

## Hydrodesulfurization plant evaluation to obtain 0.05% sulphur diesel

*Edith Z. Jiménez M. and Helí J. Lugo F.*

*División de Postgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia  
Apartado 15251, Maracaibo 4003A, Venezuela*

### Abstract

A hydrodesulphurization plant which produces diesel fuel was evaluated, to determine the factibility to low the sulfur content in the product from its actual value of 0.15% to 0.05%. It was made by changing the operating conditions of the plant and the feed composition to obtain a sulphur content in the product of 0.05 weight percent required by specification. In this way the reactors, acid gas absorber, compressors, furnace and heat-exchangers were evaluated. The results let identify the limitation of the plant when it produced 0.05 weight percent sulfur diesel. In addition, the reactors of the plant can generate a high grade desulphurized product without reaching the catalyst temperature or equipment mechanical limitations.

**Key words:** Desulphurization, diesel, sulfur, reactor.

## Evaluación de una unidad hidrodesulfuradora para obtener diesel a 0,05% de azufre

### Resumen

Se evaluó una unidad hidrodesulfuradora productora de combustible diesel, para determinar la factibilidad de llevar el contenido de azufre en el producto de su valor actual de 0,15 hasta 0,05%. Para ello, se variaron las condiciones de operación de la unidad y los tipos de alimentación hasta alcanzar la especificación deseada de 0,05% azufre. Se evaluaron los reactores, la torre absorbidora de gas ácido (sulfuro de hidrógeno), los compresores, el horno y los intercambiadores de calor. Los resultados obtenidos permitieron identificar las limitaciones de la unidad cuando se produce combustible diesel con 0,05% peso de azufre. Adicionalmente, los reactores en la unidad son capaces de generar un producto con un mayor grado de desulfuración sin llegar a alcanzar las limitaciones de temperatura del catalizador o de mecánica del equipo.

**Palabras clave:** Desulfuración, diesel, azufre, reactor.

### Introducción

Las regulaciones ambientales constituyen una de las principales fuerzas que modifican las actividades de la industria petrolera [1,2,3]. Cada día surgen nuevos requerimientos cuya finalidad es disminuir la contaminación asociada con el uso de combustibles fósiles. En relación al combustible diesel las regulaciones se enfocan en la reducción del contenido de aromáticos (incremento del número de cetanos) y azufre [4]. Esta

situación obliga a la industria petrolera a modificar y/o mejorar los procesos para alcanzar los nuevos estándares y así mantener la competitividad en el mercado [5].

Por ello en el presente trabajo se evalúa una planta hidrodesulfuradora productora de combustible diesel [6], para determinar la factibilidad de llevar el contenido de azufre en el producto de su valor actual de 0,15 hasta 0,05% [7]. Para tal fin se variaron las condiciones de operación de la planta y los tipos de alimentación a la misma, y se

evaluaron los reactores, la torre absorbadora de gas ácido, los compresores, el horno y los intercambiadores de calor.

## Parte Experimental

### Bases de la prueba de planta

Las bases para realizar la prueba de planta en la Unidad Hidrodesulfuradora N°2 (HDAY-2) de la refinería de Amuay, para obtener el producto (Diesel) a 0,05% S a nivel de refinería, fueron las siguientes:

#### Condiciones de la refinería

La refinería procesando 0,7314 m<sup>3</sup>/s (530 KBD) de crudo, la carga de alimentación a la planta de Flexicoquización en 0,069 m<sup>3</sup>/s (50 KBD)(integrada con la Unidad de destilación al vacío N° 4), la carga de alimentación a la planta de Desintegración Catalítica en 0,1242 m<sup>3</sup>/s (90 KBD), la carga normal a la planta de hidrodesulfuración N° 2 en 0,0966 m<sup>3</sup>/s (70 KBD) y el flujo de hidrógeno fresco en 29,5 m<sup>3</sup>/s (90 MMPCD).

#### Condiciones de la planta hidrodesulfuradora

El flujo inicial de alimentación fue 0,07245 m<sup>3</sup>/s (52,5 KBD), el cual está constituido por las siguientes corrientes: Cortes atmosféricos N°2 (CA-2), 0,02484 m<sup>3</sup>/s (18 KBD); gasóleo cíclico liviano (LCCO), 0,01518 m<sup>3</sup>/s (11 KBD); gasóleo cíclico intermedio (ICCO), 0,01932 m<sup>3</sup>/s (14

KBD); gasóleo craqueado liviano (LKGO), 0,00966 m<sup>3</sup>/s (7 KBD); y nafta pesada del flexicoquer (HKN), 0,00345 m<sup>3</sup>/s (2,5 KBD). El producto debe tener las siguientes especificaciones: contenido máximo de azufre, 0,15% peso; color Tag Robinson, 13; punto de inflamación, 361 K (190°F).

#### Preparación para la prueba

Se tomaron las siguientes acciones previas:

- Se instalaron conexiones con cilindro para tomar muestras del hidrógeno fresco, del gas de purga que viene de la Unidad de Hidrodesulfuradora N° 4, del gas de purga de la planta HDAY-2 y del gas tratante.
- Se realizó el mantenimiento preventivo al analizador de pureza de hidrógeno (A-102) y a la instrumentación.
- Se revisó la funcionalidad, el recorrido, las válvulas de bloqueo, y el desvío cerrado de las válvulas de control.
- Se verificó la operabilidad de los sistemas de protección de la Unidad.

#### Procedimiento durante la prueba

La prueba se planificó para realizarse en seis etapas; en cada una se fue retirando un determinado corte de la alimentación. En las Tablas 1 y 2 se indican los tipos de alimentación procesados en cada etapa y las características de los cortes que forman cada alimentación.

Tabla 1  
Tipo de alimentación procesada

Tipo	Cortes procesados	Azufre requerido producto (% peso)	Carga a la unidad (kg/s)
I	CA-2, ICCO, LCCO, LKGO, HKN	0,15	65,17
II	CA-2, ICCO, LCCO, LKGO, HKN	0,05	65,17
III	CA-2, ICCO, LCCO, LKGO	0,05	62,41
IV	CA-2, ICCO, LCCO, HKN	0,05	65,28
V	CA-2, ICCO, HKN	0,05	64,83
VI	CA-2, HKN	0,05	63,14

CA-2: Corte Atmosférico N° 2. ICCO: Gasóleo Craqueado Ciclico Intermedio. HKN: Nafta Craqueada Pesada del FKAY LCCO: Gasóleo Craqueado Ciclico Liviano. LKGO: Gasóleo Craqueado Liviano del Flexicoquizador (FKAY)

Tabla 2  
Características de los cortes procesados

Descripción del corte	HKN	LCCO	ICCO	LKGO	CA-2
Contenido de Azufre, %Peso	0,736	0,775	1,159	1,758	1,067
Densidad, kg/m <sup>3</sup>	799,43	904,73	962,58	863,85	875,07
Destilación D86, K					
Punto Inicial Ebullición	397,02	412,59	485,92	469,26	522,03
5% Recuperado	407,03	463,15	535,92	485,92	-
20% Recuperado	-	492,03	565,37	497,03	566,48
50% Recuperado	425,37	515,37	584,81	514,26	587,59
90% Recuperado	460,37	537,99	616,48	547,03	616,48
95% Recuperado	-	543,15	623,15	555,37	624,26
Punto Final Ebullición	-	552,03	633,15	566,48	635,37
Viscosidad Cinemática a 37,8°C, m <sup>2</sup> /s	-	1,8 X 10 <sup>-6</sup>	5,7 X 10 <sup>-6</sup>	2,1 X 10 <sup>-6</sup>	6,15 X 10 <sup>-6</sup>
Viscosidad Cinemática a 50°C, m <sup>2</sup> /s	-	1,5 X 10 <sup>-6</sup>	4,2 X 10 <sup>-6</sup>	1,71 X 10 <sup>-6</sup>	4,3 X 10 <sup>-6</sup>
Índice de Refracción, adim	1,425	1,498	1,538	1,463	1,465
Color Tag Robinson, adim	-	18,75	9	4,25	16
Número de Bromo, kg/100kg	80,6	9,1	5,20	47,5	3,2
Índice de Cetano, adim.	-	26,3	28,1	36,5	46,9
Índice Diesel, adim.	-	7,2	9,3	30,4	47,3
Punto de Anilina, K	-	271,48	288,70	307,59	342,31
Punto de Inflamación, K	298,7	329,81	357,59	353,15	385,92
Punto de Escurrimiento, K	-	216,48	263,70	227,59	255,37
Punto de Nube, K	-	255,37	265,37	246,48	265,37
Sólidos Totales, ppmp	-	3159	18650	5905	9
Contenido de Hierro, ppmp	-	0,7	2,1	0,1	1,9
Contenido de Vanadio, ppmp	-	0	0,	0,2	0
Contenido de Níquel, ppmp	-	0	0	0,1	0
Contenido de Aromáticos, % peso	-	74,9	75	43,2	45,7
Contenido de Saturados, % peso	-	25,1	25	56,8	54,3

**Primera Etapa:** Inicialmente la unidad se encontraba procesando  $0,07245 \text{ m}^3/\text{s}$  (52,5 KBD) de alimentación típica con todos los cortes y una vez que se alcanzaron las especificaciones típicas del producto se procedió a tomar muestras de las corrientes de alimentación, producto, gas de purga de HDAY-2/4, gas tratante, hidrógeno de reemplazo, nafta de HDAY-2 y monoetanol amina (MEA). También se registraron los datos de operación de la planta.

**Segunda Etapa:** En este paso el objetivo es determinar el comportamiento de la unidad con la alimentación típica bajando la especificación de contenido de azufre en el producto a 0,05% peso.

Con el producto en especificación y las condiciones de operación estable, se incrementó la temperatura de salida del horno precalentador (COT) en 1 K; al cabo de dos horas se tomó una muestra del producto para analizar el contenido de azufre y el color "Tag Robinson" (TR) y verificar si se alcanzó la especificación de 0,05% peso de azufre y 13 mínimo de color TR. En caso contrario, se continuó incrementando el COT en 1 K, cada vez, sin exceder la máxima temperatura del COT (633 K). El proceso continuó hasta alcanzar la especificación de % azufre y color TR. Para ello, se tomaron muestras del producto cada dos (2) horas y se enviaron al laboratorio para su análisis. Cuando el producto alcanzó la especificación se tomaron las muestras de todas las corrientes y los datos de operación de la planta.

**Tercera, cuarta, quinta y sexta Etapa:** En estas etapas se retiraron algunos de los cortes de HKN, LKGO, ICCO y LCCO para observar el efecto sobre el comportamiento de la planta. El procedimiento es similar al de la segunda etapa.

### Simulación de los reactores

La evaluación de los reactores de la unidad de hidrodesulfuración fue realizada utilizando el programa MREACTOR [8,9]. Para la simulación se tomaron las condiciones de los reactores durante la prueba de planta y las características de cada una de las alimentaciones (I,II,III,IV,V y VI) [10] (Tabla 3).

Se tomó como caso base los datos de la alimentación tipo I, en la cual se procesaban todos los cortes (CA-2, ICCO, LCCO, LKGO y HKN). Con

estos datos se determinó el valor del factor de efectividad del catalizador que reproduce la altura del reactor de 35,7 m, sin que exceda la temperatura máxima de operación del catalizador de 637 K [10].

El valor del factor de efectividad obtenido con la alimentación tipo I, fue utilizado para realizar la simulación con los otros tipos de carga (II, III, IV, V y VI) determinando la altura del reactor requerida para lograr el grado de desulfuración deseado sin exceder la máxima temperatura.

Una vez realizadas estas simulaciones, se procedió a aumentar el flujo de alimentación a cada reactor para utilizar toda la altura del reactor; es decir, se evaluó la capacidad de remoción de azufre de los reactores existentes para cada tipo de carga.

## Resultados y Discusión

### Intercambiadores de calor

La transferencia de calor en los primeros intercambiadores del tren de precalentamiento de la alimentación fue baja ya que se obtuvo una desviación del 24% para el coeficiente global de transferencia de calor, es decir  $202,03 \text{ kcal/h más m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$  versus  $264,98 \text{ kcal/h más m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$  (diseño). Una razón para este comportamiento es el ensuciamiento de los intercambiadores. Los segundos intercambiadores presentaron una desviación de sólo 9% para el coeficiente de transferencia de calor, es decir  $256,2 \text{ kcal/h más m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$  versus  $282,06 \text{ kcal/h más m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$  (diseño).

### Horno precalentador

Para el horno precalentador la eficiencia se incrementó de 59,9% a 83,78% cuando se aumentó el flujo de gas combustible al horno (Tabla 4). El flujo de aire suministrado al horno se mantuvo constante en  $3,933 \text{ m}^3/\text{s}$  (valor de diseño) en las últimas cuatro etapas de la prueba [6]. La baja eficiencia del horno se debió a la alta relación aire/gas (30,95 versus 12,5 por diseño), cuyo control se realiza manualmente y no existe un analizador de oxígeno a la salida de la chimenea que permita evaluar la eficiencia en forma continua y confiable.

Tabla 3  
Características de las alimentaciones

Corte (m <sup>3</sup> /s)	Tipo de alimentación					
	I	II	III	IV	V	VI
CA-2	0,0248	0,0248	0,0248	0,0345	0,0497	0,0690
ICCO	0,0193	0,0193	0,0193	0,0193	0,0193	0
LCCO	0,0152	0,0152	0,0152	0,0152	0,0	0
LKGO	0,0097	0,0097	0,0097	0,0	0,0	0
HKN	0,0035	0,0035	0,0	0,0035	0,0035	0,0035
TOTAL	0,0725	0,0725	0,0690	0,0725	0,0725	0,0725
<b>Propiedad</b>						
Contenido de azufre, % peso	1,128	1,14	1,071	1,073	1,061	1,067
Densidad, kg/m <sup>3</sup>	899,53	899,53	904,54	901,02	894,80	871,47
Destilación D-86 (K)						
Punto Inicial Ebullición	460,9	477,03	459,81	471,48	500,92	522,03
5% Recuperado	502,03	513,70	497,03	515,37	540,92	
20% Recuperado	531,48	535,92	523,15	544,81	563,15	566,48
50% Recuperado	562,59	568,70	560,37	572,03	581,48	587,59
90% Recuperado	610,92	613,15	610,37	612,59	617,03	616,48
95% Recuperado	622,03	620,37	622,03	624,26	627,03	624,26
Punto Final Ebullición	629,26	633,15	629,81	632,59	634,26	635,37
Viscosidad Cinemática @ 37,8°C, m <sup>2</sup> /s	3,81 x 10 <sup>-6</sup>	3,8 x 10 <sup>-6</sup>	3,6 x 10 <sup>-6</sup>	4,3 x 10 <sup>-6</sup>	6,0 x 10 <sup>-6</sup>	6,3 x 10 <sup>-6</sup>
Viscosidad Cinemática @ 50°C, m <sup>2</sup> /s	3,05 x 10 <sup>-6</sup>	2,95 x 10 <sup>-6</sup>	2,65 x 10 <sup>-6</sup>	3,45 x 10 <sup>-6</sup>	4,25 x 10 <sup>-6</sup>	4,3 x 10 <sup>-6</sup>
Índice de Refracción Adim	1,486	1,486	1,484	1,487	1,483	1,465
Color Hold Adim	3,5	2,25	2	4,75	3,25	0
Color Tag Robinson Adim.	10	10	10	12,25	11	16
Número de Bromo, kg/100kg	7,9	7,7	7,4	7,6	2,7	3,2
Índice de Cetano Adim	38,1	39	38,8	38	41	46,9
Índice Diesel Adim.	29,6	29,9	30,7	31,6	36,4	47,3
Punto de Anilina, K	318,15	318,7	318,7	323,7	331,76	342,31
Punto de Inflamación, K	354,26	355,37	352,03	356,48	358,7	385,92
Punto de Esgurrimiento, K	249,81	252,59	247,03	241,48	258,15	255,37
Punto de Nube, K	255,37	259,81	262,03	263,15	265,37	265,37
Sólidos Totales, ppm peso	8	21	53	43	26	9
Contenido de Hierro, ppm peso	0,3	1	1,2	1,2	1,1	1,9
Contenido de Vanadio, ppm peso	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0
Contenido de Níquel, ppm peso	0	0,1	0	0,1	0	0

Tabla 4  
Condiciones del horno precalentador F-501

Tipo de alimentación	I	II	III	IV	V	VI
Flujo Gas Combustible, m <sup>3</sup> /s	0,137	0,111	0,124	0,255	0,314	0,435
Flujo de Aire, m <sup>3</sup> /s	4,261	3,769	3,933	3,933	3,933	3,933
Temperatura Chimenea, K	597,4	614,6	618	646,8	650,7	680,2
Eficiencia Horno, %	64,96	59,9	61,89	77,57	80,77	83,78
Relación Aire/Comb., adim.	30,95	33,82	31,58	15,38	12,50	9,02

Datos de diseño: Relación Aire/Combustible = 12,5. Eficiencia = 87 % , Flujo de Aire = 2,95 - 3,93 m<sup>3</sup>/s.

Tabla 5  
Operación de los compresores

Descripción	Diseño	Compresor C-501B
Carga, %	100	100
Capacidad Volumétrica, m <sup>3</sup> /s (actual)	0,1458-0,1472	0,1496
Pureza del H <sub>2</sub> , %	67,9	74,4
Peso Molecular, kg/kgmol	8,04 - 10,57	5,94
Temperatura Succión, K	316,3	319,1
Presión Succión, kPa (ab)	2758	2930
Temperatura Descarga, K	339 - 338	330
Presión Descarga, kPa (ab)	3688	3447
Eficiencias, %		
Isentrópica	88,5	84,5
Abiabática	88,0	84,5
Politrópica	88,5	85,7

NOTA: El Compresor "A" no pudo ser evaluado debido a problemas mecánicos que no permitieron mantenerlo en servicio.

### Bombas y Compresores

Durante la evaluación de los equipos rotativos las bombas no presentaron limitación alguna. Al comparar las condiciones operacionales con las condiciones de diseño, el compresor C-501B presenta una eficiencia isentrópica de 84,5% versus 88,5% de diseño (Tabla 5). Este comportamiento se explica por el peso molecular del gas de 5,94 kg/kgmol, el cual es menor que el de diseño de 8,04 - 10,57 kg/kgmol [6]. Adicionalmente, el compresor estuvo operando a una capacidad mayor a la máxima de diseño (0,1496 m<sup>3</sup>/s versus 0,1472). Así mismo, durante la prueba no fue posible mantener la mínima relación de gas/aceite recomendada por diseño cuando la unidad procesa cortes craqueados (0,1559 m<sup>3</sup> (NTP)/kg versus 0,1595 m<sup>3</sup> (NTP)/kg mínimo). En base a lo antes planteado se prevé

que con el procesamiento de cortes craqueados y reduciendo el contenido de azufre en el diesel a 0,05% es necesario operar con los dos compresores simultáneamente.

### Torre absorbedora de gas ácido (sulfuro de hidrógeno)

En la torre absorbedora, como se observa en la Tabla 6, el grado de remoción de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) fue en general menor al valor de diseño de 62,38 Kgmol/h y el incremento de temperatura estuvo por debajo del diseño (13,3 K). Para elevar la remoción del H<sub>2</sub>S se incrementó la tasa de alimentación de la solución de monoetanolamina (MEA) a la torre para compensar la menor concentración de MEA en la solución la cual estuvo entre 1 a 2% mol por debajo del diseño. Aun cuando la carga de líquido a la torre fue ma-

Tabla 6  
Torre absorbidora T-501

Condición	Diseño	I	II	III	IV	V	VI
<b>MEA Pobre</b>							
Flujo, Kgmol/h	2487,2	3166	3278	3331	3285	3292	3263
Composición, % mol							
MEA	6,84	5,57	5,38	4,63	5,29	5,19	5,61
H <sub>2</sub> S	92,75	94,03	94,24	95	94,34	94,45	94,06
H <sub>2</sub> O	0,41	0,4	0,38	0,37	0,37	0,36	0,33
Temperatura, K	321,8	317,4	317,4	316,8	316,3	316,8	316,3
<b>MEA Rica</b>							
Flujo, kgmol/h	-	3245,5	3359,5	3444,1	3368,2	3373,2	3335
Composición, % mol							
MEA	-	6,07	5,81	5,94	5,77	5,67	5,83
H <sub>2</sub> S	-	91,75	91,98	91,86	92,03	92,18	92,02
H <sub>2</sub> O	-	2,18	2,21	2,2	2,20	2,15	2,15
Temperatura, K	335	327,4	327,4	326,8	325,7	326,8	326,8
Dif. de Temp. MEA, K	13,3	10	10	10	9,4	10	10,5
Caída de Presión T-501, Bar	0,275	0,123	0,116	0,113	0,124	0,128	0,126
Temperatura del Gas a la Torre, K	310,7	301,5	299,2	299	299,4	300,4	300,6
H <sub>2</sub> S removido, kgmol/hr	62,38	58,52	61,88	63,3	61,75	60,67	60,85

yor, la caída de presión a través de la misma fue un 50% menor a la de diseño. En base a lo anterior se puede concluir que la torre no presenta limitaciones para remover el H<sub>2</sub>S siempre que se mantenga la concentración de la solución de MEA en los valores especificados en el diseño.

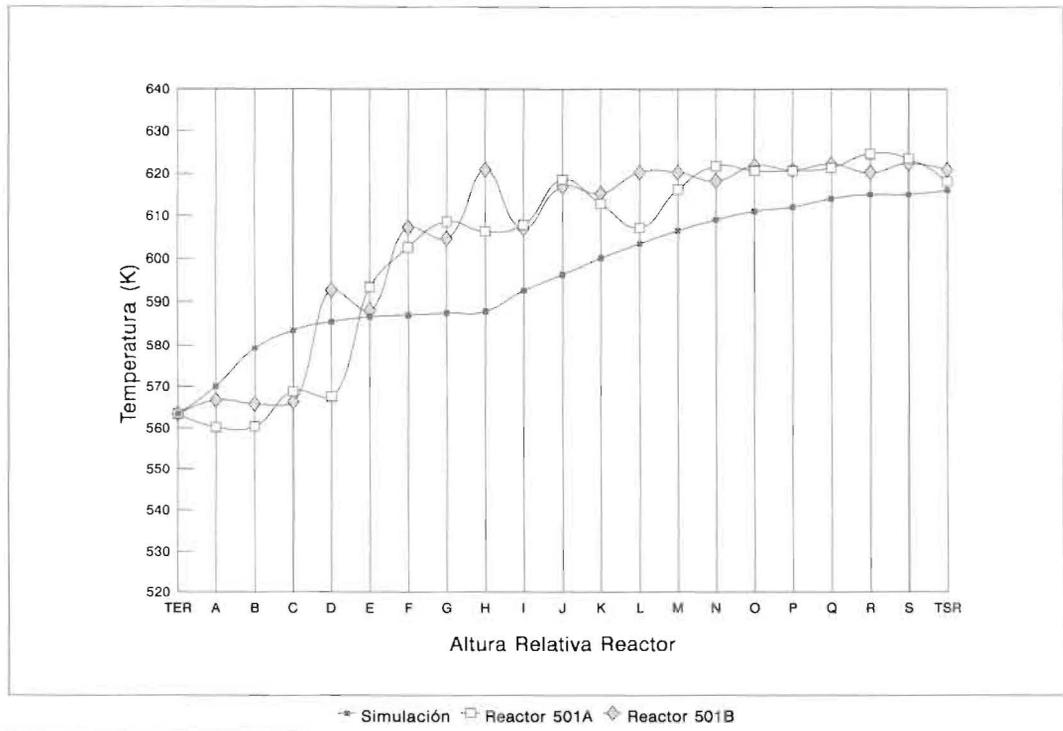
### Reactores (R-501 A/B)

#### Temperatura

Como se observa en las Figuras 1 y 2, ocurrió un incremento gradual de temperatura a través de los reactores y no se observaron limitaciones de temperatura aún al estar procesando un máximo de cortes craqueados (como es el caso de la alimentación tipo II) y con el máximo grado de desulfuración de 95%. La máxima temperatura observada en los reactores se presentó en el reactor R-501A cuando se procesaba la alimentación tipo III, alcanzando un valor de 628,4 K; este valor se mantuvo por debajo del máximo de diseño de 644,1 K.

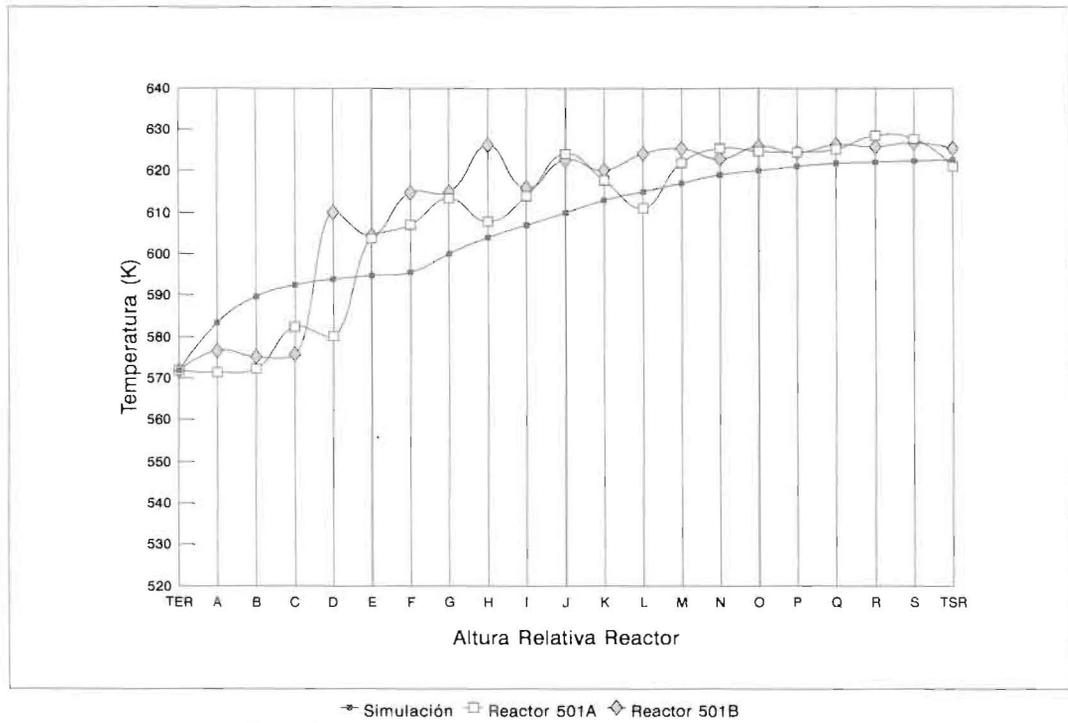
Entre las alimentaciones tipo I y II fue necesario incrementar la temperatura de entrada al reactor en 28 K para disminuir el contenido de azufre en el producto diesel de 0,15% a 0,05%. La mayor temperatura favorece las reacciones de hidrosulfuración debido a las características del catalizador RT-2 (Cobalto-Molibdeno), el cual está formulado específicamente para este propósito. El incremento de temperatura, y como consecuencia, el perfil de temperatura desfasado hacia arriba pudo contribuir a incrementar las reacciones de desnitrógenación o craqueo catalítico en los reactores. Una prueba de este comportamiento es la disminución del color TR del producto, el cual tuvo un cambio de 20 a 14 sin llegar a alcanzar el valor mínimo requerido en la especificación del diesel de 13 (Tabla 7).

Comparando los perfiles de temperatura obtenidos en la prueba de planta con los calculados en la simulación (Figuras 1 y 2), se observa que ésta refleja muy cercanamente los valores de la planta. El incremento de temperatura a través



TER = Temperatura Entrada Reactor  
 TSR = Temperatura Salida Reactor

Figura 1. Perfil de temperatura de los reactores - Datos de la prueba - Alimentación tipo II.



TER = Temperatura Entrada Reactor  
 TSR = Temperatura Salida Reactor

Figura 2. Perfil de temperatura de los reactores - Datos de la prueba - Alimentación tipo III.

Tabla 7  
Características del producto

PROPIEDAD	Tipo de alimentación					
	I	II	III	IV	V	VI
Conten. de Azufre, % peso	0,148	0,050	0,039	0,048	0,048	0,025
Densidad, kg/m <sup>3</sup>	883,27	881,61	882,16	885,48	884,37	862,80
Destilación (D86) (K)						
Punto Inicial Ebullición	494,26	491,48	486,48	479,26	496,48	510,92
5% Recuperado	512,03	505,37	507,59	509,81	532,03	532,59
20% Recuperado	477,59	527,59	521,48	539,26	555,92	555,37
50% Recuperado	565,37	559,81	559,26	568,15	575,37	575,37
90% Recuperado	608,70	607,59	608,70	611,48	611,48	608,15
95% Recuperado	616,48	616,48	620,92	621,48	620,92	616,48
Punto Final Ebullición	630,37	629,81	631,48	631,48	631,48	632,03
Visco Cinema. @ 37.8°C m <sup>2</sup> /s	3,8 x 10 <sup>-6</sup>	3,75 x 10 <sup>-6</sup>	3,7 x 10 <sup>-6</sup>	4,1 x 10 <sup>-6</sup>	5,45 x 10 <sup>-6</sup>	5,8 x 10 <sup>-6</sup>
Visco Cinema. @ 50°C m <sup>2</sup> /s	2,85 x 10 <sup>-6</sup>	2,85 x 10 <sup>-6</sup>	2,85 x 10 <sup>-6</sup>	3,2 x 10 <sup>-6</sup>	4,03 x 10 <sup>-6</sup>	4,14 x 10 <sup>-6</sup>
Índice Refracción Adim.	1,48	1,476	1,476	1,478	1,474	1,459
Color TR Adim.	20	19	17	17	14	17,5
Número Bromo kg./100kg	0,6	0,6	0,5	0,7	0,9	0,6
Índice Cetano Adim.	42,1	41,7	41,4	41,9	43,1	43,3
Índice Diesel Adim	35,6	36	35,8	36,2	39,6	52,8
Punto Anilina, K	324,26	324,26	324,26	326,48	332,59	345,65
Punto Inflamación, K	366,48	369,81	368,70	369,81	383,15	383,15
Punto Escurrimiento, K	244,26	249,81	247,03	249,81	252,59	255,37
Punto Nube, K	262,03	259,81	262,03	263,15	265,37	266,48
Sólidos Totales, ppm peso	4	24	20	1	9	6
Conten. Hierro, ppm peso	0,2	1	0,6	1	0,1	0,1
Conten. Vanadio, ppm peso	0,2	0,3	0,1	0,3	0,1	0
Conten. Níquel, ppm peso	0	0,1	0	0,1	0,0	0
Conten. Aromát., % Peso	50,6	50,20	50,7	50,6	45,9	33,3
Conten. Saturados, % Peso	49,4	49,80	49,3	49,4	54,1	66,7

Tabla 8  
Condiciones de operación de los reactores

Tipo de Alimentación	I	II	III	IV	V	VI
Flujo Alimentado, kg/s	32,58	32,58	31,21	32,64	32,41	31,57
Relación Gas Tratante / Aceite, m <sup>3</sup> /kg	46,19	37,26	37,83	39,95	41,07	41,45
Flujo Hidrógeno @95%, m <sup>3</sup> /seg.	7,40	7,04	6,85	6,55	5,57	4,85
Temperatura Entrada Reactor A/B, K	535,4	563,4	571,8	575,2	585,5	591,3
Temperatura Salida del Reactor A, K	594,82	618,15	620,92	616,48	619,81	615,37
Temperatura Salida del Reactor B, K	599,26	620,92	625,37	621,48	623,70	618,15
Incremento Temp. Reactor A, K	61,66	56,66	50,55	45,55	36,66	28,33
Incremento Temp. Reactor B, K	61,67	55,55	51,66	41,66	35,55	22,22
Presión Entrada Reactor A, Pa	2826,8	2776,51	2796,51	2776,51	2812,37	2802,03
Presión Entrada al Reactor B, Pa	2968,1	2881,32	2862,01	2929,58	2971,64	2962,67
Presión Operación Sistema, Pa	2654,4	2654,48	2654,48	2654,48	2654,48	2654,48
Caída de presión, Pa	141,3	104,8	65,5	153,0	159,2	160,6
Grado Desulfuración, %	86,9	95,3	96,4	95,5	95,5	97,7

Velocidad Espacial =  $1,31 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$ . Pureza del gas tratante = 21,9 %

del lecho disminuyó a medida que bajó el contenido de cortes craqueados en la alimentación (II-VI) (Tabla 8).

#### Número de bromo

El número de bromo disminuye en la alimentaciones tipo IV, V y VI. Una razón es el retiro de LKGO que tiene un número de bromo mayor que los otros cortes que se encuentran en la carga. El número de bromo en el producto se mantiene casi constante con valores entre 0,5 - 0,9 más. Si se compara la diferencia del número de bromo entre la alimentación y el producto, ésta disminuye desde 7,3 a 1,8, lo que se refleja en un menor flujo de hidrógeno (Tablas 3 y 7).

#### Contenido de aromáticos

El contenido de aromáticos en el producto disminuye para los casos V y VI (Tabla 7), cuando se retiran los cortes LCCO, LKGO e ICCO, o sea cuando se disminuye el contenido de alimentación craqueada a los reactores.

#### Caída de presión

La caída de presión a través del conjunto de los reactores es menor para los casos II y III. La caída de presión más baja fue de 65,5 Pa, que se presentó con la alimentación tipo III, la cual tiene una viscosidad menor que las otras corrientes de alimentación (Tabla 3). Podría decirse que la disminución de la caída de presión es consecuencia de la disminución de la viscosidad, y del incremento de la temperatura de entrada al reactor (Tabla 8).

#### Simulación de los reactores para cada tipo de alimentación

##### Alimentación tipo I

En la Figura 3 se simula el comportamiento del reactor para la alimentación tipo I donde hay un incremento de temperatura en el lecho hasta 590 K, el cual está por debajo de la temperatura máxima de operación del catalizador de 637 K. Se predice que en la primera sección del reactor (aproximadamente 2 m) ocurre más rápidamente

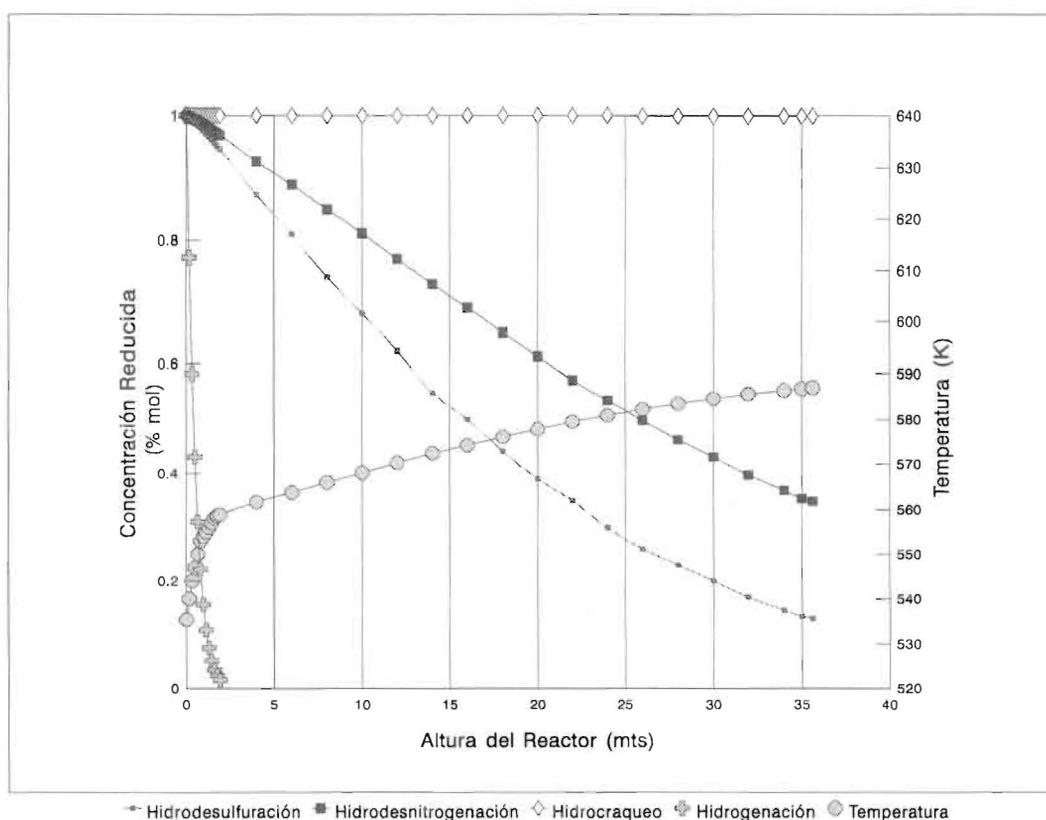


Figura 3. Perfiles de temperatura y concentración de los reactores - Alimentación tipo I  
Efectividad: 0,58

el incremento de temperatura del lecho y en esta porción del lecho se desarrollan rápidamente las reacciones de hidrogenación (exotérmicas); además las reacciones de desnitrogenación y desulfuración se llevan a cabo en menor grado en esta sección y luego se ven más favorecidas.

En las pruebas de planta este aumento de la temperatura está desplazado dentro del reactor como se muestra en la Figura 1, ya que en los primeros metros del reactor real el catalizador está desactivado por venenos.

La altura requerida para alcanzar el grado de remoción de azufre deseado de 0,15% en el producto es de 35,5 m sin alcanzar la temperatura máxima de 637 K y con un factor de efectividad (EFF) de 0,58. Los resultados muestran que el reactor está en capacidad de procesar la carga y tipo de alimentación I sin presentar limitaciones de altura y sin alcanzar la máxima temperatura del catalizador.

Los datos de temperatura máxima y factor de efectividad se tomaron de la etapa I como fijos para correr la simulación en las otras etapas.

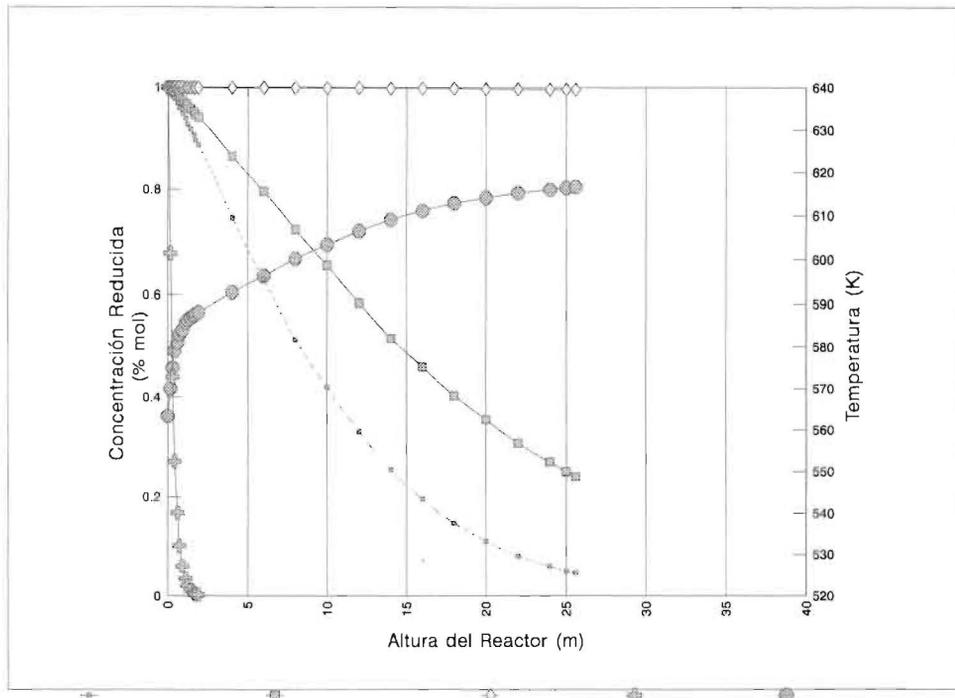
#### Alimentación tipo II

En la Figura 4 se observa una temperatura de salida del reactor de 616,6 K y una altura requerida para alcanzar el grado de desulfuración deseado (0,05% S en el producto), de 25,6 m. Se debe considerar una mayor temperatura de entrada de la alimentación al reactor para este caso de mayor desulfuración. Adicionalmente como no se utiliza toda la altura real del reactor se aumentó la carga desde 32,58 kg/s hasta 57 kg/s para permitir usar todo el lecho y con esto se obtuvo que la temperatura de salida sería de 616,8 K (Figura 5).

Esta evaluación muestra que de acuerdo al análisis de la simulación el reactor puede procesar una mayor carga y obtener el grado de remoción de azufre deseado.

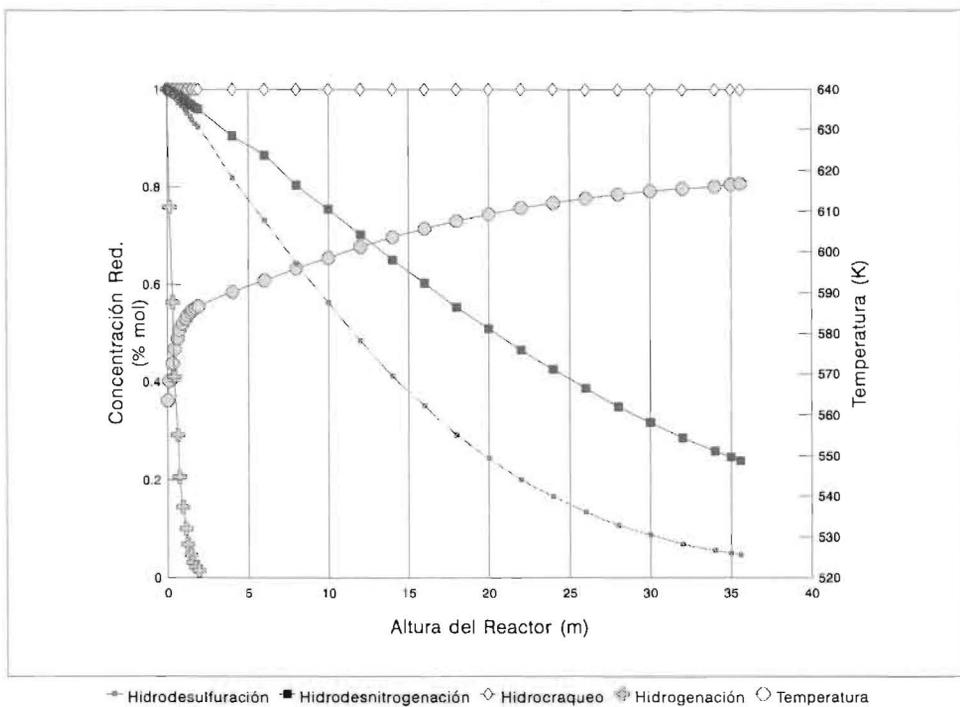
#### Alimentación tipo III

La composición de la alimentación cambia (Tabla 1), se elimina la corriente de nafta pesada HKN, con lo cual la altura requerida para lograr 0,05% de S en el producto es 25,8 m, con la tem-



Alimentación = 34,747 Kg/s

Figura 4. Perfiles de temperatura y concentración de los reactores - Alimentación tipo II Simulación de la prueba.



→ Hidrodesulfuración ■ Hidrodesnitrogenación ◇ Hidrocraqueo ● Hidrogenación ○ Temperatura

Alimentación = 57 Kg/s

Figura 5. Perfiles de temperatura y concentración de los reactores - Alimentación tipo II Condiciones óptimas.

peratura de salida del reactor de 622,4 K, por debajo del máximo de 637 K. Los perfiles de temperatura y concentración [11], tienen un comportamiento parecido a los casos anteriores. De igual manera en esta etapa se aumentó la carga al reactor obteniéndose un flujo de 54,5 kg/s con una temperatura de salida de 621,8 K.

#### Alimentación tipo IV

Se elimina el corte de LKGO, con lo cual la altura requerida del reactor es de 17,3 m con una temperatura de salida de 625,6 K. Para cubrir toda la altura del lecho del reactor el flujo de alimentación se aumentó a 100 kg/s y se logró una temperatura de salida de 625,5 K. En ambos casos se alcanzó el grado de desulfuración deseado de 0,05% de S en el producto.

#### Alimentación tipo V

Se retiran los cortes de LKGO y LCCO, y la altura requerida del reactor es 23,9 m con una temperatura de salida de 618,7 K. Para cubrir toda la altura del lecho del reactor, el flujo de alimentación se aumentó a 61,4 kg/s y se logró una temperatura de salida de 618,3 K. En ambos casos se alcanzó el grado de desulfuración deseado de 0,05% de S en el producto.

#### Alimentación tipo VI

Se eliminan los cortes de LKGO, ICCO y LCCO, con lo cual la altura requerida del reactor es 26,2 m y la temperatura de salida es 625,7 K. Para cubrir toda la altura del lecho del reactor, el flujo de alimentación se elevó a 55 kg/s y se alcanzó una temperatura de salida de 625,7 K; valor que sigue estando por debajo de la máxima temperatura de operación del catalizador de 637 K. Para ambos casos se alcanzó el grado de desulfuración deseado de 0,05% de S en el producto.

### Conclusiones

En la unidad hidrosulfuradora HDAY-2 se puede lograr un producto diesel desulfurado con un contenido de azufre de 0,05% peso.

La transferencia de calor en los primeros intercambiadores de calor es baja y deben ser limpiados, mientras en los segundos es adecuada. El horno precalentador puede suministrar el calor requerido para el inicio de la reacción. No se

presentan limitaciones en la operación de las bombas. En el caso de los compresores se hace necesario operar la unidad con los dos compresores en servicio para poder mantener la presión en el sistema.

La torre absorbidora de gas ácido no presenta limitaciones para remover el sulfuro de hidrógeno.

Los reactores pueden operar a una mayor capacidad de la estipulada en el diseño y lograr un producto diesel con un menor contenido de azufre sin limitaciones de temperatura del catalizador o mecánica del equipo. Para lograr un mayor grado de hidrosulfuración se debe incrementar la temperatura de entrada a los reactores en el orden de 30 a 60 K vigilando que no se desmejore el color del producto.

El descenso del número de bromo del producto revela el grado de saturación de las olefinas presentes en la alimentación. El contenido de aromáticos es función del contenido de cortes procedentes de craqueos en la alimentación de los reactores.

La caída de presión a través del reactor no se afecta por el grado de hidrosulfuración; ésta depende de la temperatura de entrada al reactor y de las características de la alimentación. El incremento de temperatura a través del lecho disminuye a medida que baja el contenido de cortes de craqueos en la alimentación.

La simulación MREACTOR refleja perfiles de temperatura muy cercanos a los reales; adicionalmente, simula las condiciones del reactor. Con los datos de la alimentación y conociendo la efectividad del catalizador se predicen los perfiles de concentración y temperatura del reactor.

### Referencias Bibliográficas

1. Osenga, M. "California Proposes off - Highway Diesel Emissions Regulations". Diesel Progress Engine & Drives, 1990.
2. "Trends in Motor Vehicle Emission and Fuel Consumption Regulations - 1989", Concawe Report 6/89. July 1989.
3. "European Emission, Fuel Quality Regs Tighten". Oil & Gas Journal. 41-47, Dec. 18, 1989.

4. Manrique, E. "El Combustible Diesel y la legislación Ambiental". Boletín Rippet 7 (08 - 09), 1989.
5. Ullman, T.L. "Investigation of the Effects of Fuel Composition on Heavy - Duty Diesel Engine Emissions". Soc. of Automotive Eng. Tech Paper N° 892072, 1989.
6. "Manual de Operaciones de la Unidad Hidrodesulfuradora N°2 (HDAY-2)". Refinería de Amuay, 1978.
7. Wallage, G.M. "European Diesel Fuel-A Review of Changes in Product Quality, 1986 - 1989". ACS (Div. of Fuel Chemistry), Washington. D.C., 1990.
8. Tarhan, M.O., "Catalytic Reactor Design", Mc Graw-Hill, 1983, New York.
9. Lugo, H. "Diseño de Proceso de un Reactor de Hidrodesulfuración", Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Vol. 15, N°3 (1992) 209-219.
10. Intevp, S.A. "Procesos de Hidrotratamiento", Informe Técnico, 1990.
11. Jiménez, E. "Evaluación de una unidad hidrodesulfuradora para obtener diesel a 0,05% de azufre", Tesis de Maestría, Universidad del Zulia, 1996.

Recibido el 14 de Marzo de 1997

En forma revisada el 7 de Noviembre de 1997