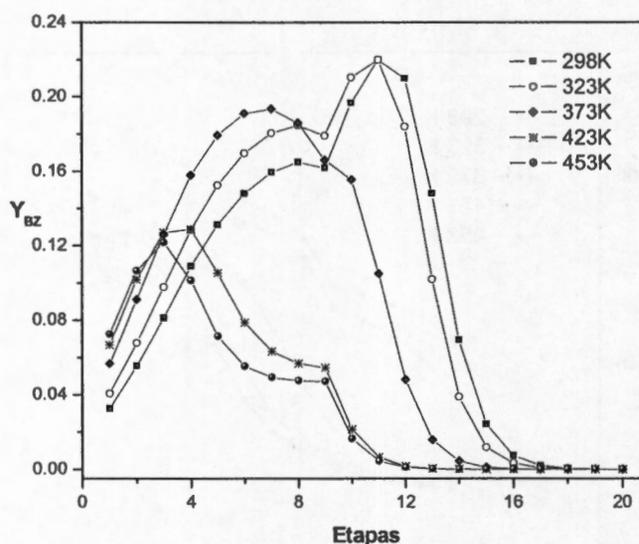


Figura D.6. Perfiles Temperatura en la columna de destilación variando temperatura de alimentación



(i)

Figura D.7 Perfiles de Composición en la columna de destilación variando temperatura de alimentación, (i) DBT, (ii) BZ



(ii)

Figura D.7 Perfiles de Composición en la columna de destilación variando temperatura de alimentación, (i) DBT, (ii) BZ

En la Figura D.7 (i) se muestra la distribución del DBT a lo largo de la columna para cada simulación. Conforme disminuye la temperatura de alimentación el máximo en el perfil de composición de DBT, se va desplazando hacia las etapas finales de la columna.

Para el caso del Benzotiofeno, se puede observar que las repercusiones son mayores, provocando que al disminuirse la temperatura de alimentación la concentración de benceno no solo sea más abundante en la zona donde este compuesto se va a extraer si no también abundante en la zona donde solo se requiere la presencia de los compuestos azufrados más pesados.

#### D.1.4 Variación de la etapa de alimentación

La variación de la etapa de alimentación, no provocó alteraciones importantes en los perfiles de temperatura. Aunque en la Figura D.8 se observen picos que sobresalen del

perfil de temperatura, este es provocado por la temperatura a la que se está alimentando la mezcla de gasóleo a la columna de destilación, igual que en caso de alimentar diesel.

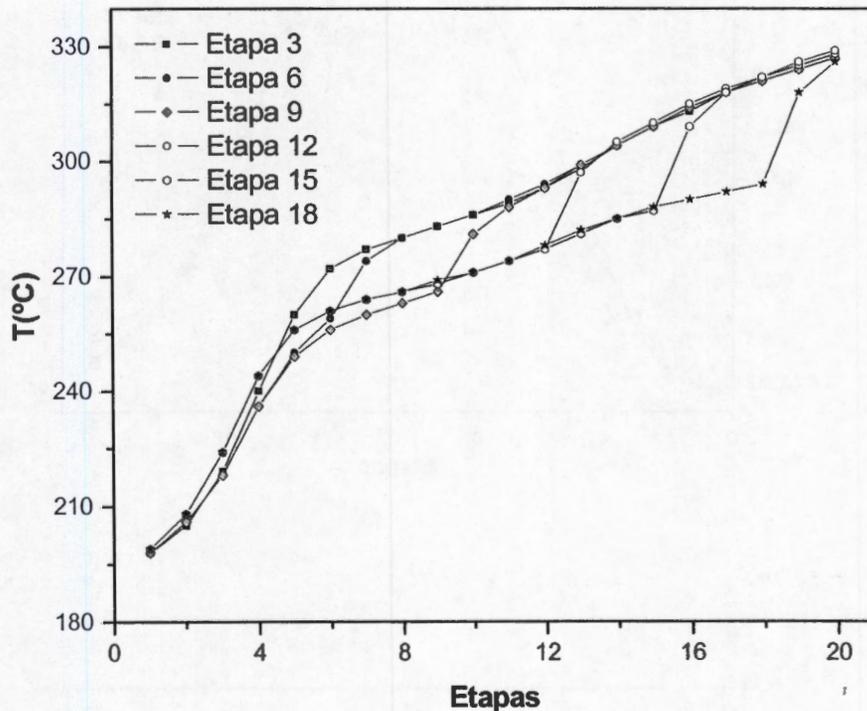
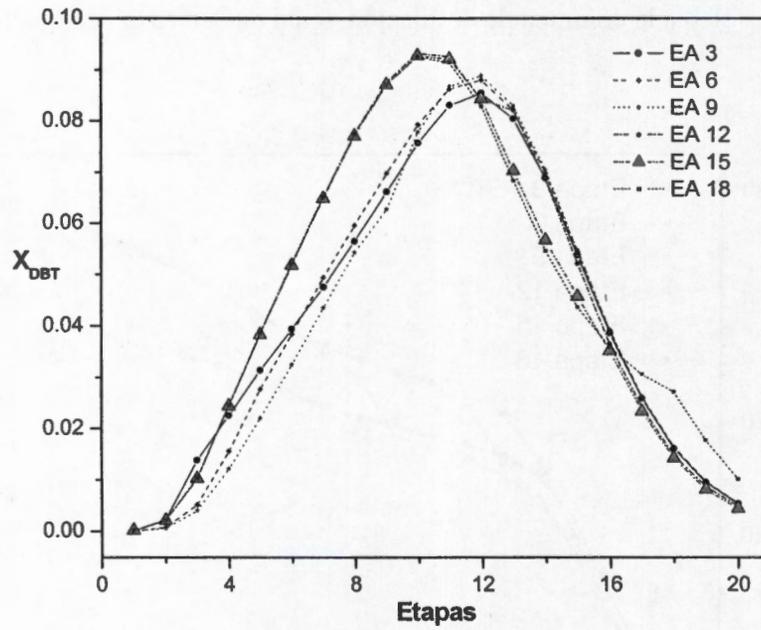


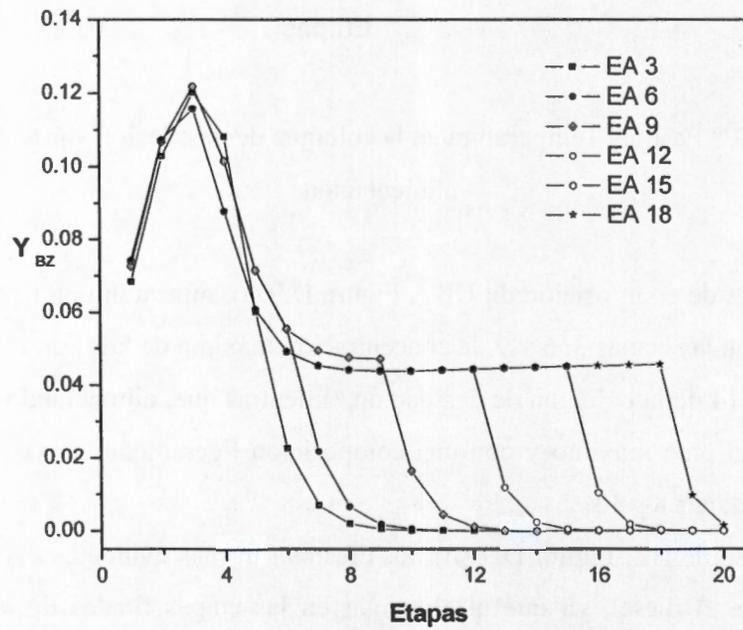
Figura D.8 Perfiles Temperatura en la columna de destilación variando etapa de alimentación

Los perfiles de composición de DBT, Figura D.9 (i), muestran una ligera variación. Alimentando en las etapas 3, 6 y 9, la concentración máxima de DBT se ubica dentro de las etapas 9 y 14 de la columna de destilación, mientras que, alimentando en las etapas 12, 15 y 18, el pico máximo y con una composición ligeramente mayor se encuentra dentro de las etapas 8 y 13.

Para el caso de BZ, Figura D.9 (ii), los efectos son más evidentes y similares a los obtenidos para el diesel, ya que al alimentar en las etapas finales de la columna la distribución de este compuesto a lo largo de esta, es mayor, provocando que este compuesto esté presente en una zona donde no se prefiere en grandes cantidades.



(i)



(ii)

Figura D.9 Perfiles de composición en la columna de destilación variando etapa de alimentación. (i) DBT, (ii)BZ.

*D.1.5 Variación de las etapas de Salidas Laterales*

*D.1.6 Variación de la Etapa de la Salida Lateral 1*

Tomando como base las consideraciones que se hicieron para la simulación del diesel, se consideran dos zonas dentro de la columna, la zona de rectificación y la zona de agotamiento. Se varía primero, la salida lateral en la zona de rectificación, la cual se denomina salida lateral 1 (S1). En dónde para este gasóleo, solo se va a extraer Benzotiofeno, ya que es el compuesto azufrado más ligero presente en esta mezcla.

En la Figura D.10 se puede observar claramente, la división de las zonas de rectificación (ésta se ve ligeramente modificada para cada caso) y de agotamiento, sin mostrar un cambio significativo en los perfiles de temperatura.

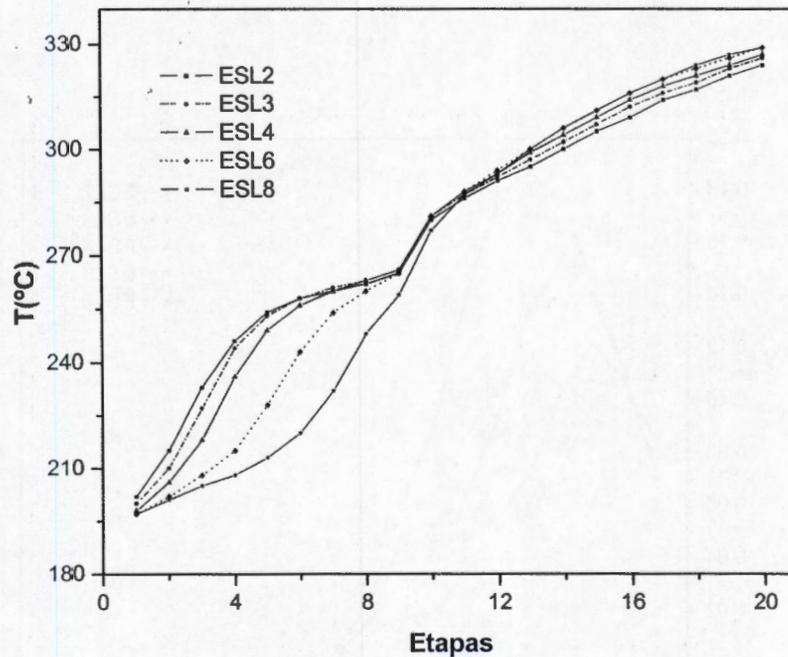
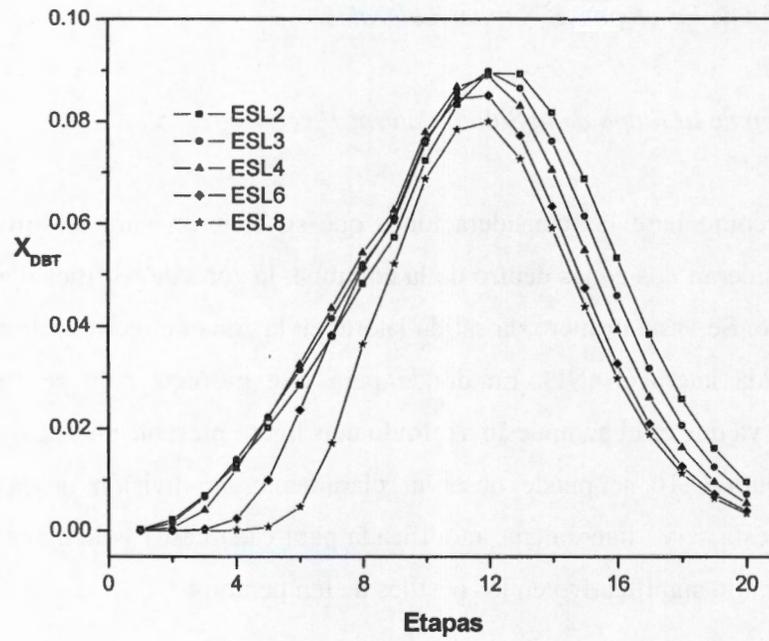
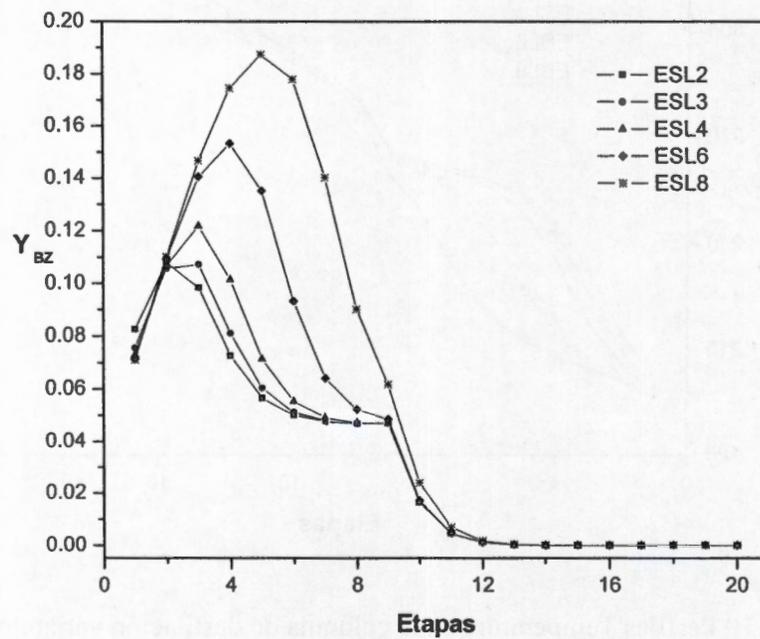


Figura D.10 Perfiles Temperatura en la columna de destilación variando etapa de la salida lateral 1.



(i)



(ii)

Figura D.11 Perfis de Composição em la columna de destilación variando etapa de la salida lateral 1, (i) DBT, (ii) BZ.

A diferencia del caso con 500 ppm, dónde no se observaba ninguna alteración en los perfiles de temperatura ni en los perfiles de composición, al variar la etapa de salida lateral (S1), en este caso si se observan variaciones tanto para el DBT en la zona de agotamiento, como para el BZ en la zona de rectificación. En el caso del DBT se observa que, al extraer de las primeras etapas, la zona de mayor concentración de DBT se desplaza hacia una mayor cantidad de DBT. Para el benzotiofeno, la composición en la zona de agotamiento no varía, sin embargo si se altera en la zona de rectificación, en dónde al extraer en la etapa 8, la composición máxima se encuentra en la etapa 5, si se extrae en la etapa 6 la composición máxima está en la etapa 4, lo más adecuado es extraer de la etapa 3 porque la composición máxima para ese perfil se encuentra en esa misma etapa.

#### *D.1.7 Variación de la Etapa de la Salida Lateral 2*

La segunda salida lateral se extrae de la zona de agotamiento, se realizaron las simulaciones para las etapas 10, 12, 14, 16 y 18, para determinar de cual de estas etapas se va a tomar la salida lateral.

En la Figura D.12 se muestran los perfiles de temperatura. En este caso también se puede observar como se encuentran divididas las zonas de rectificación y de agotamiento, ya que en los perfiles se nota un leve salto de la etapa 8 a la 9, que hacen que sea una especie de división entre cada zona. En la zona de rectificación, de la etapa 1 a la 8, los perfiles son muy parecidos, no se observa un cambio significativo. Es en la zona de agotamiento donde se ve como cambiaron los perfiles con la modificación de la salida lateral, existe una separación ligeramente mayor entre cada perfil. Este comportamiento se ve mejor reflejado en la distribución del DBT en la columna.

En la Figura D.13(i) se muestran los perfiles obtenidos para el dibenzotiofeno, en cada uno podemos ver como la composición máxima de DBT se tiene para cada salida lateral. Es decir, si se extrae de la etapa 12, es en esa etapa donde se tiene la mayor concentración de DBT, lo cual resulta plenamente satisfactorio, ya que es de este compuesto del que necesitamos sea rica esta corriente.

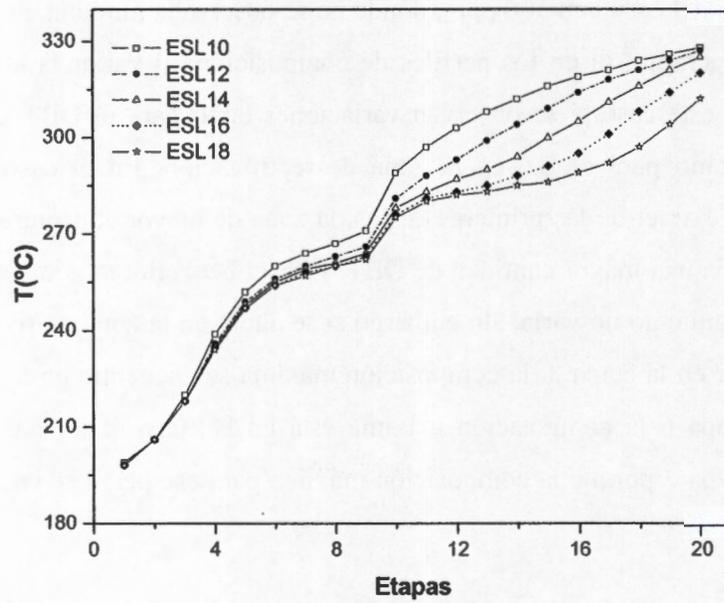
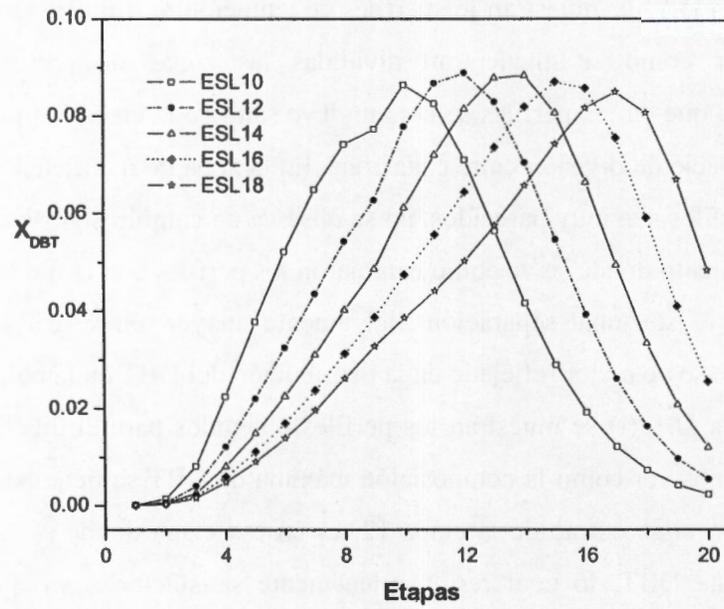
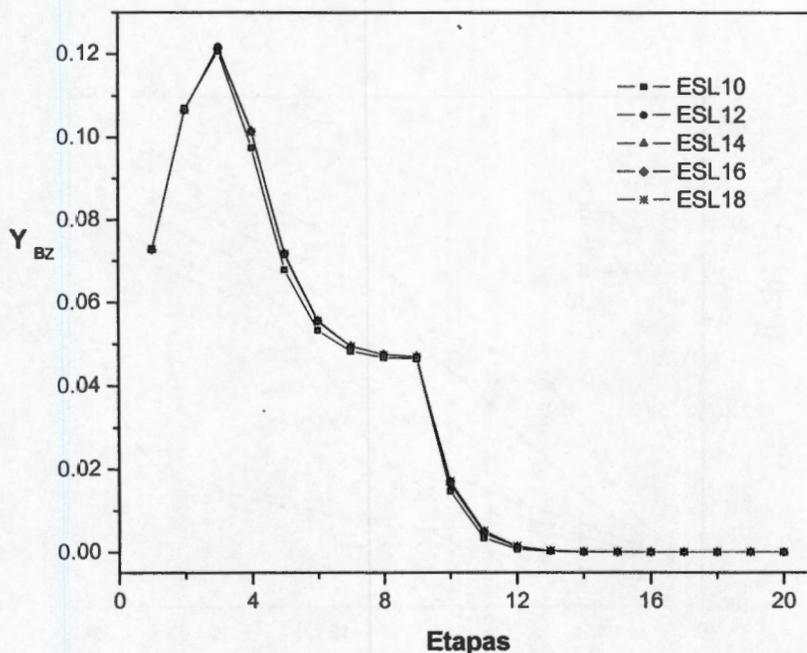


Figura D.12 Perfis Temperatura en la columna de destilación variando etapa de la salida lateral 2.



(i)



(ii)

Figura D.13 Perfiles de Composición en la columna de destilación variando etapa de la salida lateral 2 (i) DBT, (ii)BZ.

Los perfiles de composición del benzotiofeno, Figura D.13, no muestran ningún tipo de modificación al variar la etapa de la salida lateral, manteniéndose la mayor concentración en la zona de rectificación, específicamente en la etapa 3.

Entonces de acuerdo con estos resultados, las etapas de dónde se tomaran las salidas que van a dirigirse a los reactores de hidrodesulfuración, son de la etapa 3 y la etapa 12.

#### D.1.8 Efecto de la Variación de reflujo

En la Figura D.14, se muestran los perfiles de temperatura obtenidos para cada valor de reflujo que aquí se reporta. Se observa que al incrementar la relación de reflujo hasta llegar a un valor infinito, el perfil de temperatura va disminuyendo paulatinamente, la tendencia es la misma para cada caso, sin embargo los intervalos de temperatura se van haciendo al mismo tiempo más pequeños en comparación con reflujo bajos. Por

ejemplo para reflujo de 4, el perfil de temperatura va de 198 a 327°C ( $\Delta T=129^\circ\text{C}$ ) y para un reflujo infinito, el perfil va de 185 a 260°C con un  $\Delta T=75^\circ\text{C}$ .

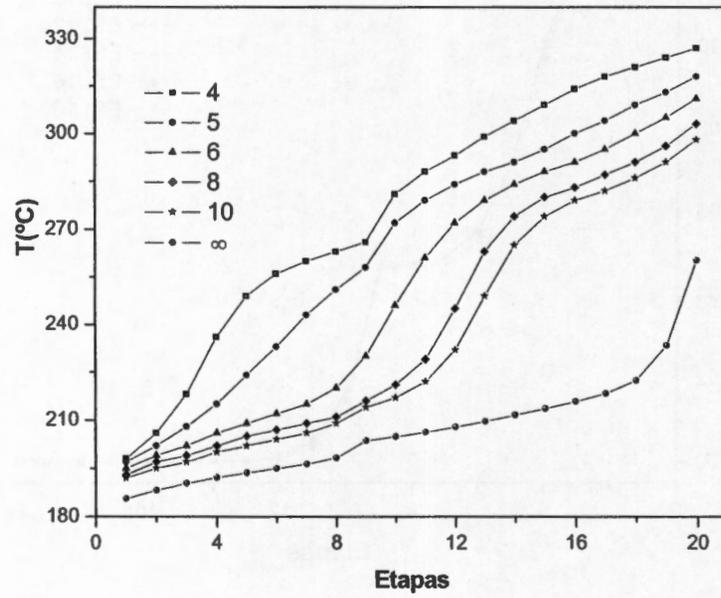
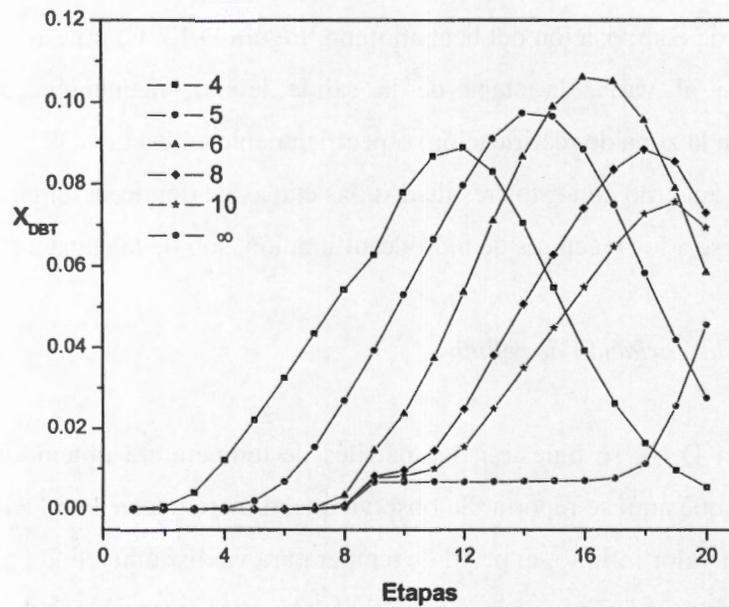
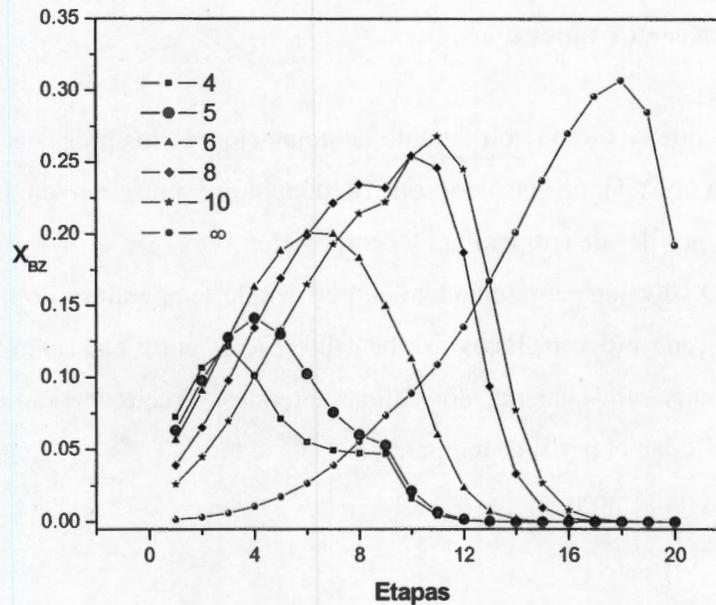


Figura D.14 Perfiles de Temperatura en la columna de destilación variando la relación de Reflujo.



(i)



(ii)

Figura D.15. Perfiles de Composición para DBT(i) y Bz (ii) en la columna de destilación variando la relación de Reflujo.

Los perfiles de composición del DBT y del BZ se ven severamente modificados con la relación de reflujo. Principalmente en el caso del BZ, en donde todos los perfiles son distintos, pero hay una relación entre estos y la relación de reflujo, conforme se incrementa el reflujo, la composición del BZ se va concentrando en las etapas finales de la columna de destilación.

#### D.1.9 Discusión de los resultados con gasóleo 18200 ppmS.

Como en el caso de las simulaciones de la columna de destilación alimentada con diesel, los resultados obtenidos de las simulaciones para este segundo caso nos permitieron determinar las condiciones de operación de la columna de destilación para este sistema y son las mismas que para el caso con diesel, ya que, aunque los perfiles de temperatura y composición sean distintos, debido a la variedad y composición de los compuestos que conforman la mezcla, las especificaciones de la columna se pueden utilizar para ambos tipos de alimentación, lo cual nos permite concluir, que una

columna con estas condiciones podría ser alimentada con cualquier mezcla de diesel, sin alterar su funcionamiento.

## D.2 Destilación Reactor Lateral

Los resultados que se obtuvieron durante la simulación de los procesos Separación – reacción para la mezcla de gasóleo con 18200ppm, se muestran en los siguientes gráficos con los perfiles de temperatura y composición.

En la Figura D.16 están representados los perfiles de temperatura de la columna de destilación para cada proceso. Estos exhiben diferencias entre cada uno, debido a los diferentes casos, una salida lateral, dos salidas laterales y recirculación a la columna, factores que modifican el perfil de temperatura.

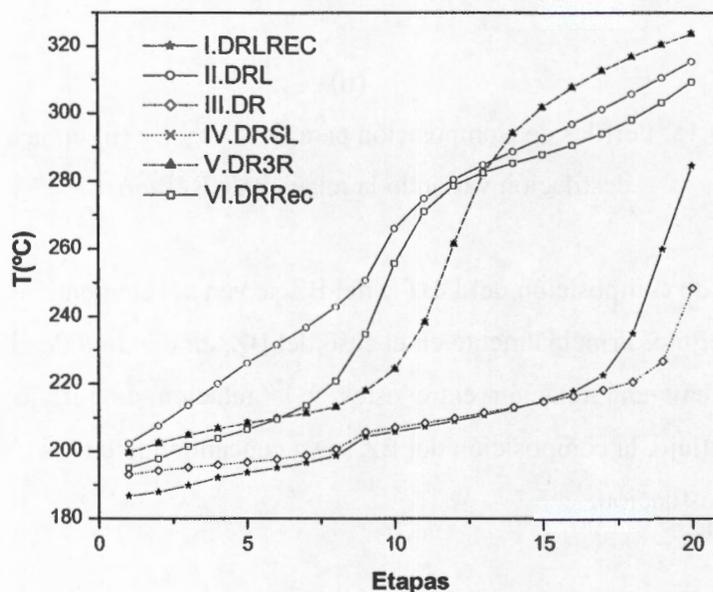
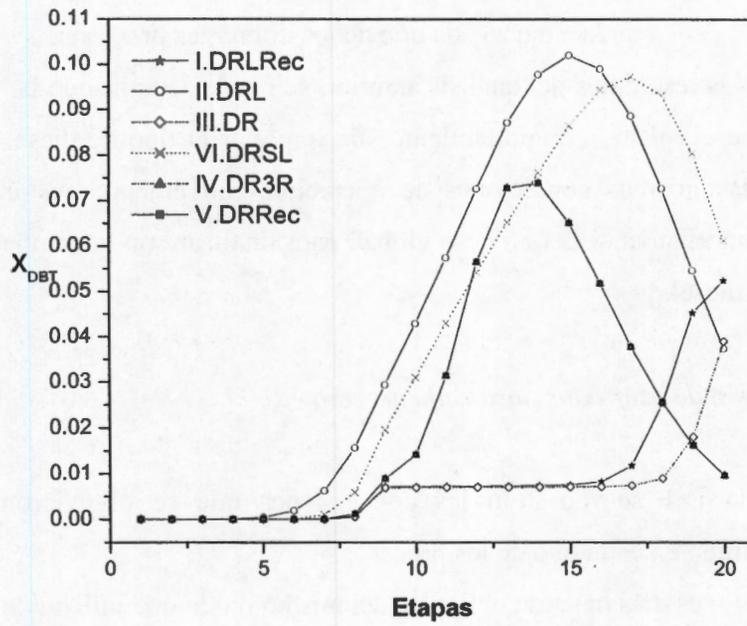
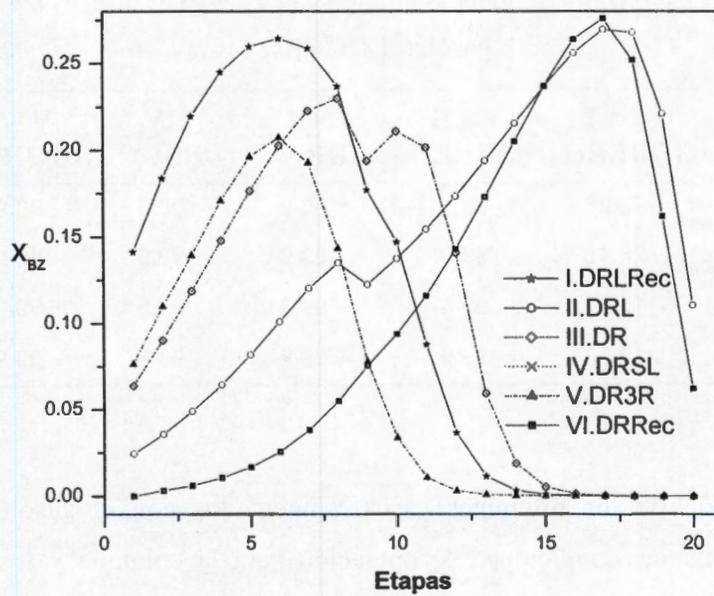


Figura D.16 Perfiles de temperatura en la columna de destilación para el proceso DRL con recirculación y sin recirculación.



(i)



(ii)

Figura D.17 Perfiles de composición en la columna de destilación para el proceso DRL con recirculación y sin recirculación, (i) DBT, (ii) BZ.

En la Figura D.17(i) y D.17(ii), se muestran los perfiles de composición de DBT y BZ en la columna que representan a cada uno de los diferentes procesos.

A partir de los resultados del análisis anterior, se puede asumir, que la columna de destilación sigue el mismo comportamiento, sin importar el tipo de diesel que se esté tratando, con las mismas condiciones de operación. Sin embargo es indispensable observar el comportamiento del proceso global, para finalizar con la comparación entre usar uno y otro diesel.

#### D.2.1 Conversión de azufrados para cada proceso.

En la Tabla D.1 se muestran las conversiones que se obtuvieron para cada compuesto azufrado en cada uno de los procesos.

Las conversiones más bajas se obtienen, del mismo modo que utilizando diesel, para los procesos en donde se recircula el efluente de los reactores a la columna de destilación, casos I y VI, por las mismas razones que se discutieron en el Capítulo 5.

Tabla D.1 Conversión total de compuestos azufrados al final de cada proceso, gasóleo 18200ppm.

Conversión $X_i$	I (DRLRec)	II (DRL)	III (DR)	IV (DRSL)	V (DR3R)	VI (DRRec)
$X_{BZ}$	93.26	98.1	99.9	98.8	98.9	20.53
$X_{DBT}$	28.48	99.9	99.9	99.9	99.99	66.90
$X_{4,MDBT}$	11.87	99.8	99.8	99.9	99.9	79.74
$X_{4,6}$	12.73	99.9	99.2	99.8	99.9	88.89

La simulación de los diferentes casos, alimentados con el gasóleo, se realizó utilizando las mismas condiciones de operación para la columna y los reactores de hidrodesulfuración que se utilizaron para el diesel. Anteriormente se mencionó que no hay modificaciones significativas en la operación de la columna de destilación cuando se alimentó con el gasóleo con 18200 ppm, sin embargo, durante la simulación de los diferentes procesos completos, se observó para el caso II, que la conversión de benzotiofeno al final del proceso se encontraba entre 80 y 85%. Esto debido a que para

este gasóleo la composición de benzotiofeno en la mezcla es mucho mayor, 7.22% mol, que en el otro caso, 0.8% mol, y es que como observamos en el diagrama de la Figura D.18, el reactor se alimenta de dos corrientes, la de destilado y la corriente de la primera salida lateral, dando como resultado un concentración mayor de azufre a la entrada del reactor que en los otros proceso, ya que como se observó con los perfiles de composición de benzotiofeno, la concentración máxima de este compuesto no está en el domo de la columna sino en las siguientes etapas de la columna.

Entonces para el caso II, se incrementó la temperatura de reacción en el reactor para aumentar la conversión de benzotiofeno y así no modificar la carga de catalizador y la relación molar  $H_2/HC$ , para no variar el tamaño del reactor.

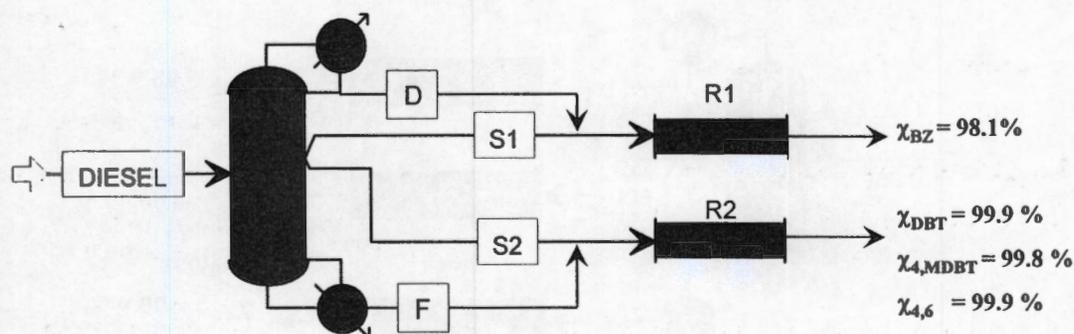


Figura D.18. Diagrama de flujo del proceso DRL (caso II). Conversión de reactivos al final del proceso

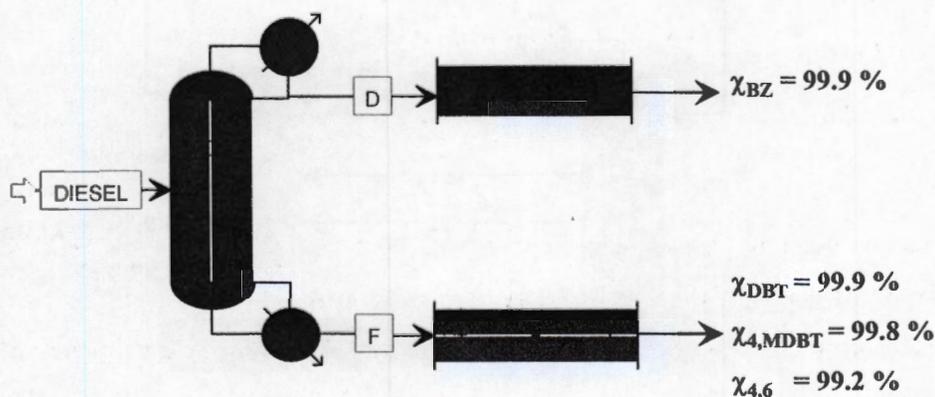


Figura D.19 Diagrama de flujo del proceso DR (caso III). Conversión de reactivos al final del proceso.

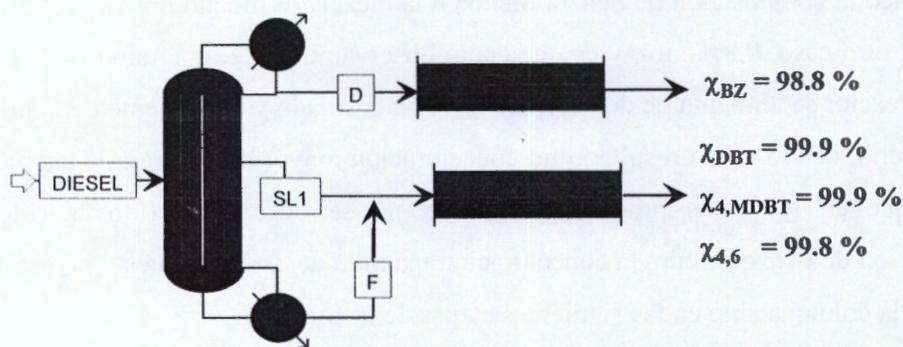


Figura D.20 Diagrama de flujo del proceso DRSL (caso IV). Conversión de reactivos al final del proceso

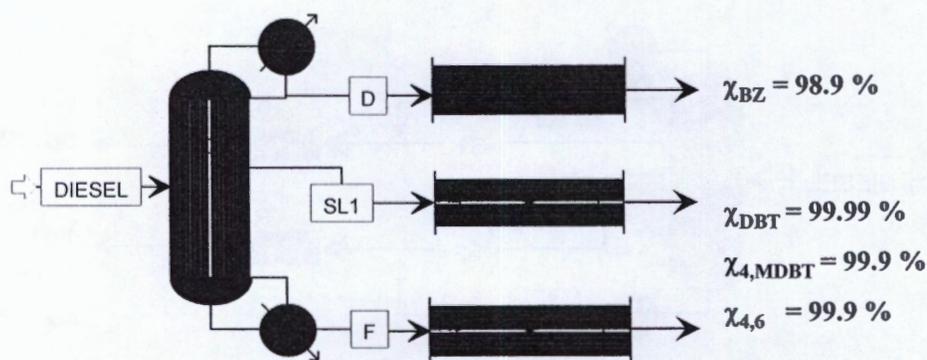


Figura D.21 Diagrama de flujo del proceso DR3R (caso V). Conversión de reactivos al final del proceso.

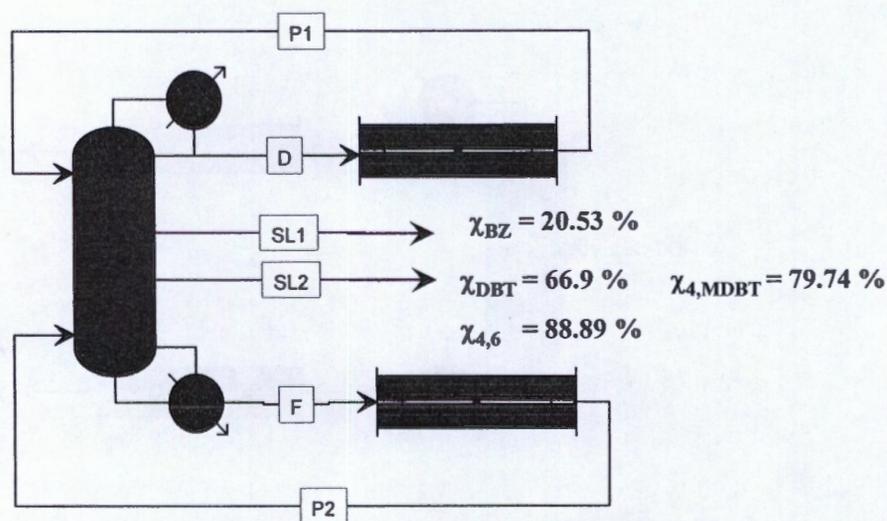


Figura D.23 Diagrama de flujo del proceso DRRec (caso VI). Conversión de reactivos al final del proceso.

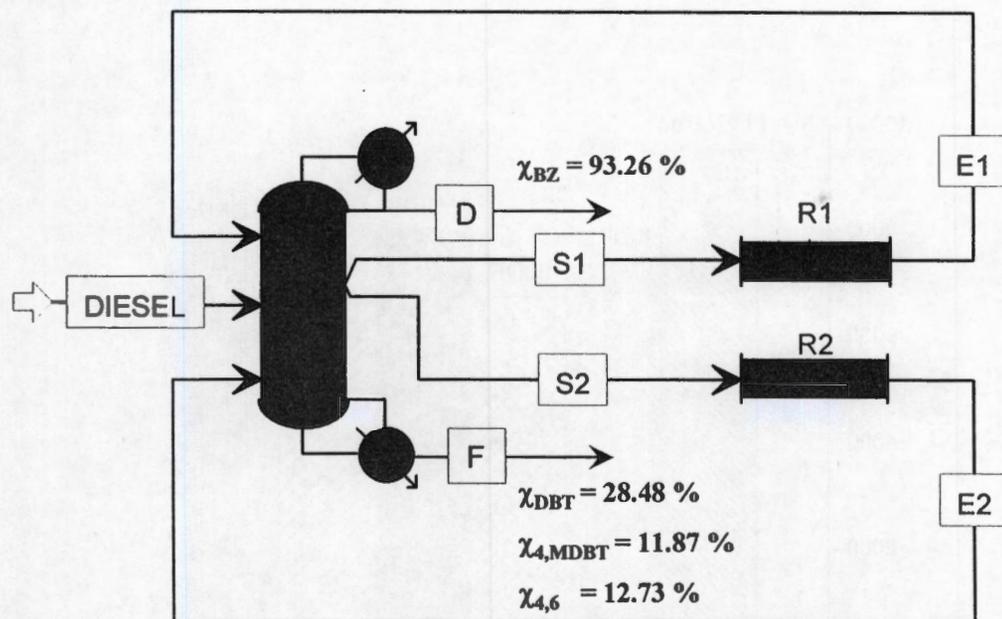


Figura D.24 Diagrama de flujo del proceso DRLRec (caso I). Conversión de reactivos al final del proceso.

Del mismo modo que se realizó anteriormente para las simulaciones con diesel, se calculó la energía requerida para cada uno de los procesos. Ya con las conversiones que se obtuvieron se pueden observar los efectos al utilizar diferente cantidad de azufre, y no sólo la cantidad de azufre si no una mezcla con características físicas distintas.

En la Figura D.25 está representada en forma gráfica la energía que se requiere para todos los procesos propuestos y con esto se puede observar que sigue la misma tendencia en cuanto al gasto de energía. En la Tabla D.2 se muestran los valores obtenidos para cada tipo de mezcla utilizada y podemos ver que el calor requerido está dentro del mismo orden para cada caso, exceptuando los casos donde se cuenta con recirculación I y VI, cuyos casos ya han sido descartados como propuesta.

Por tanto, se puede concluir que se puede llevar a cabo el proceso DRL, para cualquier tipo de mezcla, siempre y cuando se tenga en cuenta que la conversión de alguno de los compuestos azufrados puede variar y por tanto se tenga un control sobre los productos y como en el caso I, incrementar la conversión modificando algún parámetro que no afecte el diseño del equipo.

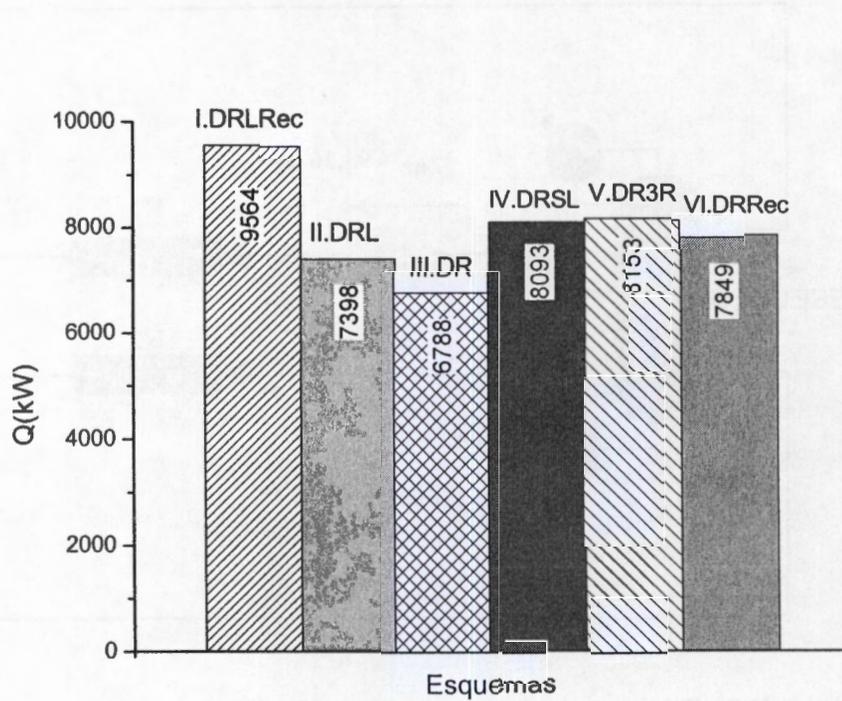


Figura D.25. Calor requerido para cada uno de los procesos propuestos, gasóleo 18200ppm.

Tabla D.2 Comparación del Consumo de Energía para cada proceso de Separación-Reacción.

Q(kW)	I (DRLRec)	II (DRL)	III (DR)	IV (DRSL)	V (DR3R)	VI (DRRec)
Diesel (2.5% wS)	13258	7548	7166	8352	8996	10279
Gasóleo (18200 ppm)	9564	7398	6788	8093	8153	7849

## Apéndice E

### 1. Eficiencia Termodinámica

La Eficiencia Termodinámica de una operación o un proceso, está relacionada con el consumo de energía mínimo que se requiere para llevar a cabo una separación, que se refiere al trabajo mínimo necesario para que el proceso resulte económico.

La eficiencia termodinámica puede representarse como una relación entre la función de exergía y el trabajo perdido en el sistema, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{\Delta \dot{m} B}{\Delta \dot{m} B - L \dot{W}}$$

En donde:

$B = H - T_0 S$ , representa la función de exergía.

$L \dot{W} = T_0 \Delta S_{irr}$ , es el trabajo perdido en el sistema y está dado por la siguiente ecuación.

$$L \dot{W} = -\sum \dot{W} + \Delta \dot{m} B + \sum \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) Q_i$$

Este balance de exergía es la combinación de un balance de energía y de entropía, que derivan a su vez de la primera y segunda ley de la termodinámica.

Ecuación de la primera ley de la termodinámica

$$\sum_e (\dot{m} H + \dot{W} + \dot{Q}) - \sum_s (\dot{m} H + \dot{W} + \dot{Q}) = 0$$

Ecuación de la segunda ley de la termodinámica

$$\sum_e \left(\dot{m} S + \frac{\dot{Q}}{T_i}\right) - \sum_s \left(\dot{m} S + \frac{\dot{Q}}{T_i}\right) = \Delta S_{irr}$$

Se calcularon para cada uno de los procesos que se proponen en el capítulo 4, su eficiencia termodinámica.

Tabla E.1 Consumo de Energía y Eficiencia Termodinámica para cada proceso.

Diesel (2.5% wS)	I (DRLRec)	II (DRL)	III (DR)	IV (DRSL)	V (DR3R)	VI (DRRec)	VII (CR)
Q(kW)	13258	7548	7166	8352	8996	10279	9947
$\eta(\%)$	-	33	39	29	21	-	10

En la siguiente sección se muestra un ejemplo ilustrativo sobre el cálculo de la eficiencia termodinámica ( $\eta$ ), utilizando el proceso de destilación reactiva como modelo.

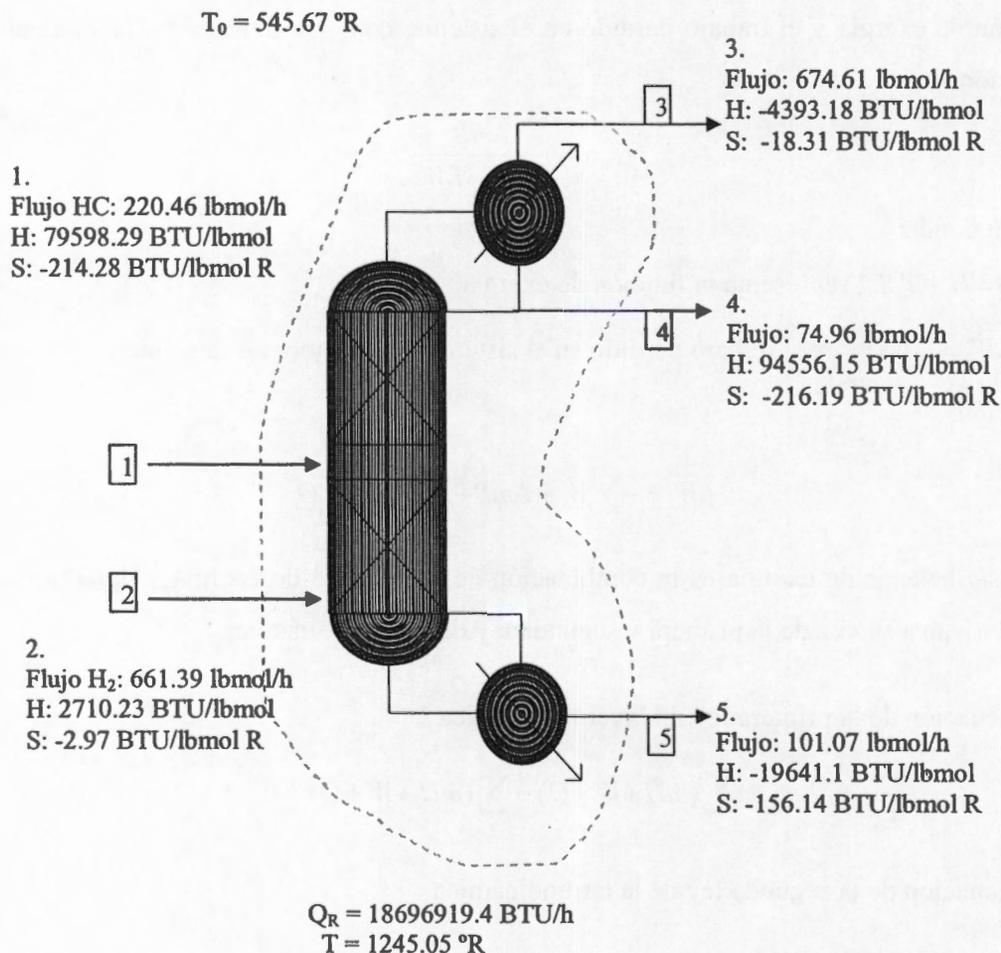


Figura E.1 Condiciones de operación para la columna de destilación reactiva.

Tabla E.2 Valores para el cálculo de la eficiencia termodinámica

$\dot{m}$	$H [BTU/lbmol]$	$S [BTU/lbmol \cdot R]$	$\dot{m} = (H - T_0 S)$	$\Delta \dot{m} B$	$(1 - T_0/T) Q_R$	$LW$
220.46	-79598.29	-214.28	8229185.2	-312.2217	3076.21391	2763.99
661.39	2710.323	-2.97	2864452.5			
674.61	-4393.18	-18.31	3778332.2	$W$		
74.96	-94556.15	-216.19	1754870.8	0		
101.07	-19641.1	-156.14	6626401.7			

$$\eta = \frac{\Delta \dot{m} B}{\Delta \dot{m} B - LW} = \frac{-312.227}{-312.227 - 2763.992} = 0.10$$

