



**UNIVERSIDAD DE MATANZAS**  
**FACULTAD DE CIENCIAS TÉCNICAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA**

**Disminución del contenido de azufre en el diesel de la planta de  
hidrofinación de diesel de la Refinería Camilo Cienfuegos**

***Trabajo final en opción al Título Académico de Especialista en Tecnologías de  
refinación de petróleo***

**Autor:** Ing. Yenisley Acosta Marimón

**Matanzas**  
**2015**



**UNIVERSIDAD DE MATANZAS**  
**FACULTAD DE INGENIERIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E**  
**INGENIERÍA QUÍMICA**



**CENTRO POLITÉCNICO DEL**  
**PETRÓLEO**  
**SEDE: CIENFUEGOS**

**Disminución del contenido de azufre en el diesel que se obtiene en la Planta  
de Hidrofinación de diesel de la Refinería Camilo Cienfuegos**

***Trabajo final en opción al Título Académico de Especialista en Tecnologías de  
refinación de petróleo***

**Autor:** Ing. Yenisley Acosta Marimón

**Tutor académico:** Msc. Leiby Montes de Oca Rodríguez

**Matanzas**

**2015**

# NOTA DE ACEPTACIÓN

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Presidente del Tribunal

---

Miembro del Tribunal

---

Miembro del Tribunal

---

Miembro del Tribunal

---

Miembro del Tribunal

---

---

Calificación

---

Ciudad, fecha

## RESUMEN

Los *softwareS* de simulación de procesos constituyen herramientas significativas para la operación de plantas de procesos químicos pues permiten estimar en distintos escenarios de estudio, el comportamiento del sistema simulado de manera rápida y sin riesgos. La simulación es realmente efectiva si los resultados logrados son lo más cercano posible a los valores de diseño de la planta o a los valores reales obtenidos. El objetivo de este trabajo consiste en obtener mejor calidad en el diesel Hidrofinado de la planta de hidrofinación de diesel (Sección 300) de la refinería de petróleo Camilo Cienfuegos mediante la simulación de proceso.

En el presente trabajo mediante la simulación de proceso, se propone una alternativa de disminución del contenido de azufre del diesel hidrofinado de la refinería, destinado hoy al consumo nacional.

Se obtienen desviaciones inferiores al 10 % en las variables analizadas lo que permite validar el modelo que se desarrolla. Así como se estudia la sensibilidad del mismo a través de las variables operacionales temperatura, presión y flujo según el esquema de diseño y lo que se refleja en la bibliografía científica consultada.

Se propone recircula un flujo de 21 380 k/h obteniéndose un contenido de azufre de 1600 ppm. Esta operación se lleva a cabo mediante una optimización que garantiza el flujo adecuado a recircular para obtener el menor contenido de azufre posible con el esquema de operación existente.

## SUMARY

Process simulation software are significant tools for Chemical process operation plant, since they allow to estimate the behavior of the system under simulation of various study scenarios, without risks and fast. Simulation is really effective when the results achieved are the closest possible to the plant design values, or to the actual values obtained. The objective of this research is to get hydro treated diesel of higher quality the diesel hydro treatment Unit at “Camilo Cienfuegos” Refinery (section 300) to simulate.

This research proposes an simulation alternative for the sulphur content in the hydro treated diesel to be sent to the tank of final products of the refinery, which is dedicated to the national market at the moment.

The author made a comparison of the composition resulting from the outlet stream of the second reactor, which resulted in deviations lower than 10%. As well, the author checked variables such as the operational behavior of pressure, and flow as per the design scheme and the bibliography consulted.

A further optimization is carried out to grant the proper volume to be recycled as to obtain the less content of Sulphur possible with the existing operational scheme ant the refinery.

# TABLA DE CONTENIDO

## Índice

INTRODUCCIÓN .....	3
CAPÍTULO 1: ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO .....	8
1.1. Características y contaminación atmosférica .....	8
1.2. La refinación del petróleo .....	9
1.3. Características del diesel .....	12
1.3.1. Número e Índice de Cetano .....	13
1.3.2. Viscosidad .....	15
1.3.3. Volatilidad .....	15
1.3.4. Destilación .....	15
1.3.5. Densidad .....	16
1.3.6. Azufre .....	16
1.4. Procesos para el tratamiento de diesel .....	17
1.4.1. Principales reacciones de hidrotratamiento .....	18
1.4.2. Desulfurización .....	18
1.5. Catalizadores .....	20
1.5.1. Principales catalizadores heterogéneos .....	20
1.6. Sección de reacciones de la unidad de hidrotratamiento de diesel .....	22
1.6.1. Consideraciones generales concernientes a las reacciones de hidrotratamiento .....	22
1.6.2. Reacciones químicas deseables en el HDT de diesel .....	22
1.6.3. Condiciones de operación .....	23
1.6.4. Rendimientos y propiedades de los productos .....	25
1.7. Simulación de proceso .....	26
CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN .....	30
2.1. Descripción del proceso de hidrofinación de diesel de la refinería “Camilo Cienfuegos” .....	30
2.2. Emisiones de NO <sub>x</sub> y SO <sub>x</sub> .....	34
2.3. Influencia de las partículas sólidas (PM <sub>10</sub> ) en las vías respiratorias .....	35
2.4. Simulación de proceso .....	37
2.4.1. Bases para la simulación .....	38
2.5. Validar el modelo de simulación del proceso de hidrotratamiento de diesel .....	55
2.6. Análisis de sensibilidad .....	55

2.7. Optimización .....	56
CAPÍTULO 3: ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	57
3.1. Emisiones de NO <sub>x</sub> y SO <sub>x</sub> .....	57
3.2. Influencia de las partículas sólidas (PM <sub>10</sub> ).....	62
3.3. Simulación de proceso .....	62
3.3.1 Implementación y validación del modelo de simulación de la planta de hidrofinación de diesel en PetroSim.....	62
3.3.2 Validación del modelo de simulación en PetroSim .....	63
3.4. Análisis del proceso de hidrofinación de diesel.....	66
3.4.1 Optimización del esquema tecnológico.....	66
CONCLUSIONES .....	69
RECOMENDACIONES .....	70
BIBLIOGRAFÍA.....	71
ANEXOS.....	73

# INTRODUCCIÓN

La actividad humana ha producido efectos y alteraciones en los sistemas naturales, algunos positivos, otros negativos; unos reversibles, otros irreversibles; unos inmediatos, otros de larga gestación y maduración; visibles a veces, no fácilmente perceptibles en la mayoría de los casos, pero muchas veces catastróficos. El planeta recibe cada año 99 millones de toneladas de óxido de azufre (SO<sub>x</sub>), 68 millones de toneladas de óxido de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), 177 millones de toneladas de monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), así como millones de toneladas de desechos tóxicos. (Elorieta, 2007)

El manejo por el hombre de los recursos en su beneficio está produciendo modificaciones en el planeta de tal magnitud que hipotecan el futuro. La elevación masiva del consumo, propiciado por la industrialización, ha ido en detrimento de la disponibilidad mundial de algunos recursos naturales. Los desechos liberados por las actividades económicas y domésticas representan un problema permanente para su disposición, en una forma ambientalmente aceptable. (Elorieta, 2007)

Las presiones de la actividad humana sobre el medio ambiente han sido el resultado de las relaciones que el hombre establece con la naturaleza para satisfacer sus necesidades y aspiraciones. Con el desarrollo y evolución de la sociedad a partir del siglo XX, esas presiones aumentan debido a los avances tecnológicos, el incremento de la productividad, los cambios en la organización y relaciones sociales, el crecimiento de la población y su concentración en núcleos urbanos. Como consecuencia, se ponen en evidencias los impactos negativos que los procesos productivos, el comercio y el consumo ocasionan dada la explotación irracional de los recursos naturales.

La presencia de contaminantes en la atmósfera, en cantidades y períodos de tiempos largos, resulta nocivo para la salud de las personas, los animales y las plantas, además de causar perjuicios económicos y deterioro del entorno.

La contaminación del aire puede ser natural y artificial (contaminación producida por el hombre). Dentro de las fuentes artificiales de emisiones contaminantes se encuentran: el transporte, la producción de energía, la industria, la agricultura, quema de biomasa y de combustibles fósiles u otras fuentes estacionarias o móviles. (Menéndez, 2009)



Los contaminantes primarios que se emiten a la atmósfera son fundamentalmente partículas sólidas y líquidas en suspensión, así como gases y vapores. Son los de mayor importancia por el volumen de emisiones, continuidad y universalidad de su presencia, así como por su impacto sobre el ambiente y la salud. Dentro de los contaminantes se encuentran:

- Óxidos de azufre, principalmente el dióxido de azufre. Subproducto de la combustión de energéticos que contienen azufre.
- Óxidos de nitrógeno, principalmente el dióxido de nitrógeno. Subproducto de la quema de biomasa y combustibles fósiles.
- Monóxido de carbono. Proviene de la quema de biomasa y combustibles fósiles, así como de la combustión incompleta del carbono que contienen los combustibles que usan los vehículos.
- Humo y partículas en suspensión. Proviene de los procesos de combustión, hollín, construcción y suelo.
- Plomo. Proviene de las emisiones de aditivos de la gasolina que lo contiene, así como de las fundiciones y fábricas de baterías.
- Hidrocarburos. Proviene de la refinación y transporte del petróleo, de la quema de combustibles fósiles, de las fundiciones y de las sustancias químicas usadas en las viviendas.
- Compuestos orgánicos volátiles (benceno, cloroformo, metanol, tetracloruro de carbono y formaldehído, entre otros). Pueden tener su origen en productos de uso doméstico, en refinerías y estaciones de expendio de gasolina, entre otros.

Los contaminantes secundarios son originados en la atmósfera como consecuencia de las reacciones entre contaminantes primarios o de éstos con los constituyentes normales del aire que tienen lugar bajo determinadas condiciones.

- Ozono. Compuesto formado por la reacción fotoquímica del oxígeno con compuestos de nitrógeno y otros contaminantes primarios como los compuestos orgánicos volátiles.

- **Ácido sulfúrico.** Compuesto formado producto de la disolución del dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) en las gotas de agua que componen la niebla, las nubes y la lluvia.
- **Sulfatos.** Compuestos formados a partir de la oxidación del dióxido de azufre.
- **Ácido nítrico.** Compuesto formado producto de la oxidación de los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y reacciones con el agua presente en la atmósfera.

La contaminación del aire tiene numerosos y variados efectos que se han clasificado como problemas ambientales globales: el incremento del efecto invernadero y el cambio climático asociado, el agotamiento de la capa de ozono, entre otros.

En la actualidad las estrategias de vigilancia de la calidad del aire y control de su contaminación se han concentrado en los contaminantes críticos generados por la producción de energía, el sector industrial, el transporte y la quema de residuos sólidos.

La política ambiental cubana está encaminada a elevar la calidad de vida de la población, y está determinada por los principales problemas ambientales que enfrenta el país, los requerimientos de desarrollo económico y social, así como por la voluntad de lograr sostenibilidad.

La evidencia de los impactos ambientales negativos y los resultados de la investigación científica, han llevado al incremento de las preocupaciones y la búsqueda de soluciones de los problemas ambientales. De igual forma, es esencial la comprensión acerca del imperativo de integrar el componente ambiental al desarrollo económico y social, alcanzar equidad en el uso del medio ambiente y en la distribución de sus riquezas. La gestión del ambiente comprende acciones del hombre desde la sociedad y para la sociedad, con incidencia positiva en su protección y conservación, de forma tal de prever, reducir, controlar y solucionar los problemas ambientales. (Elorieta, 2007)

De aquí la importancia de enfocar este trabajo a la industria petrolera, específicamente a la etapa de refinación de petróleo por ser una de las fuentes contaminantes del medio ambiente.

El país cuenta con cuatro refinerías de petróleo, la refinería Níco López en La Habana, la refinería Hermanos Díaz en Santiago de Cuba, la refinería Sergio Soto, en Sancti Spiritus y la Refinería Camilo Cienfuegos en Cienfuegos. La Refinería “Camilo Cienfuegos, se ubica en la Finca Carolina, al norte de la Bahía de Cienfuegos, en un área que ocupa 380 hectáreas y fue diseñada para procesar

10 335 m<sup>3</sup>/d de crudo “Romaskino”. Su puesta en marcha inicial se produjo en el año 1991, y años más tarde, en 1995 sobreviene la paralización de la refinación. Gracias al nacimiento del ALBA y PETROCARIBE, se crea la Empresa PDV CUPET, S.A. y en consecuencia, el 21 de diciembre de 2007 ocurre su reactivación. Se comienza a procesar una nueva dieta de crudo, la mezcla de los crudos venezolanos: Mesa 30 y Merey 16, con lo que se obtiene una mezcla de 28 °API.

La transformación del crudo de petróleo en sus productos derivados se realiza mediante la aplicación de una serie de procesos físicos y químicos. El desarrollo de los diferentes procesos responde a la necesidad de producir con mayor y mejor calidad los productos sin olvidar las exigencias medioambientales cada vez más restrictivas. (Wuithier, 1973; Perry, 1999; Speight, 1999 y Wauquier, 2000)

La fracción de diesel procedente de destilación atmosférica contiene alto contenido de azufre, por lo que constituye la carga principal para la planta de hidrodesulfurización. La calidad de los carburantes tiene una incidencia importante sobre las emisiones que genera el parque automovilístico. (Cheremisinoff, 2005; University of California, 2003; Group, I-W, 2007)

La hidrodesulfurización es un proceso químico catalítico que se utiliza para eliminar el azufre del gas natural y de los productos refinados del petróleo, como la nafta, la gasolina, el combustible de aviación, el queroseno, el combustible diesel y los aceites combustibles.

La industria cubana de refinación de combustibles se ve y estará en los últimos años presionada para desarrollar nuevos procesos que logren el procesamiento de crudos cada vez más pesados, con alto contenido de heteroátomos y poliaromáticos, a la vez que deben limitar el contenido de benceno, azufre y aromáticos en gasolinas y destilados medios. Por tanto la planta de hidrodesulfurización de diesel (HDS) es la primera que se dispone hacia el camino de obtener 0,2 % de azufre y con ello mejorar el diesel de todo el país.

El azufre al ser muy agresivo es altamente corrosivo, ataca la metalurgia de los equipos del proceso, lo que provoca el agrietamiento o salida de operación de algún equipo del proceso o de un tramo de tubería. El azufre, el nitrógeno, el oxígeno y los metales son venenos del para los catalizadores, y afectan la calidad del producto (color, acidez, combustión, oxidación).

Se conoce que en la refinería de Cienfuegos se produce un diesel de 0,8 % en peso de azufre (8000 ppm de S), aun cuando los principales consumidores son los grupos electrógenos, que exigen un diesel de no más de 0,5 % en peso de azufre. Esto es imposible de alcanzar sin el hidrofinador, que ha permitido disminuir los volúmenes de importaciones de diesel con 0,5 % de azufre para el país. Hay que señalar que el hidrofinador con que cuenta la refinería puede alcanzar valores de azufre inferiores a 0,5 % (hasta 0,2 % en peso de azufre). Esto permitiría comercializar este producto no solo a nivel nacional, sino que podría comercializarse, y se insertaría al país en el mercado internacional.

### **Problema Científico**

¿Qué modificaciones tecnológicas serían necesarias en el proceso de hidrofinación de diesel para garantizar un producto con no más de 0,2% en peso de azufre?

### **Hipótesis**

Si se modifica tecnológicamente el proceso de hidrofinación de diesel se podrá alcanzar los parámetros especificados de azufre del combustible que permitan su comercialización.

### **Objetivo General**

Disminuir el contenido de azufre en el diesel hidrofinado con el fin de alcanzar los parámetros especificados para su comercialización.

### **Objetivos Específicos**

1. Analizar si las emisiones de SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> se encuentran dentro de los parámetros especificados de contaminación atmosférica.
2. Analizar si el personal de la refinería está expuesto a la partícula sólida PM<sub>10</sub> presente en el diesel.
3. Confeccionar el modelo de simulación del proceso de hidrotratamiento de diesel.
4. Validar el modelo de simulación del proceso de hidrotratamiento de diesel.
5. Analizar posibles modificaciones del esquema de hidrosulfurización, para la producción de diesel por debajo de las 2000 ppm de azufre.

## **CAPÍTULO 1: ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO**

En el capítulo 1 se aborda las características de la contaminación atmosférica, influenciada por las emisiones de gases, el proceso de refinación de petróleo, las características de la materia prima y de los productos obtenidos, haciendo énfasis en las características específicas de la fracción de diesel y su posterior proceso de tratamiento.

Se brinda información sobre el *software* de simulación empleado en el estudio del proceso de la unidad de hidrotratamiento de diesel. (Scenna, 1999)

### **1.1. Características y contaminación atmosférica**

La utilización de los combustibles en automoción produce la liberación a la atmósfera de una serie de productos considerados como contaminantes por los efectos que pueden producir sobre la salud humana y animal, y el medioambiente.

Los estándares de regulación de EPA con la finalidad de identificación de fuentes de contaminantes en el aire, desarrollan métodos de ensayo para medir la contaminación del aire, y ordenan los controles del equipo para reducir la contaminación para la protección de la salud de las personas y el medioambiente. El decreto del Aire Limpio (*Clean Air Act (CAA)*), establecido por primera vez en 1963, creó el marco inicial de cómo desarrollar los estándares de la calidad del aire, quién o qué focos de contaminación ambiental pueden verse afectados, y cómo la ley puede reforzarse. (Pérez, 2007)

Los contaminantes que la legislación considera susceptibles de limitación son los siguientes:

CO (monóxido de carbono)

HC (hidrocarburos tóxicos y volátiles ( VOC's ) )

PM (partículas sólidas)

NO<sub>x</sub> (óxidos de nitrógeno)

Además de estos contaminantes regulados existen también otros:

CO<sub>2</sub> (anhídrido carbónico)

Plomo

SOx (óxidos de azufre)

El origen primario de estos contaminantes es la composición química del combustible en el caso de los tres primeros y de la presencia de nitrógeno en el aire en el último de ellos. Para el CO<sub>2</sub>, Plomo y SOx su origen es también el combustible.

La cantidad de emisión de cada uno de los contaminantes depende de la composición del combustible y de otros factores externos: El grado de combustión obtenido en el motor, el tipo de tecnología del motor, del grado de mantenimiento del vehículo y por último del tipo de conducción y estado general del vehículo.

### **1.2. La refinación del petróleo**

La materia prima de la industria del petróleo se le denomina crudo, es de naturaleza hidrocarbonada, está compuesta prácticamente de carbono e hidrógeno con un pequeño porcentaje de otros elementos como azufre, nitrógeno, y metales integrados en hidrocarburos de estructuras más o menos complejas. Las moléculas de hidrocarburos que lo componen son más complejas a medida que aumenta el punto de ebullición de las mismas. Desde el punto de vista estructural están presentes, en mayor o menor proporción hidrocarburos parafínicos, aromáticos y nafténicos. Como su formación ha tenido lugar en atmósfera reductora, anaeróbica, no se encuentran hidrocarburos olefínicos en su composición. (A, H. P,2003; Graw, 2004; Ambiente, 2004 )

Entre las diversas teorías existentes sobre el origen del crudo, la más aceptada admite su origen orgánico, formado a partir de residuos animales y vegetales sometidos a determinadas condiciones de temperatura y presión, que junto a una acción bacteriana anaeróbica da lugar a los hidrocarburos. Estos fluyen entre varias capas sedimentarias hasta que se concentran en formaciones geológicas características, no permeables y porosas que constituyen lo que se denomina yacimiento dentro de un campo petrolífero. (Lluch, 2008)

El precio del crudo viene determinado por sus propiedades físico-químicas:

- Densidad (<sup>0</sup>API), rendimientos en destilación.
- Familia de hidrocarburos predominante.

- Contenido de azufre.

Estas propiedades permiten evaluar los rendimientos y calidades que se podrán obtener de las fracciones de destilación que se convertirán en productos comerciables. (Lluch, 2008)

Destilación del petróleo consiste en separar fracciones con hidrocarburos de diferente tamaño molecular, desde las más ligeras (gases) hasta las más pesadas. (Hernández, 2009)

En función de la capacidad de conversión los esquemas de refinación se suelen clasificar en los siguientes tipos:

- *Hydroskimming*: no se convierten los residuos.
- Conversión: transforma parte de los residuos.
- Conversión profunda: pueden ser capaz de eliminar totalmente los residuos.

### ***Esquema de Hydroskimming***

Unidades de proceso principales que lo componen:

- Destilación atmosférica.
- Concentración de gases y estabilización de naftas.
- Endulzamiento.
- Reformado catalítico.
- Hidrorefino (HDS).

Justificaciones del esquema:

- Especificaciones poco rigurosas.
- Disponibilidad de crudos ligeros.
- Mercado para los residuos (*fuel oil*).

### **Diesel**

#### **Generalidades**

El diesel se produce mediante el refinado del crudo de petróleo y se utiliza en los motores de combustión interna. Comparado con la gasolina está formado por hidrocarburos más pesados, de mayor número de átomos de carbono y con un contenido energético superior al de la gasolina. La tecnología del motor en la que es utilizado es diferente al de la gasolina y por esta razón sus requerimientos físicos y químicos serán también diferentes. (Hernández, 2003)

De forma genérica existen dos tipos de diesel, los utilizados en los motores de combustión interna o motores diesel, tanto del tipo de automoción como en grandes motores diesel marinos o estáticos y por otro lado los diesel de calefacción o *heatingoil* utilizado en hornos y calderas.

El diesel es el resultado de una mezcla de distintos componentes obtenidos en diferentes procesos de refinado. Su intervalo de ebullición está comprendido aproximadamente entre los 160 y 360°C. En el diesel de automoción el contenido en azufre utilizado es bajo (10 ó 50 ppm).

En el diesel de automoción su principal característica es el Número de Cetano. Los vehículos alimentados con diesel llevan motores que trabajan según el ciclo diesel, en el que la combustión no se inicia por actuación de un agente externo, sino que se produce por auto ignición del combustible en las condiciones de presión y temperatura que se origina en la cámara de combustión.

Se conoce como “tiempo de retraso” para un combustible en un motor, el tiempo que transcurre entre la inyección del combustible y la auto ignición del mismo. Cuanta mayor tendencia a la auto-inflamación tenga un combustible, menor será el “tiempo de retraso” en el mismo.

Cuando los tiempos de retraso son altos, se acumula mucho combustible antes de la auto-inflamación y, al producirse ésta, lo hace de forma brusca originando aumentos bruscos de presión que son la causa de un fenómeno conocido como “golpeteo” consecuencia del cual baja el rendimiento del motor y se producen fenómenos de fatiga, desgaste y averías.

El fenómeno posee unas causas opuestas a las que originan la combustión detonante en gasolinas pero los riesgos derivados de su aparición son bastante similares. Como también sucede para la combustión detonante de las gasolinas, el golpeteo de los motores diesel se ve afectado por factores relacionados con las tecnologías de automoción (diseño, reglaje, factores de funcionamiento) y por otros que dependen del combustible.



Esta característica de comportamiento no se corresponde con ninguna magnitud física por lo que también fue necesario desarrollar métodos de evaluación de la misma. Se desarrolla el concepto de número de cetano para medir la tendencia a la autoinflamación de un combustible (resistencia a producir golpeteo) por comparación del comportamiento del mismo con el de combustibles de referencia a los que se asigna un número de cetano determinado; los compuestos de referencia son:

- Alfa metil-naftaleno: se le asigna cetano 0
- hexadecano (cetano): se le asigna cetano 100

El comportamiento de los gasóleos requiere también el cumplimiento de especificaciones técnicas que hacen tender al óptimo comportamiento del producto en los sistemas donde se emplea.

Sus componentes principales son los kerosenos y destilados medios de destilación directa del crudo normalmente hidrodesulfurados.

### 1.3. Características del diesel

El diesel, como cualquier otro combustible, debe tener una serie de características que las adecuen a su manipulación, almacenamiento y utilización, de forma general puede establecerse la siguiente clasificación.

Características relacionadas con las prestaciones del motor:

- Número de cetano
- Viscosidad
- Volatilidad
- Densidad
- Estabilidad

Características relacionadas con el estado del motor:

- Contenido de azufre
- Corrosión

### Características relacionadas con la emisión de contaminantes

- Composición hidrocarbonada
- Azufre
- Curva de destilación
- Volatilidad

### Características relacionadas con la estabilidad al almacenamiento

- Estabilidad a la oxidación
- Punto de obturamiento de filtro frío

#### **1.3.1. Número e Índice de Cetano**

La determinación del número de cetano, se realiza sobre un motor monocilíndrico de relación de compresión y avance de inyección variables. Se determina cual es la relación de compresión que hace que la detonación se produzca en el punto muerto superior cuando el avance de inyección es de 13°.

La norma ASTM D 613 *Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel oil* permite la determinación de esta característica. Dado que se trata de una propiedad de difícil determinación y con una elevada incertidumbre en el resultado, la repetividad es de 0,8 a 1,0 unidades y la reproducibilidad es de 2,8 a 4,8 Unidades. Una estimación de la tendencia a la autoignición de diesel puede obtenerse a partir de valores de otras propiedades de más fácil determinación. A partir de la densidad y la curva de destilación se obtiene el denominado “Índice de cetano”, propiedad de más fácil determinación pero que no deja de ser una estimación y presenta carencias evidentes como no tener en cuenta el efecto de aditivos mejoradores de la ignición. (Meyers, 1997)

La norma ASTM D 364 *Calculated Cetane Index of Distillate Fuels*, permite el cálculo de esta característica a partir de dos variables: La densidad y la temperatura para el 50% destilado en la curva ASTM D 86. La correlación utilizada es:

Índice de cetano:

$$454,74 - 1641,416 D + 774,74 D^2 - 0,554 B + 97,803(\log B)^2 \text{ Ec.1.1}$$

Tiene intervalos de aplicación determinado y no da buenos resultados para cortes con punto final de destilación inferior a 260 °C, en el intervalo de número de cetano entre 30 y 60 la variación del índice con el número es de  $\pm 2$  unidades. La correlación da buenos resultados con productos *straightrun*.

La norma ASTM D 4737 permite el cálculo del Índice de cetano en función de cuatro variables:

La correlación es la siguiente:

Índice de cetano (Cuatro variables)

$$45,2 + 0,0892(T_{10} - 215 + 0,131 + 0,901e - 3,5(D - 0,85))(T_{50} - 260) + 0,0523 - 0,420e - 3,5(d - 0,85)(T_{90} - 310) + 0,00049((T_{10} - 215)^2 - (T_{90} - 310)^2) + 107E - 3,5(D - 0,85) + 60(901e - 3,5(D - 0,85))^2$$

Ec.1.2

En la que T10, T50 y T90 corresponden a las temperaturas de destilación para el 10, 50 y 90 % destilado en ASTM D 86, y D es la densidad a 15°C. Esta última fórmula tiene mayor precisión que la de dos variables, en especial en formulaciones con mayor proporción de componentes de conversión.

El número / índice de cetano es una característica física directamente relacionada con la estructura química. Para un mismo número de átomos de carbono, los hidrocarburos que tienen menor número de cetano son los nafténicos (al alfa metil naftaleno se le asigna el valor 0), seguidos de los aromáticos, isoparafinas, olefinas y n-parafinas, que son los de mayor valor (alhexadecano se le asigna valor 100). En el intervalo entre C<sub>9</sub> – C<sub>20</sub> que corresponde aproximadamente al utilizado en la formulación del diesel, el número de cetano crece con el número de átomos de carbono del hidrocarburo considerado. Las n-parafinas y n-olefinas tienen un elevado número de cetano, las isoparafinas un valor medio, los aromáticos de bajo número de átomos de carbono muy bajo y un valor medio para los de mayor número de átomos de carbono (como consecuencia de la presencia de cadenas parafínicas sustituidas en la molécula del aromático) y por último los naftalenos con valores muy bajos de cetano. (Belle, 2007)

### 1.3.2. Viscosidad

Se trata de una magnitud física que proporciona una indicación de la resistencia de un producto a fluir. Es una magnitud de importancia crítica en los sistemas de inyección que deben producir la atomización del combustible que asegure una mezcla homogénea con el aire en la cámara de combustión, una viscosidad alta produce una mala atomización con tamaño de gota excesivamente grande. Una viscosidad baja impide la penetración del combustible a toda la cámara produciéndose una mezcla no homogénea.

La norma ASTM D 445 *Test Method for Kinematic Viscosity for Transparent and Opaque Liquids* permite la medición de esta característica.

El valor que se especifica es de un intervalo entre 2,0 y 4,5 cSt a 40 °C. Este no suele ser un valor limitante ya que en el intervalo de destilación de todos los componentes del diesel, suelen tener valores de viscosidad en el intervalo indicado. La viscosidad se limita principalmente por la densidad, características de frío y curva de destilación.

### 1.3.3. Volatilidad

Las características de volatilidad de un diesel tienen gran influencia en el rendimiento de los motores diesel, hay dos parámetros que miden esta volatilidad:

- La curva de destilación
- El punto de inflamación.

### 1.3.4. Destilación

Altos puntos finales de destilación suelen ser indicativos de tiempos de combustión elevados (que originan altas emisiones de humos), tienden a dar menos potencia y mayor consumo como consecuencia de una baja atomización de la mezcla con aire y posibilidad de dilución del aceite lubricante.

En la norma ASTM D 86 se definen las temperaturas a las que debe haber destilado un determinado porcentaje de diesel. Así a 250 °C debe haber destilado, como mínimo el 65 % vol., a 350 °C el 85% como máximo, mientras que a 390 °C debe haber destilado como mínimo el 95%.

Desde el punto de vista de formulación de este producto, la especificación de destilación limita claramente el punto final del fraccionamiento de los componentes. La tendencia es incluso reducir esta temperatura del 95% destilado a 345°C. Por destilación no debe haber problemas en los componentes ligeros con intervalos de destilación del keroseno. Otras características, como el punto de inflamación tienen mayor incidencia en este sentido.

### 1.3.5. Densidad

La densidad es una magnitud física que cuantifica la masa de producto contenida en una unidad de volumen. La influencia de la densidad del diesel es significativa en la regulación de los motores.

La especificación exige un valor mínimo de densidad para el diesel de automoción de  $0,820 \text{ kg/m}^3$  y un máximo de  $0,845 \text{ kg/m}^3$ , con lo que se ve limitada la aportación a la mezcla de componentes muy ligeros de muy bajo cetano.

### 1.3.6. Azufre

El contenido de azufre (expresado normalmente en porcentaje másico) o en partes por millón por peso (ppmw). En la industria de la refinación, el petróleo crudo se denomina con poco azufre (bajo nivel de azufre), si su nivel de azufre es inferior al valor umbral (por ejemplo, 0,5 % (5.000 ppmw)) y sulfuroso (alto nivel de azufre), si el nivel de azufre supera el umbral más alto. La mayoría de los crudos sulfurosos registran niveles de azufre de entre 1,0 y 2,0 %, pero en algunos casos se registran niveles de azufre de  $> 4 \%$ . El contenido de azufre es indicativo de la posibilidad de formación de óxidos de azufre durante la combustión y, a partir de los mismos, de ácido sulfúrico que ataca a los elementos con los que entra en contacto. (Colás, 2005)

Existen diversos métodos de determinación, aunque el más extendido es el de fluorescencia de rayos-X.

La especificación internacional permitía un contenido máximo en azufre de 150 ppmw hasta 2005. A partir de esa fecha y hasta el 2009 se restringió su contenido hasta 50 ppmw, hoy el mundo anda por valores entre 10-15 ppmw de S dada las presiones de las leyes ambientales.

La tendencia a formar depósitos se evalúa según el procedimiento indicado en la estabilidad del combustible, pero existen otras dos propiedades relacionadas con este aspecto del comportamiento denominadas residuo carbonoso y cenizas.

### 1.4. Procesos para el tratamiento de diesel

La calidad de los carburantes tiene una incidencia importante sobre las emisiones que generan el parque automovilístico. En este sentido, es especialmente importante reducir el contenido de azufre de un combustible para minimizar emisiones en vehículos de gases contaminantes como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO. (Wuithier, 1973)

El proceso de hidrotratamiento se emplea fundamentalmente para rebajar el nivel de azufre de un combustible con el objetivo de proteger el medio ambiente.

Bajo el término de hidrotratamientos se agrupan dos grandes tipos de procesos, por un lado lo que se puede llamar como la “hidropurificación” para la eliminación de heteroátomos, como el azufre, nitrógeno, oxígeno, metales, entre otros, de las moléculas orgánicas que los contienen, estos procesos se denominan: Hidrodesulfuración, (HDS) cuando se elimina azufre e Hidrodenitrificación, (HDN), cuando se elimina nitrógeno. (Lluch, 2008)

El segundo tipo de procesos lo conforman aquellos en los que se produce un cambio molecular y la estructura de las moléculas orgánicas, es el caso de la Hidrodearomatización (HDA) en que se hidrogenan los aromáticos a sus correspondientes anillos nafténicos o hidrocarburos parafínicos, con o sin rotura del anillo aromático, y el *Hydrocracking* (HCU) con rotura y posterior hidrogenación de los hidrocarburos a otros de menor molécula. (Lluch, 2008).

La finalidad de estos procesos químicos es añadir hidrógeno al producto de partida, bien sea saturando los hidrocarburos olefínicos, nafténicos y aromáticos como transformando el azufre y el nitrógeno presente en la alimentación en sus hidruros correspondientes. Además de estas reacciones de hidrogenación se producen también otras reacciones de *cracking* e hidrogenólisis dando lugar, además de gases incondensables como metano y etano, a otros hidrocarburos de menor molécula y por lo tanto de menor intervalo de destilación. Estas reacciones son siempre catalizadas por un sistema catalítico adecuado. (Lluch, 2008).

### 1.4.1. Principales reacciones de hidrotreatmento.

- HDS (hidrodesulfurización)
- HDN (hidrodesnitrificación)
- HDO (saturación de olefinas)
- HDA (hidrodesaromatización)
- HDOX( hidrogenación de oxigenados)
- HDM (hidrodesmetalización)

### 1.4.2. Desulfurización

En el proceso de hidrodesulfuración se trata de reducir el azufre de las diferentes alimentaciones para poner en especificación a los combustibles, kerosenos y diesel o bien pre-tratarlas para posteriores procesos.

La eliminación de azufre se realiza mediante la reacción con hidrógeno para dar lugar a sulfhídrico en unas condiciones de operación que dependen del nivel de azufre deseado en el producto final. Como se ha indicado anteriormente, paralelamente se producen reacciones de hidrogenación y *cracking*. (Lluch, 2008).

Las reacciones de hidrodesulfuración corresponden al siguiente esquema, Figura # 1.1:

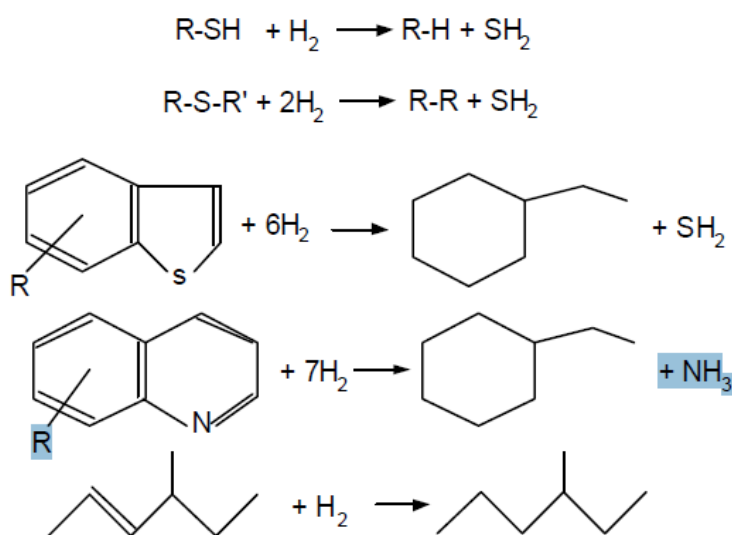


Figura # 1.1: Reacciones de hidrodesulfuración.

Las tres primeras son de hidrodesulfuración e hidrogenación de aromáticos, la cuarta de hidronitrificación e hidrogenación de aromáticos y la última de hidrogenación o saturación de olefinas. Además se producen reacciones de *cracking* con rotura de cadenas laterales en los hidrocarburos alquil aromáticos y alquilbencénicos o son rotura de cadenas parafínicas. Todas las reacciones son exotérmicas y en ocasiones es necesario eliminar el calor de la reacción.(LLuch, 2008)

Como alimentación se pueden considerar cualquiera de las corrientes de destilación directa: naftas y extracciones laterales, Figura # 1. 2.

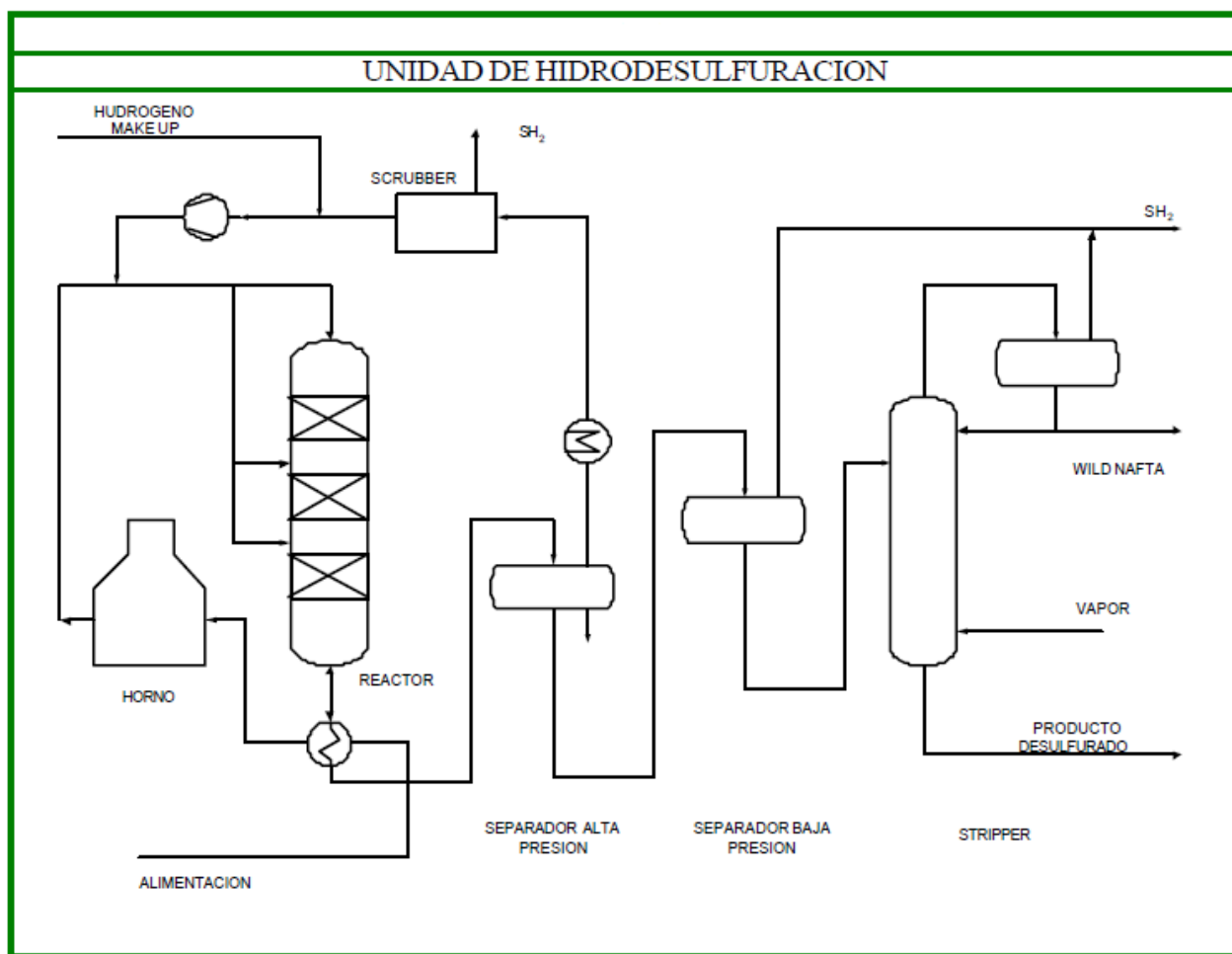


Figura # 1.2: Esquema general de unidades de hidrodesulfuración.(LLuch, 2008)



## 1.5. Catalizadores

Hay sustancias que alteran la velocidad de reacción como son los inhibidores que retardan la ocurrencia de las reacciones y los catalizadores que aceleran la reacción. Éstos últimos incrementan la velocidad de la reacción sin sufrir cambios en su estructura y el resultado de su uso es acortar la duración de la reacción para una conversión dada.( Belle, 2007)

El catalizador lo constituyen sustancias que permiten acelerar de forma selectiva tipos deseados de reacciones químicas por encima de otras que ocurren en idénticas condiciones de operación.(Stan, 2006)

La reacción de hidrotratamiento viene catalizada por tres grandes tipos de catalizadores: de Cobalto-Molibdeno, de Níquel - Molibdeno y de Níquel - Wolframio todos ellos soportados sobre alúmina. Los primeros son especialmente aptos para hidrosulfuración, los segundos para hidrogenación/hidrosulfuración y los terceros para hidrogenación/*hydrocracking*. Aunque pueden existir también catalizadores de Co-W, estos presentan una actividad catalítica baja. En la tabla siguiente se indica la reactividad de este tipo de catalizadores para diferentes procesos.(Lluch, 2008)

En la Tabla # 1.1, se muestran los diferentes tipos de catalizadores de hidrotratamiento, los cuales se seleccionan según el tipo de procesos.

**Tabla # 1.1: Catalizadores de Hidrotratamiento.** (Lluch, 2008)

REACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTOS	
HYDRODESULFURACION	Co-Mo > Ni-Mo > Ni-W > Co-W
HYDODENITRIFICACION	Ni-Mo = Ni-W > Co-Mo > Co-W
HIDROGENACION DE AROMATICOS Y OLEFINAS	Ni-W > Ni-Mo > Co-Mo > Co-W

### 1.5.1. Principales catalizadores heterogéneos.

El catalizador desarrollado para el hidrotratamiento del diesel es heterogéneo. Esto significa que el catalizador y los reactantes están en estados físicos diferentes. En el proceso que se estudia, el catalizador es un sólido localizado en una cama fija dentro del reactor y los reactantes están en movimiento y parcialmente vaporizados.

El hidrotratamiento progresa en la cama de catalizador reduciendo a su paso el contenido de hidrógeno del efluente. (Stan, 2006)

El catalizador consiste en átomos de metal (agente activo) disperso sobre los poros sólidos donde se soportan. La reacción tiene lugar entre el agente activo y los reactantes. Las características que están presentes en el catalizador para que esto ocurra son:

- El área superficial del soporte
- La dispersión del agente activo en el soporte
- La distribución de poros en el soporte

Estos parámetros si son satisfactorios tienden a facilitar el fenómeno de la difusión y el acceso de los reactantes para que ocurra la reacción. La superficie aprovechable de contacto entre el catalizador y los reactantes es de alrededor de varios cientos de metros cuadrados por gramo de catalizador. El soporte usado más comúnmente es la alúmina ( $Al_2O_3$ ) u óxido de silicio ( $SiO_2$ ). (Stan, 2006).

En la alúmina de alta pureza se distribuyen los metales que generalmente son de Co – Mo (Cobalto – Molibdeno), Níquel – Molibdeno, o Co – Ni – Mo, están atrapados por capas de azufre. El cobalto es muy activo por las moléculas de S de los hidrocarburos por lo que éste se pega más al cobalto y se despega del resto de la molécula.

Stan (2006) plantea que el catalizador se considera activo cuando tiene presente moléculas de azufre y si el metal está en la forma de sulfuro este catalizador en contacto con el aire combustiona. Es por eso, que cuando el catalizador es nuevo y está en forma oxidada requiere un proceso inicial de añadirle azufre. Para ello, se somete a un proceso de contacto con compuestos de azufre para lograr activarlo.

Los pasos que ocurren cuando el catalizador está activado y reacciona con los reactantes son los siguientes:

- En la zona de actividad donde está el metal ocurre la adsorción de la molécula de hidrocarburo.

- En dependencia de la selectividad del catalizador ocurre la reacción química, esta etapa es muy rápida pues la selectividad del sitio activo la propicia más, que la adsorción propiamente dicha.
- Los productos formados por la reacción química desde los poros del catalizador son liberados y migran a través de los poros hacia la fase líquida o gaseosa, esta corresponde a la desorción.

### **1.6. Sección de reacciones de la unidad de hidrotratamiento de diesel.**

El principal objetivo de esta unidad es reducir los contenidos de azufre, nitrógeno y aromáticos en un orden que satisfagan las especificaciones de calidad que requiere el producto.

El hidrógeno requerido para que ocurran las reacciones proviene de una corriente de gas rico en hidrógeno que se alimenta y repone. Tanto el hidrógeno como el diesel constituyen el inyecta a los reactores.

Del efluente de los reactores, la fase líquida pasa a la sección de fraccionamiento para separar el diesel desulfurizado de la nafta craqueada y la fase gaseosa se envía a la sección de tratamiento de amina donde se separa el H<sub>2</sub>S y el gas rico en hidrógeno se recicla a la sección de reacción.

#### **1.6.1. Consideraciones generales concernientes a las reacciones de hidrotratamiento.**

Las reacciones de hidrotratamiento son exotérmicas, o sea producen calor, por lo que el medio donde ocurren incrementa su temperatura. Además ocurren con decrecimiento del número de moléculas y como consecuencia de esto, estas reacciones en fase gaseosa producen un decrecimiento de la presión; consumen hidrógeno y produce H<sub>2</sub>S. (Stan, 2006)

#### **1.6.2. Reacciones químicas deseables en el HDT de diesel**

Reacción de desulfurización

En el corte de diesel la presencia de azufre viene dada en la forma de mercaptanos, disulfuros y compuestos tiofénicos.

Las reacciones de desulfurización son reacciones químicas entre los compuestos de azufre y el hidrógeno. Ellos producen H<sub>2</sub>S que se separa en la sección de fraccionamiento. (Stan, 2006)

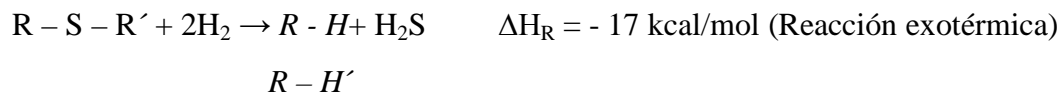
En las siguientes fórmulas químicas la letra R y R' corresponden a cadenas de hidrocarburos solamente:

*Catalizador*



(mercaptano)      (Hidrocarburo desulfurizado)

*Catalizador R - H*



### 1.6.3. Condiciones de operación

Como en la mayor parte de los procesos catalíticos de hidrogenación, las variables que afectan al grado de desulfuración obtenible son: Alimentación, tipo de catalizador, temperatura de reacción, velocidad espacial, presión de reacción y relación hidrógeno / hidrocarburo. (Belle, 2007)

- Alimentación:

Puede ser variada, desde una nafta hasta un destilado de vacío de destilación directa o productos procedentes de conversión. Cuanto más pesada sea la molécula hidrocarbonada en la que esté presente el átomo de azufre más severas serán las condiciones de operación necesarias para conseguir un mismo nivel de azufre en el producto final, las moléculas más pesadas se encuentran también en los intervalos de destilación más pesados. (Belle, 2007)

- Temperatura de reacción (*Wabt, Weight, Average, Bed temperature*):

Depende de la alimentación y el grado de desulfuración deseado, el rango está entre los 300 °C para kerosenos hasta 370/380 °C para fracciones más pesadas y con catalizador en final de ciclo. A medida que el catalizador se desactiva por deposición de coque y metales es necesario aumentar la

temperatura de reacción para obtener el mismo grado de desulfuración. Los catalizadores son regenerables, operación que normalmente se realiza “*in situ*”, y permiten varios ciclos de regeneración.

- Velocidad espacial (VVH):

Es una medida del tiempo de contacto de la alimentación con el catalizador, la desulfuración se favorece a velocidades bajas lo que implica grandes volúmenes de catalizador, se suele trabajar entre valores de  $0,5 \text{ h}^{-1}$  para niveles de azufre en destilados medios inferiores a 500 ppm hasta  $2 \text{ h}^{-1}$  para fracciones ligeras como naftas y kerosenos y niveles de azufre en producto superiores al 0,2 %. (Lluch, 2008)

- Presión de operación:

Se mide en términos de presión parcial de hidrógeno ( $\text{PH}_2$ ), tiene también un efecto positivo sobre el grado de desulfuración. Hay tres grupos de procesos:

- Los que trabajan a baja presión, hasta  $20 \text{ kgf/cm}^2$  de presión parcial de hidrógeno: hidrodesulfuración de naftas.
- Los que trabajan a media presión, hasta  $50 \text{ kgf/cm}^2$  para desulfuración de kerosenos o destilados medios de destilación directa y de bajo contenido en azufre.
- Los que trabajan alta presión, hasta  $80 \text{ kgf/cm}^2$  para cargas de conversión puras o en mezcla con *straightrun*, alto contenido en azufre y aromáticos y para obtener niveles de azufre de hasta 10 ppm en producto.

- Relación hidrógeno/hidrocarburo:

Debe mantenerse en un valor suficiente para garantizar en cada momento la presión de hidrógeno necesaria para la reacción y además para prevenir la formación de coque y en consecuencia la desactivación rápida del catalizador. Los valores varían entre 200 l/l hasta los 500 l/l en los sistemas de alta presión. (Lluch, 2008)

Una vez fijadas las variables independientes se determinan:

- Rendimientos

- Calidad
- Estabilidad del catalizador

### 1.6.4. Rendimientos y propiedades de los productos

Los productos obtenidos en una HDS, son *fuel gas*, *wild nafta* y producto desulfurado y para ello es necesario el consumo de hidrógeno.

El consumo de hidrógeno corresponde a varios factores:

1. El consumo químico, en primer lugar el correspondiente a las reacciones de desulfuración y que es fácilmente calculable en función del azufre de la alimentación y el azufre en el producto desulfurado. Después hay otros consumos correspondientes a las reacciones de desnitrificación, muy reducido dado el bajo contenido en nitrógeno de las fracciones petrolíferas, el correspondiente a las reacciones de hidrodesaromatización, que dependerá del tipo y contenido de aromáticos en la alimentación y de la severidad de la reacción y también como consumo químico el consumido en las reacciones de *cracking* y posterior hidrogenación de los productos de *cracking* primario. Al igual que en el caso de la hidrodesaromatización, el consumido en el *cracking* dependerá principalmente de las condiciones de operación.
2. Consumo físico, correspondiente a la disolución de hidrógeno en el propio producto final.

La producción de *fuelgas*, es una consecuencia de las reacciones de *cracking*, especialmente de las cadenas alifáticas sustituidas en núcleos bencénicos, y que dependen de las condiciones de operación y ciclo del catalizador, cuanto más desactivado está el catalizador, mayor temperatura de reacción es necesaria y por lo tanto se incrementa el *cracking*. Además en la producción de *fuel gas* aparecerá el que forma parte de la corriente de hidrógeno, que será de diferente pureza según su origen.

En el *fuel gas* ácido estará el  $H_2S$  que se produce en las reacciones de desulfuración y cuyo contenido será función del azufre de la alimentación. Este *fuel gas* debe ser endulzado posteriormente en una unidad de aminas. (Lluch, 2008)

### 1.7. Simulación de proceso

Para la simulación hoy en día se emplean varios tipos de programas comerciales, entre los más demandados y de mayor reconocimiento por su rigurosa base de datos y gran capacidad de predicción se encuentran: PRO II, ASPEN Plus, ASPEN PIMS, HYSYS y PETRO-SIM. Estos son simuladores modulares con base termodinámica. (Torres y Castro, 2002)

• **PRO/II:** Es el programa de insignia de *SimSci-Esscor's Process Engineering Suite (PES)*. Este simulador realiza balances rigurosos de masa y energía para una amplia gama de procesos en estado estable. PRO/II combina los recursos de los datos de una biblioteca química y métodos de predicción de propiedad termodinámicos con las técnicas de funcionamientos de unidad más avanzada y flexible. El beneficio de los ingenieros con los medios computacionales es la realización de balances masa y energía que se necesitan para modelar la mayoría de los procesos químicos en estado estacionario como son: los procesos del petróleo, del gas natural, de sólidos procesados y las industrias de polímeros. (PRO/II, 2007)

Este programa contiene un método para modelar la remoción de  $H_2S$  y  $CO_2$  del gas natural usando alcanolaminas. Provee datos de aminas primarias (MEA), secundarias (DEA, DIPA, DGA) y terciarias (MDEA). En solución acuosa el  $H_2S$  y el  $CO_2$  reaccionan con las alcanolaminas a través de un mecanismo de buffer de ácido-base. (Kent, R. L. & Eisenberg, B., 1976)

• **AspenPlus:** El sistema avanzado para ingeniería de procesos *Advanced System for Process Engineering (ASPEN)* es, en el mercado, el líder en herramientas de modelación de proceso, de diseño conceptual, optimización y monitoreo del desempeño, para la industria química, polímeros, especialidades químicas, metales y minerales. Se desarrolla en la década de 1970 por investigadores del *Massachusetts Institute of Technology (MIT)* y se comercializa desde 1980 por una compañía denominada *AspenTech*. *Aspen Plus* es un simulador estacionario, secuencial modular (en las últimas versiones permite la estrategia orientada a ecuaciones). Actualmente es posible que sea el más extendido en la industria. Se ha utilizado para modelar procesos en industrias: química y petroquímica, refinado de petróleo, procesamientos de gas y aceites, generación de energía, metales y minerales, industrias del papel y la pulpa y otros. *Aspen Plus* tiene la base de datos más amplia entre los simuladores de procesos comerciales, e incluye comportamiento de iones y de electrolitos. Además modela y simula cualquier tipo de proceso para el cual hay un flujo continuo de materiales y

energía de una unidad de proceso a otra. Posee herramientas para cálculos de costos y optimizaciones del proceso, generación de resultados en forma gráfica y en tablas. (Aspen Technology, Inc., 2015)

- **Hysys:** *Hysys* es un programa interactivo enfocado a la ingeniería de procesos y la simulación, que se puede utilizar para solucionar toda clase de problemas relacionados con procesos químicos. Este simulador cuenta con una interfaz muy amigable para el usuario, además de permitir el empleo de operadores lógicos y herramientas que facilitan la simulación de diversos procesos. Fue adquirido por *AspenTech* en el 2004 por lo que se desarrolla en la actualidad por *Aspen Technology*. Es un simulador bidireccional, ya que el flujo de información va en dos direcciones (hacia delante y hacia atrás). De esta forma, puede calcular las condiciones de una corriente de entrada a una operación a partir de las correspondientes a la corriente de salida sin necesidad de cálculos iterativos. Posee un entorno de simulación modular tanto para estado estacionario como para régimen dinámico. Es un *software* que permite la simulación de plantas petroquímicas y afines. (Henao, C. & Vélez, J., 2002; Benz, 2001)

- **PETRO-SIM:** El simulador de procesos, PETRO-SIM 2.0 es una herramienta de trabajo en la que se obtiene una modelación ideal de un proceso productivo. Esta herramienta se utiliza para supervisar los rendimientos de un proceso productivo de petróleo o gas, para comparar el diseño de una planta de proceso con el comportamiento que debe llevar. Se utiliza para conocer las propiedades que debe tener las entradas y salida al proceso productivo, es empleado además en las industrias de separación de aire. (PetroSim, 2005)

Este programa carece de complicaciones, al ser amigable y manipulable para el usuario, cuenta con una base completa para los procesos de refinación, petróleo y gas, el entorno de simulación modular estacionario y dinámico.

Para el caso de estudio este programa establece el estado de equilibrio gas líquido a través de la Ley de Henry. Para propósitos generales los modelos de la ecuación de estado de *SRK* y *Peng-Robinson (PR)* son los más usados. El *PR* es recomendado para sistemas con hidrocarburos, agua, aire y gases de combustión, componentes típicos en una planta de fuerza.

Debe señalarse que algunos de estos *software* no se encuentran disponibles en Cuba, debido al alto precio de los mismos en el mercado, sin embargo, por sus características estos pudieran ser utilizados para realizar estudios de simulación en procesos. Además en la propia refinería de Cienfuegos se



realizó una modelación matemática de la Torre T-100 usando el PETRO-SIM 2.0, para las condiciones de diseño por (Heredia, 2008: García, M.A, 2007).

## CONCLUSIONES PARCIALES

1. La calidad del petróleo crudo influye en la calidad de los productos a obtener.
2. Los procesos de hidrotratamiento contribuyen a proteger el medio ambiente.
3. Con el esquema existente que tiene la refinería de petróleo Camilo Cienfuegos aproximadamente el 50 % corresponde a producto pesado.
4. Según el proceso de hidrotratamiento que se desee realizar es el catalizador que se emplea en el proceso.
5. El *software* PetroSim es una herramienta de trabajo factible para la industria del petróleo. El PetroSim es el *software* escogido para realizar la simulación por ser un programa que se encuentra dentro del *software* autorizado a utilizar por la empresa.

## **CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN**

### **2.1. Descripción del proceso de hidrofinación de diesel de la refinería “Camilo Cienfuegos”**

En la sección de hidrotratamiento de diesel se trata la fracción 180-360 °C que se obtiene de la sección 100, primeramente va a tanque intermedio para ser procesada en el HDS. El inyecto a la planta se mezcla con gas recirculante rico en hidrógeno. La mezcla de materia prima con gas recirculante se calienta en los intercambiadores de calor 1,2,3-E-01-301 hasta una temperatura de 300-350 °C, posteriormente la mezcla pasa a calentarse en el horno F-01-301 a una temperatura de 360-400 °C antes de entrar al reactor R-01-301.

En el reactor tendrá lugar una hidrogenación de los compuestos sulfurosos contenidos en la materia prima con formación del ácido sulfhídrico, así como un *hidrocracking* parcial con formación del gas hidrocarbónico y fracciones livianas de nafta.

La mezcla de productos con gas al salir del reactor R-01-301 entrega su calor en los intercambiadores de calor 1,2,3 E-01-301, luego se enfría en el enfriador por aire 1,2 A-01-301 y en el enfriador por agua E-01-303 hasta la temperatura de 45 °C. Seguidamente pasa al separador de alta presión B-01-301, donde se separan el hidrogenado inestable y el gas circulante rico en hidrógeno. A través del separador B-01-301 se descarga también el agua de lavado de los enfriadores por aire 1,2 A-01-301, que se lavan con agua químicamente depurada, con lo que se previene la deposición de sales amoniacales en los tubos.

El gas circulante impuro rico en hidrógeno se envía del separador B-01-301 a la torre de absorción T-01-302 para limpiarlo de H<sub>2</sub>S con una solución de metil- dietanolamina (MDEA) al 40 % alimentada a la parte superior de la torre de absorción con ayuda de la bomba P-01-304 (P-01-304). El gas circulante purificado se envía a través del separador B-01-303 para el compresor C-01-301 (C-01-301R) y luego se mezcla con la materia prima.

Para mantener la concentración de hidrógeno en el gas recirculante a un nivel del 65 % volumétrico, como mínimo, el gas fresco rico en hidrógeno se alimenta continuamente de la sección 200. El hidrogenado inestable pasa del separador de alta presión B-01-301 al separador de baja presión B-

01-302, donde al bajar la presión hasta  $8 \text{ kgf/cm}^2$  se desprende una parte del gas disuelto (gas recirculante).

El gas recirculante se envía del separador B-01-302 a la torre de absorción T-01-303 para la depuración de  $\text{H}_2\text{S}$  con una solución de MDEA al 40 %. La solución de amina se suministra al absolvedor T-01-303 por la bomba P-01-305 (P-01-305R), desde el tambor D-01-302, el gas purificado pasa a la red de gas combustible.

El hidrogenado inestable del separador de baja presión B-01-302 ( $8 \text{ kgf/cm}^2$ ), se envía a los intercambiadores 1,2,3,4 E-01-302, en los cuales se calienta hasta  $220\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$  a través del combustible estable y luego se suministra a la torre de estabilización T-01-301, donde de él se separan el gas recirculante y la nafta.

La fracción estable hidrotratada  $180\text{-}360 \text{ }^\circ\text{C}$  de la parte inferior de la torre de estabilización con ayuda de la bomba P-01-302 (P-01-302R), va al horno F-01-302, donde se calienta hasta una temperatura de  $330\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$  y se retorna a la torre para mantener el régimen de temperatura. El exceso del diesel estable se evacúa de la instalación a través de los intercambiadores de calor 1,2,3,4 E-01-302 y del enfriador de aire A-01-302 con la temperatura de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  en la salida y se almacena en tanques.

Los vapores de gasolina y el gas hidrocarbónico se sacan de la parte superior de la torre de estabilización T-01-301 y se envían al condensador – enfriador por aire 1,2 A-01-303, donde condensan y se enfrían hasta  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Después siguen enfriándose en el enfriador de agua E-01-305 hasta  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Para evitar la corrosión con  $\text{H}_2\text{S}$  una solución de inhibidor de corrosión al 2 % se alimenta a la entrada del enfriador por aire 1,2 A-01-301 con ayuda de la bomba dosificadora P-01-310 desde el tanque D-01-304.

Los productos del enfriador por agua E-01-305 pasan al separador B-01-305, donde se separa el gas recirculante, el agua y la nafta. Parte de la nafta se toma del separador por la bomba P-01-303, P-01-303R, y se suministra como reflujo a la parte superior de la torre T-01-301. El gas recirculante se envía a la torre de absorción T-01-304 para separar  $\text{H}_2\text{S}$  con una solución MDEA al 40 % alimentada

a la parte superior de la torre de absorción con ayuda de la bomba P-01-305 (P-01-305R) desde el D-01-302. A la torre T-01-304 se suministra también el gas recirculante desde el separador B-01-306.

Para suprimir la corrosión por hidrógeno sulfurado en la torre T-01-301 se alimenta la solución de inhibidor de corrosión con las bombas P-308, P-309 desde el tanque D-01-304.

La nafta, en exceso, del separador B-01-305 conjuntamente con la que se separa en el tambor B-01-03 van a la descarga de la bomba P-01-303 y se envían a tanques intermedios o a la Sección 200, en dependencia de sus características.

El ácido sulfhídrico acuoso del separador B-01-305 con ayuda de la bomba P-01-307 se envía a la línea de sulfurosos alcalinos.

Las reacciones químicas tienen lugar en la sección de reacción. El efluente de esta sección pasa a la sección de separación.

En la Figura # 2.1 se muestra un esquema de la planta de hidrofinación de diesel de la refinería “Camilo Cienfuegos”.

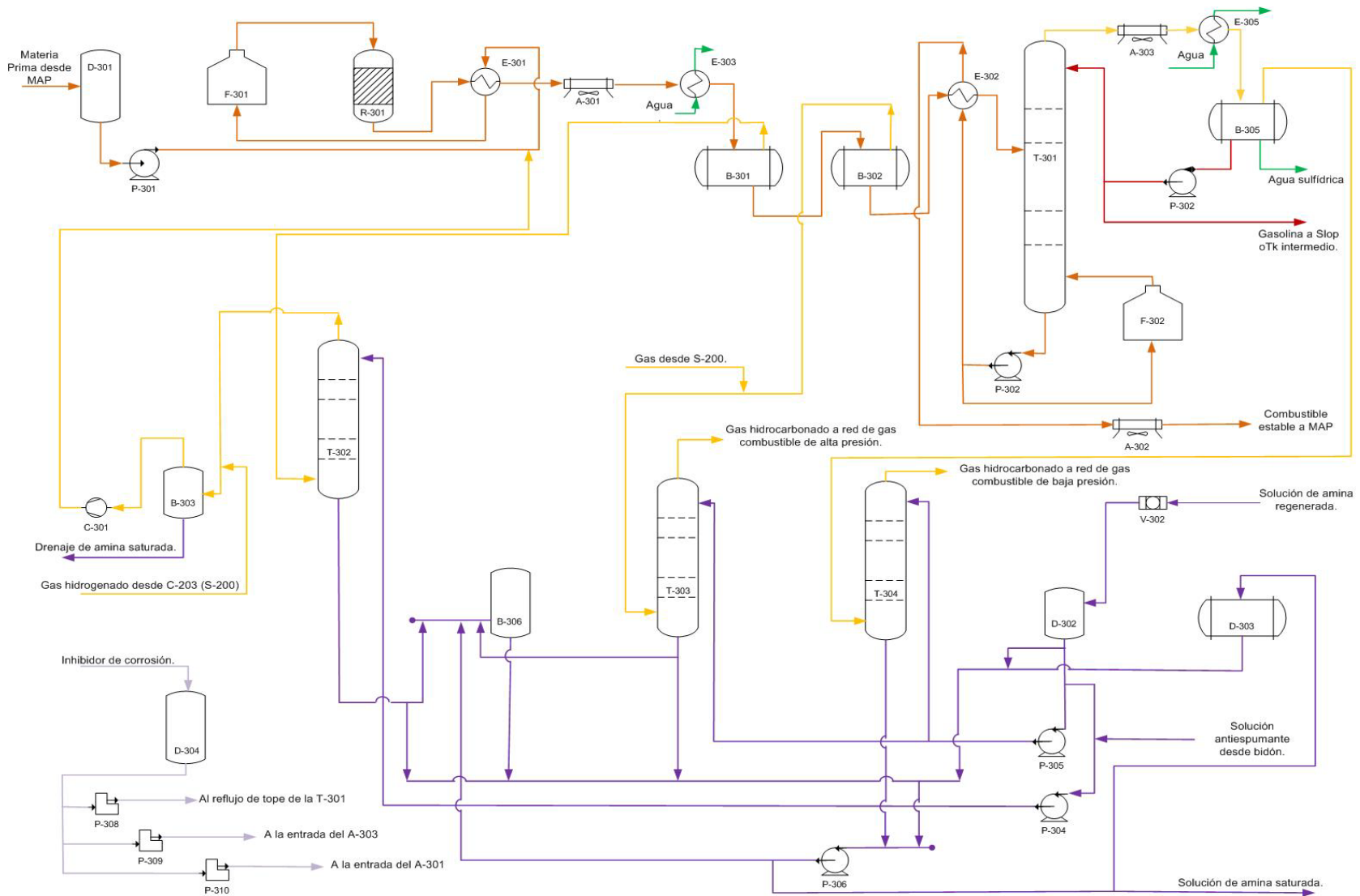


Figura # 2.1. : Esquema tecnológico de la planta de hidrofinación de diesel de la refinería “Camilo Cienfuegos”.

### 2.2. Emisiones de NOx y SOx

En la refinería de petróleo se realiza un muestreo periódicamente para chequear las emisiones de sulfuro de hidrógeno al medio ambiente, el muestreo se hace en diferentes puntos, los cuales se seleccionan por la empresa. El muestreo se realiza semestralmente y la información se guarda por un período de cinco años en la Gerencia de Seguridad e Higiene Ambiental de la empresa. La muestra que se selecciona corresponde al primer semestre del año 2014.

#### Puntos seleccionados por la refinería:

1. Entrada de alimentación de gas a la sección 300.
2. Hornos, reactores, intercambiadores, carga al reactor, salida del reactor (sección 600) que tributa a destilación atmosférica (sección 100).
3. Caldera F-101-2.
4. Salida del tambor 196 del *flare*

Para determinar la calidad del aire en las zonas de trabajo se realizan mediciones en 10 puntos seleccionados:

- Entrada al antiguo comedor de la refinería, calle 2 y T-64.
- Chimenea central (Combinada 700).
- Comedor central de la refinería.
- Almacén de productos químicos y *flare* entre calle 2 y calle 13
- Frente a la piscina 124/1 esquina calle 4 y 15.
- Llenado de cilindro de GLP T-166.
- Planta de tratamiento de residuales frente a la piscina 121/32 calle 16.
- Cargadero de paila. Esquina título -121-1y título-122.

- Esquina entre taller central, caldera y título 36.
- Estación de monitoreo.

La modelación de la dispersión del contaminante SO<sub>2</sub> emitido por la chimenea central de la refinería se ejecuta utilizando la corrida del programa SCREEN View versión 2.5.0 (SCREEN3).

Con el análisis de las emisiones se pueden:

1. Conocer los niveles en los que se encuentran los gases de combustión: Partículas suspendidas totales (PST), hidrocarburos totales (HC) y metales pesados que emiten los conductos de la planta de combinada de la sección 600 que tributa a la sección 100 de dicha instalación y la caldera F-101-3.
2. Determinar el contenido de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) del tambor 196 del *flare* y a la entrada de alimentación del gas.
3. Conocer la calidad del aire en la zona de trabajo (referente a los puntos antes mencionados).
4. Conocer el impacto que puede originar la chimenea central a las zonas aledañas a la instalación.

### **2.3. Influencia de las partículas sólidas (PM<sub>10</sub>) en las vías respiratorias.**

Está demostrado por investigaciones que el diesel contiene la partícula conocida como PM<sub>10</sub>, que afecta directamente las vías respiratorias y genera enfermedades que pueden comprometer la vida, especialmente entre la población infantil de edades entre 1 y 4 años, así como a los ancianos y si a ello se suman las características geográficas del país, se tiene justa medida de las causas que han incrementado las enfermedades respiratorias agudas (ERA). (Cludio, 2011)

En la refinería se realiza un monitoreo de calidad del aire para determinar si en los puntos seleccionados se encuentran presente las partículas de PM<sub>10</sub>.

El monitoreo fue continuo durante 24 horas en la estación 2 (Laboratorio) para gases y PM<sub>10</sub> y en la estación 3 (cargadero de pailas) para PM<sub>10</sub>. En el resto de los puntos se realiza un monitoreo de 3 a 4



horas. Se evalúan los resultados y se toma como referencia las concentraciones máximas admisibles (CMA) para ese período establecidas en la NC: 19-01-63. 1991

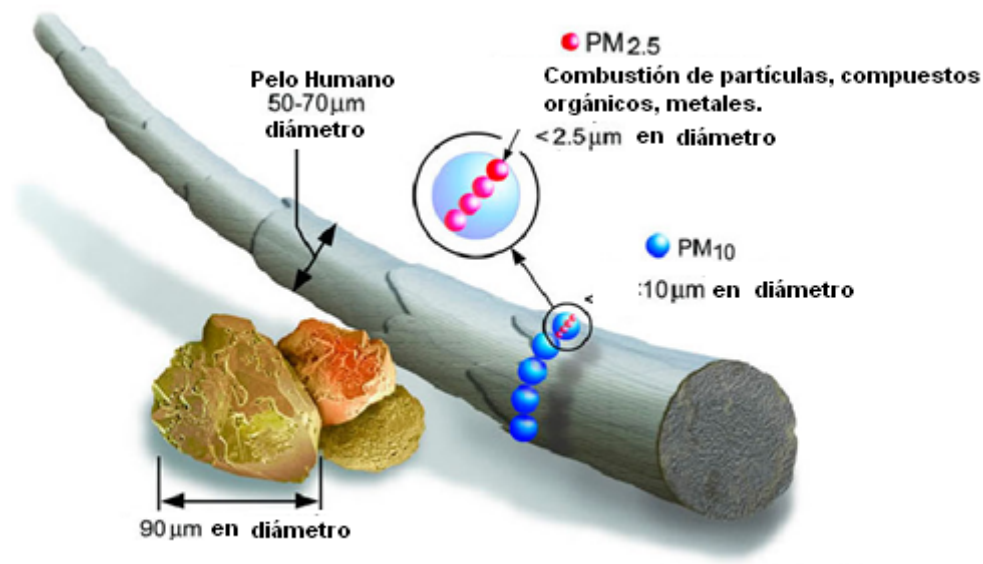
### Determinación de PM<sub>10</sub>

Para determinar partículas en suspensión menores de 10 µm de diámetro aerodinámico se utiliza el método gravimétrico de bajo volumen (4 LPM) con previa separación inercial. Se emplea un impactador tipo *Harvard*. (Norma UNE-EN 12341. 1999).

### **Límites de detección de los métodos analíticos:**

$$PM_{10} = 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

El monitoreo se realiza mediante métodos manuales activos, según los criterios establecidos en la norma cubana **NC 111: 2001**: Calidad del aire. Reglas para la vigilancia de la calidad del aire en asentamientos humanos, mediante el empleo de técnicas analíticas reconocidas por el Sistema de Monitoreo Global (GEMS/AIR, siglas en inglés) del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), en correspondencia con las normas cubanas referidas.



**Figura # 2.2. : Partículas de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en el cabello humano.**

En la Tabla # 2.1 se muestran las concentraciones máximas admisibles (CMA) vigentes en Cuba para promedios diarios de los contaminantes objeto de estudio, según la NC 39-1999: Atmósfera: Requisitos higiénico-sanitarios.

**Tabla # 2.1: Concentraciones máximas admisibles (CMA) en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

Contaminantes evaluados	CMA	
	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
Dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ )	50	500
Dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ )	40	85
Sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ )	8,0	8,0
Partículas en suspensión totales PST (polvos)	100	
$\text{PM}_{10}$ (asumiendo $\text{PM}_{10} \approx 50\% \text{ PST}$ )	50	

### 2.4. Simulación de proceso

La simulación de sistemas es el proceso a través del cual se determinan las características del comportamiento de un sistema bajo diferentes condiciones de operación. Para ello se presupone el conocimiento de las características de cada componente del sistema y de las propiedades de las sustancias. (Martínez, 2000; Luyben, 1992)

En el ambiente de simulación hay que tener en cuenta varios pasos a realizar como son:

- Descripción del caso de estudio.
- Metodología para la obtención del modelo de simulación.
- Validación del modelo de simulación.

El PETRO-SIM permite la construcción en un ambiente amigable de modelos termodinámicos a partir de los cuales se analiza y optimiza el proceso en estudio.

La refinería “Camilo Cienfuegos” cuenta con el simulador de procesos PETRO-SIM en su versión 2.0, adquirido de la compañía KBC *Advanced Technologies*. Desde su adquisición este programa ha sido utilizado con diversos fines, por ejemplo: Simulación y evaluación de la propuesta de la unidad

de topeo de crudo cubano propuesta por la KBC y determinación de propiedades termodinámicas de mezclas de hidrocarburos, sistema de agua de enfriamiento de la refinería “Ñico Lopez”, Simulación del proceso de destilación atmosférica, fraccionamiento de gases de la Refinería “Camilo Cienfuegos”, Simulación del proceso de destilación atmosférica y vacío de la Refinería “Hermanos Díaz”, entre otros.

En este trabajo se simula el proceso de hidrofinación de diesel que tiene lugar en la sección 300 de la Refinería “Camilo Cienfuegos”. Se evalúa la fracción 180-360 °C proveniente de la unidad de destilación atmosférica de la refinería, obtenida de la simulación realizada de dicha planta en un trabajo de grado (Hernández, 2008). La fracción 180-360 °C constituye parte del inyectado de entrada a la unidad de HDS.

### 2.4.1. Bases para la simulación

La base fundamental en la simulación la constituye el diagrama del proceso, el cual se muestra en el Figura # 2.1. : Esquema tecnológico de la planta de hidrofinación de diesel de la refinería “Camilo Cienfuegos”. (Torres y. C. A., 2002)

Por otro lado los parámetros de diseño de los equipos y los parámetros operacionales del proceso constituyen el complemento en la conformación del modelo.

Para realizar este trabajo se aplica la estrategia general para la simulación digital, la que se divide en varios pasos:

Paso N<sup>o</sup> 1: Construir el diagrama de flujo de información (DFI).

El primer paso para efectuar la simulación con la ayuda de un simulador de proceso es la elaboración de un diagrama de flujo de información, que no es más que un diagrama donde los flujos de masa o energía del proceso son equivalentes a flujos de información (valores numéricos de las variables de las corrientes y parámetros necesarios), y los equipos del proceso equivalentes a modificaciones de la información que fluye entre ellos.

#### Módulos que se utilizan en el DFI:

P: Bombas

V: Válvulas

T: Torre

E: Enfriador por agua

B: Tambor

F: Hornos

A: Enfriador por aire

M: Mezclador

R: Reactor

EC: Intercambiador de calor

RI: Reciclo

B: Separador *Flash* instantáneo



Paso N° 2: Determinar el orden de cálculo de los módulos en el DFI.

Para determinar el orden en que deben ser calculados los diferentes módulos del sistema, con enfoque secuencial, se utiliza el método de Steward.

En este paso se selecciona el módulo por el cual se comenzará la simulación. Se debe empezar por la unidad que tenga las corrientes de entradas definidas y que permita el cálculo de los restantes módulos de forma consecutiva.

La secuencia de cálculo para los módulos se determina con facilidad a partir del análisis del orden de precedencia dado que el flujo de información siempre avanza en una dirección.

El orden de cálculo depende de la presencia o no de corrientes de recirculación en el DFI porque desde el punto de vista computacional, la presencia de corrientes de recirculación es uno de los impedimentos para la resolución secuencial de un problema de simulación.

El proceso que se estudia presenta corrientes de recirculación por lo que se deben determinar cuántas y cuáles serán las corrientes necesarias a asumir ya que, en estos casos, no es posible realizar la simulación directamente porque esas corrientes serán a su vez salidas y entradas de un mismo módulo.

### ***1°. Confección del diagrama o árbol de Steward para identificar los ciclos que aparecen en el DFI.***

Se comienza por una operación cualquiera del DFI, preferentemente de las últimas o de las que forman parte de algún ciclo. La siguiente operación que se coloca es la que envía información a través de corrientes a la anterior y proviene de algún otro módulo. Las ramas del árbol se extienden hasta que se repita una operación, correspondiendo con un ciclo del DFI.

En la Figura # 2.4 aparece la representación del árbol de Steward para el proceso de hidrotreatmento de diesel.

Se identifican dos corrientes de cortes.

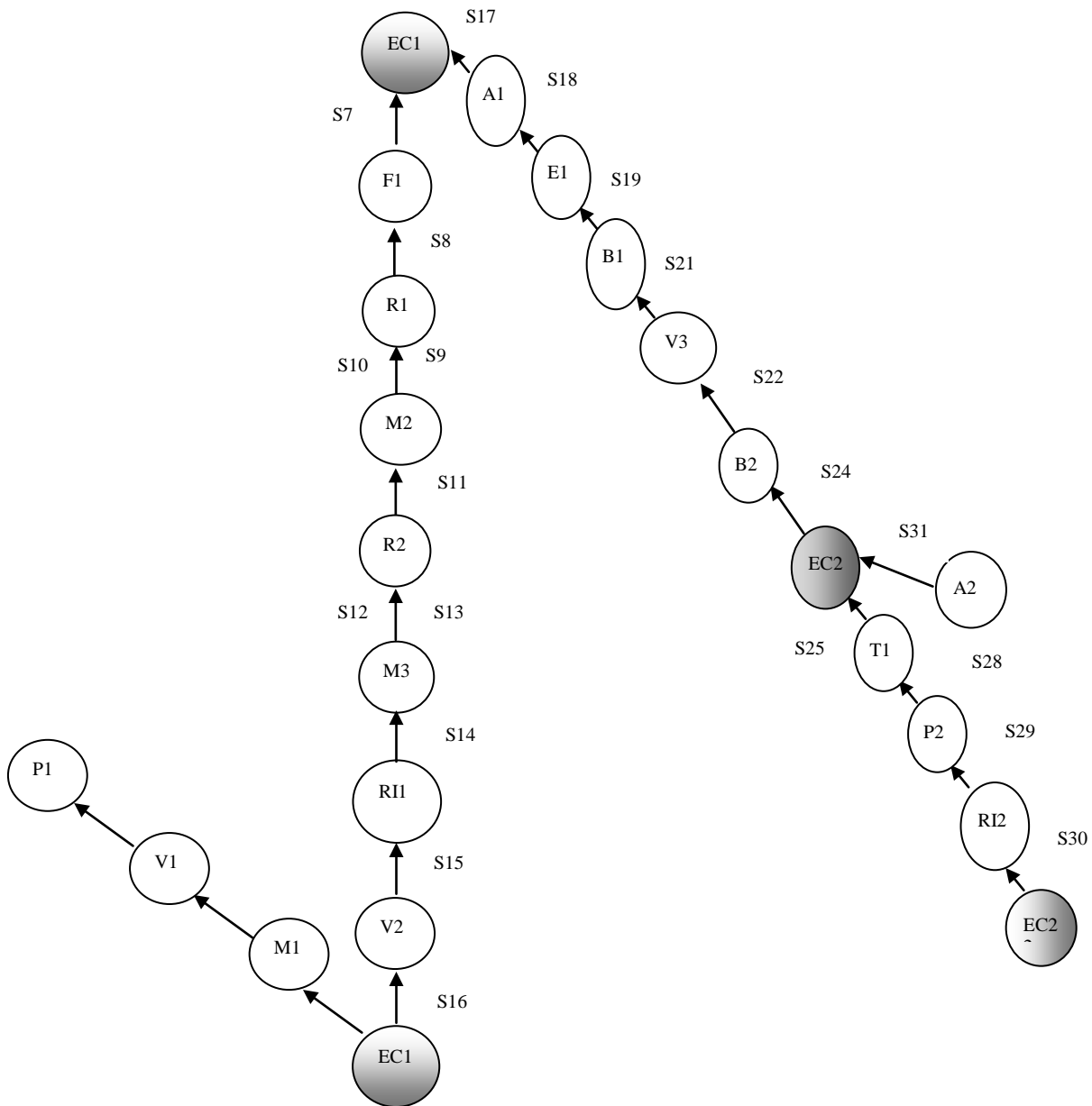


Figura # 2.4. : Árbol de Steward

Ciclo A: EC1-F1-R1-M2-R2-M3-V2-RI1-EC1

Ciclo B: EC2-T1-P2-RI2-EC2





### **3°. Partiendo de las corrientes de corte se indica el orden de cálculo de cada módulo en el DFI.**

Como se analiza en la etapa anterior, la corriente S14 es la corriente de corte del ciclo A y la corriente S30 es la corriente de corte del ciclo B, por lo que se comienza por:

P1-V1-M1 Asumir  $S_{14}$ -EC1-F1-R1-M2-R2-M3-V2-RI1 (Convergencia  $S_{14}$ )-A1-E1-B1-V3-B2-EC2-T1-P2-RI2 (Convergencia  $S_{27}$ ) – A2

Paso N° 3: Definir las corrientes de entrada y asumir las corrientes de corte.

El inyectado a la planta de hidrofinación de diesel se divide en tres corrientes de entradas, S1 (Fracción 180- 360 °C, diesel), S2 (gas H<sub>2</sub> e hidrocarburos ligeros) y S3 (nafta).

#### ***Elementos que definen el balance de masa.***

- Flujo de la corriente (másico, molar o volumétrico).
- Composición.
- Flujo por componente (másico, molar o volumétrico).

#### ***Elementos que definen el balance de energía.***

- Temperatura de la corriente.
- Presión de la corriente.
- Condición termodinámica de saturación.

El inyectado (corrientes S1, S2 y S3) a la unidad de hidrofinación de diesel lo constituyen: 0,52 % m/m de nafta, 13,58 % m/m de gases, H<sub>2</sub> y 85,90 % m/m de fracción 180-360 °C proveniente de la sección 100. Anexo # 1.

En las Tablas # 2.3 – 2.6 se reportan los parámetros necesarios para definir las corrientes de entrada y las de corte.

**Tabla # 2.3: Flujo másico del inyector a la Sección 300.**

Flujo másico	S1	S2	S3
H <sub>2</sub>		2278	
CH <sub>4</sub>		5359	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		3067	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		1380	
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		455	
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		299	
H <sub>2</sub> S			
S	321		
Nafta		496	506
Frac. 180-360 °C	82329		
Total (kg/h)	83750	13244	506

**Tabla # 2.4: Parámetros operacionales del inyector**

Variables	S1	S2	S3
T (°C)	60	74	74
P (kgf/cm <sup>2</sup> )	5	47	47

**Tabla # 2.5: Parámetros operacionales de las corrientes de cortes S14 y S30.**

Variables	S14	S30
T (°C)	407	340
P (kg/cm <sup>2</sup> )	38	13,7
F (kg/h)	96769	81532

Tabla # 2.6: Flujo másico de las corrientes S14 y S30.

Flujo másico	S14	S30
H <sub>2</sub>	1943	
CH <sub>4</sub>	5568	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3234	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1506	
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	539	
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	299	
H <sub>2</sub> S	796	
S	171	171
Nafta	1342	
Frac. 180-360 °C	81371	81361
Total (kg/h)	96769	81532

Paso N° 4: Definir los módulos matemáticos.

En este paso queda definida la operación unitaria que realiza cada módulo del DFI, para hacerla corresponder con un módulo apropiado del simulador.

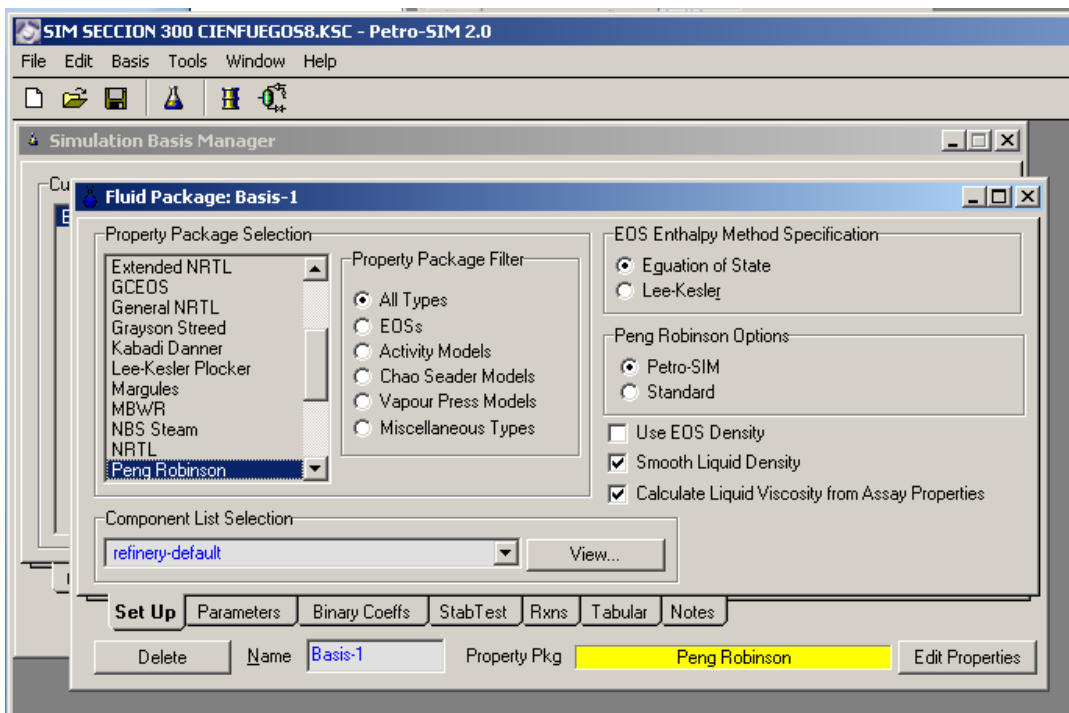
2.4.1.1. Implementación del diagrama de flujo de información en el software PetroSim

- Seleccionar el modelo termodinámico.

Para comenzar a trabajar con el simulador es necesario seleccionar el modelo termodinámico por el cual será calculado el paquete de propiedades de cada corriente. En general, las propiedades se calculan con Ecuaciones de Estados: Modelos EOS; Modelos de Coeficiente de Actividad: Modelos Gamma y Modelos Especiales: Correlaciones teóricas, empíricas o híbridas.

Se seleccionan primeramente las ecuaciones de estado de *Peng Robinson* como base para estimar las propiedades físicas de cada una de las corrientes del modelo. Este modelo termodinámico se recomienda generalmente en aplicaciones para la industria del petróleo, petroquímica y gas, las mejoras que *Hyprotech* le ha hecho a este modelo lo hacen preciso para una gran variedad de sistemas en un amplio rango de condiciones.

En PetroSim la selección del modelo termodinámico se realiza a través de la ventana *Fluid Packages* que predice las propiedades termodinámicas, físicas y de transporte para hidrocarburos, no hidrocarburos, fluidos petroquímicos y químicos. (Figura # 2.5)



**Figura # 2.5. : Selección del modelo termodinámico en PetroSim**

- Crea el Libro de propiedades y composición o *assay* del petróleo.

Para crear las propiedades de la fracción 180-360 °C (diesel), de la nafta y los gases se toma el *assay* Mesa 30-Merey 16 (Blend 28,1 °API). Estos resultados forman parte de la evaluación completa realizada en octubre del 2007 por PDVSA, Intevep.

Para entrar los datos del *assay* se siguen los siguientes pasos:

1. En la barra de herramienta del PetroSim se entra en *EnterBasisEnviroment*.
2. En la ventana *SimulationBasis Manager* se selecciona la pestaña *Oil Manager* y se da *Enter*.
3. Al entrar en la ventana *OilCharacterization* se pulsa *Create*.
4. Se entra en la ventana *RefineryAssaySourcey* se pulsa *Add* para agregar el corte que se quiere introducir, al entrar en la ventana *Plant data Group*, se pulsa *AppendCut* y se procede a incorporar las propiedades (*Setupproperties*) y se finaliza presionando *Synthesize*.

Los datos del *assay* tienen un rango de ebullición más amplio que el de los componentes hipotéticos simples, por lo que es necesario sintetizarlo para poder romper los cortes amplios en cortes más estrechos. (Figura # 2.6 - 2.8)

	Diesel	Diesel
Cut Name	Diesel	Diesel
Cut Type	Contiguous	Contiguous
Cut Status	Ready	Ready
Input/Calc	Input	Calculated
Percent volume yield [vol %]	100.000	100.000
API gravity	32.2000	32.2000
Sulphur content [wt %]	1.00000	1.00000
Distillation ASTM D86_1 vol % [C]	163.000	162.958
Distillation ASTM D86_5 vol % [C]	253.000	251.316
Distillation ASTM D86_10 vol % [C]	270.000	268.696
Distillation ASTM D86_20 vol % [C]	280.000	279.903
Distillation ASTM D86_50 vol % [C]	299.000	298.981
Distillation ASTM D86_70 vol % [C]	312.000	312.263
Distillation ASTM D86_90 vol % [C]	337.000	336.733
Distillation ASTM D86_95 vol % [C]	345.000	345.625
Distillation ASTM D86_99 vol % [C]	368.000	366.630

**Figura # 2.6. : Propiedades del diesel obtenidas en el assay Mesa 30- Merrey 16 (Blend 28,1<sup>0</sup>API)**

	Gases
Cut Name	Gases
Cut Type	Contiguous
Cut Status	Ready
Input/Calc	Input
Percent volume yield [vol %]	100.000
Component composition by mole_Hydrogen [mol %]	0.650000
Component composition by mole_Nitrogen [mol %]	0.000000
Component composition by mole_Carbon monoxide [mol %]	0.000000
Component composition by mole_Oxygen [mol %]	0.000000
Component composition by mole_Methane [mol %]	0.233200
Component composition by mole_Ethane [mol %]	7.19000e-002
Component composition by mole_Hydrogen Sulphide [mol %]	1.56000e-002
Component composition by mole_Propane [mol %]	2.28000e-002
Component composition by mole_Iso butane [mol %]	0.000000
Component composition by mole_N butane [mol %]	6.20000e-003
Component composition by mole_Iso pentane [mol %]	0.000000
Component composition by mole_N pentane [mol %]	3.00000e-003

**Figura # 2.7. : Propiedades de los gases reportadas en el assay Mesa 30- Merrey 16 (Blend 28,1<sup>0</sup>API)**

	Nafta	Nafta
Cut Name	Nafta	Nafta
Cut Type	Contiguous	Contiguous
Cut Status	Ready	Ready
Input/Calc	Input	Calculated
Percent volume yield [vol %]	100.000	100.000
Specific gravity	0.735600	0.735600
Distillation ASTM D86_10 vol % [C]	56.9000	56.8660
Distillation ASTM D86_20 vol % [C]	76.2000	76.0617
Distillation ASTM D86_30 vol % [C]	88.2000	87.1468
Distillation ASTM D86_40 vol % [C]	93.1000	93.5790
Distillation ASTM D86_50 vol % [C]	100.200	100.011
Distillation ASTM D86_60 vol % [C]	106.600	105.801
Distillation ASTM D86_70 vol % [C]	111.800	111.590
Distillation ASTM D86_80 vol % [C]	116.800	116.240
Distillation ASTM D86_90 vol % [C]	121.000	120.972
Distillation ASTM D86_100 vol % [C]	142.900	145.102

Figura # 2.8. : Propiedades de la nafta reportadas en el assay Mesa 30- Merrey 16 (Blend 28,1 °API)

- Crear el listado de componentes partiendo de la biblioteca incluida dentro del simulador.
- Los componentes que forman parte de la biblioteca del simulador se incorporan en la ventana de componentes (*Component List View*) del ambiente básico de simulación *SimulationBasis Manager*. (Figura # 2.9.)

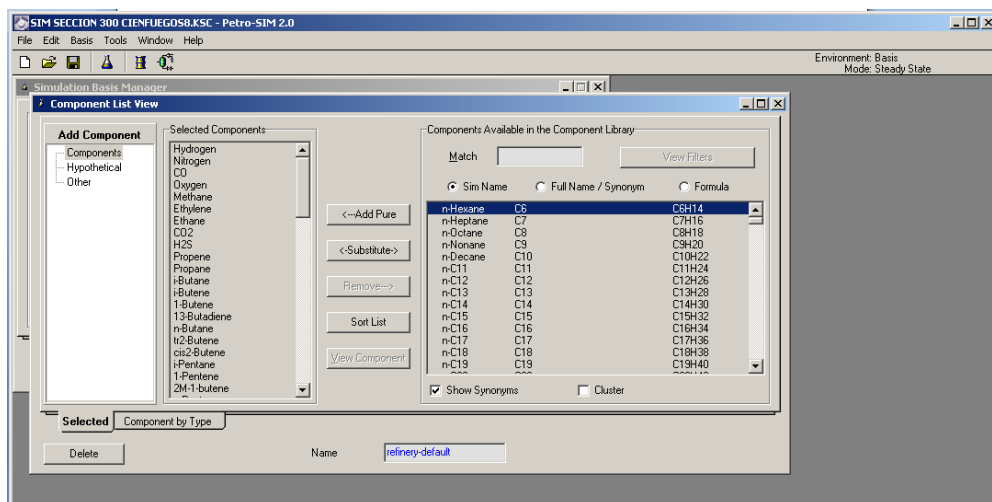


Figura # 2.9. : Selección de la lista de componentes desde la biblioteca del simulador.

Al incorporar los componentes hipotéticos creados con el *assay* a la lista de componentes de la base de datos del simulador se tiene constituido el listado de todos los componentes que participan en el proceso.

- Definir el paquete de reacciones químicas, Figura # 2.9.
1. En la ventana *ReactionPackag*, se adicionan las reacciones (*AddRxn*) y se elige que tipo de reacción es la que se tiene según la información de la que se disponga (*Conversion, equilibruim, heterogéneos catalytic, kinetic, simple rate*). Para el caso que se estudia se selecciona *Conversion*, por contar con la información solicitada.
  2. La información requerida en este tipo de reacciones es: Componentes (reactantes y productos), estequiometría de la reacción (con signo negativo los reactantes y con signo positivo los producto), reactivo limitante, fase de la reacción y el porcentaje de conversión.

Este paso se repite para todas las reacciones que se crean dentro de un *set* de reacción (*Reaction Set*)

### Reacciones primarias.

1.  $C_4H_4 + S \leftrightarrow C_4H_4S$
2.  $C_4H_8 + S \leftrightarrow C_4H_8S$
3.  $C_4H_{10} + S \leftrightarrow C_4H_{10}S$
4.  $C_6H_{14} + S \leftrightarrow C_6H_{14}S$

### Reacciones secundaria: Reacciones de desulfurización.

1.  $C_4H_4S + 4H_2 \leftrightarrow C_4H_{10} + H_2S$
2.  $C_4H_8S + 2H_2 \leftrightarrow C_4H_{10} + H_2S$
3.  $C_4H_{10}S + H_2 \leftrightarrow C_4H_{10} + H_2S$
4.  $C_6H_{14}S + H_2 \leftrightarrow C_6H_{14} + H_2S$

Para el caso que se analiza se crean dos *set* de reacciones: uno para las reacciones primarias y otro para las secundarias o de desulfurización. (Figura # 2.10)

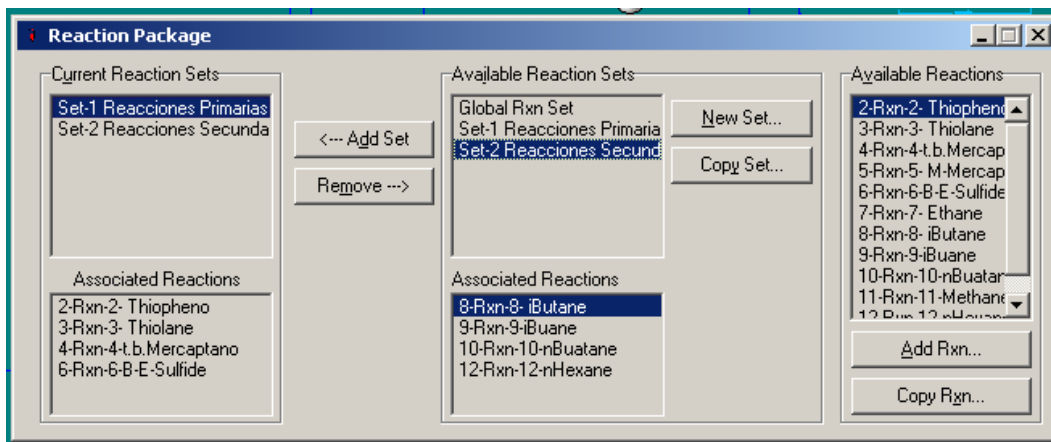


Figura # 2.10. : Paquete de reacción química.

### **Bombas.**

Las bombas P1 y P2 son simuladas con el módulo *pump* de la categoría *Rotating equipment*. Para ello se fijan las presiones a las descargas de las bombas teniendo en cuenta los requerimientos del proceso y su valor de diseño.

### **Mezclador.**

Los mezcladores se denotan con la letra M, se simulan empleando el módulo *Mix*, de la categoría *Piping equipment*, seguido de la inicial se pone el número que identifica el mezclador (M1, M2, M3) denotando la cantidad que hay en el proceso.

El mezclador M1 realiza el mezclado de las corrientes de inyector y los mezcladores M2 y M3 mezclan las corrientes de salida de los reactores.

El módulo realiza un balance completo de materia y energía en el punto mezcla. Si se tienen las propiedades de las corrientes de entrada (temperatura, presión, flujo y composición), las propiedades de la corriente de salida serán calculadas automáticamente. Este módulo no requiere parámetros para su simulación.

### **Válvulas**

Para las válvulas V1, V2 y V3 se utiliza el módulo de simulación *valve* de la categoría *Piping equipment*. El parámetro que se emplea para su simulación es la caída de presión a través de ellas.



### **Equipos de intercambio calórico** (*Heat transfer equipment*) . (Trambouze, 2000)

#### 1. Intercambiadores de calor:

En esta categoría se consideran los intercambiadores EC1 y EC2 que se simulan a partir del módulo *heat exchanger*. Las corrientes de entrada y salida al EC1 son:

Entradas: S6 (tubos) y S16 (coraza).

Salidas: S7 (tubos) y S17 (coraza).

Para el EC2 las corrientes de entradas y salidas son:

Entradas: S24 (coraza) y S30 (tubos).

Salidas: S27 (coraza) y S31 (tubos).

Para este módulo se necesitan los parámetros siguientes:

- Caída de presión por ambos lados (para ambos intercambiadores es de  $4 \text{ kgf/cm}^2$  por los tubos y  $3 \text{ kgf/cm}^2$ ).
- Temperatura de una de las corrientes de salida o multiplicación del área por el coeficiente global de transferencia de calor ( $U \cdot A$ ). Para el EC1 se define la temperatura de salida de la corriente S7 en  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  y en el EC2 se define el ( $U \cdot A$ ) en  $7 \cdot 10^5 \text{ kJ/}^\circ\text{C-h}$
- Modelo de cálculo del intercambiador de calor.

Se tienen 4 modelos disponibles para realizar los cálculos y todos permiten especificar si el flujo por los tubos es en paralelo o a contracorriente:

- ✓ *ExchangerDesign (Endpoint)*
- ✓ *ExchangerDesign (Weighted)*
- ✓ *SteadyState Rating*
- ✓ *Dynamic Rating*

Ambos módulos de intercambio se simulan a través del modelo de *ExchangerDesign (Endpoint)*.

- ✓ Este modelo se basa en la **ecuación estándar de diseño** de los intercambiadores de calor; basada en el coeficiente global, el área de transferencia de calor y la diferencia media logarítmica de temperatura.

- ✓ Considera que: el **coeficiente global** de transferencia de calor (U) y los **calores específicos** de ambos fluidos son **constantes**.

### 2. Enfriador:

El enfriador por agua (E1) se simulan a través del módulo *cooler*, donde se indican como parámetros para su simulación:

- Temperatura de la corriente de salida (45 °C, corriente S19).
- Caída de presión del equipo (0,5 kgf/cm<sup>2</sup>)

### 3. Hornos:

Los hornos se consideran como calentadores y se simulan a través del módulo *heater*. Los parámetros que se utilizan para su simulación son:

- Temperatura de la corriente de salida (400 °C, corriente S8).
- Caída de presión del equipo (3 kgf/cm<sup>2</sup>)

### 4. Enfriadores por aire:

Los enfriadores por aire se simulan a partir del módulo *air cooler*, en esta categoría se consideran los intercambiadores A1 y A2, donde se definen los parámetros siguientes:

- Temperatura de la corriente de salida (para A1, 55 °C en la corriente S18 y en A2 55 °C en la corriente 32).
- Caída de presión del equipo A1 (se considera nula la caída de presión).
- Caída de presión del equipo A2 (se considera 1,5 kgf/cm<sup>2</sup> de caída de presión)
- Temperatura del aire atmosférico (25 °C).

## **Reactor**

El hidrofinador de diesel se simula a través de la categoría *reactor*, y se utiliza el módulo *conversion reactor*. Los parámetros necesarios para su cálculo son:

- Paquete de reacciones químicas por conversión creadas. (Epigrafe 2.4.1 Bases para simulación).
- Conversión, se fija 98% de conversión según bibliografía consultada y resultados reales obtenidos en el proceso de hidrodesulfurización.

En el DFI se crean dos reactores para separar las reacciones primarias de las secundarias.

### Separador flash

Los separadores *flash* bifásicos se identifican como B1 y B2, se simula usando el módulo computacional *Separator* de la categoría *Vessels*. Este módulo es básicamente un tanque *FLASH* donde la separación de las fases del B1 ocurre a una presión de 34 kgf/cm<sup>2</sup>. Estos equipos permiten múltiples alimentaciones, y constan de una corriente producto en fase vapor y otra en fase líquida. Para el B2 se fija la caída presión en 1 kgf/cm<sup>2</sup>

### Torre

La unidad está compuesta por cuatro torres T-301, T-302, T-303 y T-304. Para el alcance de este trabajo se simuló solamente de la torre T-301. Para la simulación de dicha torre T-301 se emplea el módulo *Refluxed Absorber*, que pertenece a la categoría de operaciones unitarias del simulador *PrebuiltColumns*. Los principales parámetros para su simulación se reportan a continuación en la Tabla # 2.7.

**Tabla # 2.7: Información de la Torre T-301, parámetros de diseño.**

Torres	T-301
Temperatura del inyector (°C)	250
No. Platos	26
Presión tope (kgf/cm <sup>2</sup> )	0,9
Presión fondo (kgf/cm <sup>2</sup> )	1,03
Condensador	Parcial
Plato inyector	16
<b>Parámetros especificados</b>	
Flujo gases tope (kg/h)	12773
Temperatura plato del tope (°C)	215
Temperatura plato del fondo (°C)	340

### **Convergencia**

Como se tienen reciclos en el proceso es necesario realizar la convergencia de las corrientes que se asumen. Esto se realiza a partir de un paquete lógico que permite el cálculo de forma iterativa hasta alcanzar la convergencia del sistema. Se utiliza el módulo *Recycle* de la categoría *Logicals*.

El módulo *Recycle* instala un bloque teórico en la corriente del proceso. Las condiciones de la corriente pueden ser transferidas hacia delante o hacia atrás, en términos de solución hay valores asumidos y valores calculados para cada variable en la corriente de entrada y salida de este módulo.

En el diagrama se tienen dos reciclos RI1 para la corriente S<sub>14</sub> y RI2 para la corriente S<sub>30</sub>.

### **2.5. Validar el modelo de simulación del proceso de hidrotratamiento de diesel.**

Para validar el modelo se simula el proceso de hidrotratamiento de diesel a las condiciones de diseño y se comparan los resultados obtenidos en los diferentes módulos a través de la simulación en PetroSim con los parámetros de diseño reportados para cada módulo, estimándose el error que se comete al estudiar el sistema con el modelo simulado. Errores pequeños indicarán que la simulación del proceso es representativa de la operación real del equipo. Como criterio de comparación se utiliza el error relativo:

$$e_{rel} = \frac{X_{diseño} - X_{calculada}}{X_{diseño}} \quad \text{Ec 2.1}$$

### **2.6. Análisis de sensibilidad**

A partir del modelo que se desarrolla se realiza estudio un estudio de sensibilidad de diferentes parámetros proceso. Este análisis es fundamental en la validación de un modelo y se realiza con el objetivo de conocer la sensibilidad de la respuesta del modelo a los cambios de los parámetros que lo conforman. Para ello estas variables son cambiadas dentro del intervalo de interés, observándose la respuesta del modelo y obteniendo a partir de esta información la representación que realiza el mismo del fenómeno real y/o sobre la interacción de los factores en el sistema.

Empleando como base el análisis bibliográfico que se realiza y la experiencia práctica adquirida en la

operación de la planta existente de hidrofinación de diesel, para el análisis de sensibilidad del modelo se selecciona el siguiente parámetro a investigar.

- Influencia de la variación del flujo de la alimentación en la temperatura de salida del reactor.

### 2.7. Optimización

Con el fin de analizar la mejor variante de modificación tecnológica se plantea realizar una optimización del proceso. (Verru, 2008). Para ello se utiliza la herramienta de optimización del propio programa de simulación (*Optimizer*).

La utilidad de optimización resuelve aplicando un diagrama de flujo específico y da la posibilidad de seleccionar la función objetivo, las variables independientes y las restricciones. La solución está en modificar la variable independiente hasta alcanzar un óptimo en su función objetivo.

Al abrir la ventana *FlowOpt-100* se tiene la hoja de trabajo donde se definen todos los elementos a tener en cuenta en la optimización.

Un primer cuadro responde a la variable independiente que es la que se puede manipular en la optimización. Para su selección se pulsa el botón *Add*, y se selecciona desde el módulo la variable a manipular. Para facilitar la convergencia del *software* a esta variable se le fijan los límites de optimización: Límite inferior en *LowerLimit* y límite superior en *UpperLimitMaximu*.

En un segundo cuadro se definen las restricciones a la que estará sujeta la optimización y en el último cuadro debe ser definida la función objetivo que se va a optimizar.

Para aumentar la función objetivo (maximizar) se requiere de un valor positivo ponderado, mientras que para disminuir la función objetivo (minimizar) se requiere de un valor negativo.

## CAPÍTULO 3: ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 3.1. Emisiones de NOx y SOx

Para el análisis se establecen los indicadores de contaminación atmosférica fundamentales que determinan la calidad del aire en zona de trabajo: H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> y NOx.

Se utiliza un analizador de gases MSI *Compact NT/S/D* de la firma Draeger. El horno y la caldera se encontraban operando solo con *fuel oil*. El muestreo de partículas en suspensión totales (PST) se realiza en el conducto 1 que va a la chimenea central de la refinería para su análisis por el método gravimétrico (ISO 9096). El sulfuro de hidrógeno se determina por valoración, recogándose en solución de absorción específica para dicho contaminante.

Se toman 3 muestras por puntos y se analizan con el equipo Multiwarn II de la firma alemana Draeger. Se utilizan 3 sensores electroquímicos (SO<sub>2</sub>, NOx, H<sub>2</sub>S), un sensor IR (hidrocarburos) y un sensor Cat Ex (COV's).

El sensor Cat - Ex (COV's) del analizador combina dos métodos de medición: lecho catalítico y conductividad térmica. Lo que permite determinar además otros gases y vapores inflamables que estén presente en la composición del gas licuado, tales como los compuestos C<sub>3</sub> hasta C<sub>7</sub>, que contribuyen en los valores obtenidos. Como el sensor está calibrado con benceno, los resultados se expresan como ppm de este compuesto.

El sensor IR – Ex (HC) se basa en el principio de absorción infrarroja, por lo que responde sólo a enlaces HC y no está sujeto a problemas de sensibilidad cruzada. Como el sensor está calibrado con metano, los resultados se expresan como ppm de este compuesto y se comparan con la norma cubana vigente para aire de la zona de trabajo que regula como concentración máxima admisible (CMA) y concentración promedio admisible (CPA), 300 y 100 mg/m<sup>3</sup> respectivamente, para hidrocarburos alifáticos saturados C<sub>1</sub> – C<sub>10</sub> (expresados como C).

$$CMA: 300 \frac{mg}{m^3} \times 1.5 ppm \times \frac{16}{12} = 600 ppmCH_4 (25^\circ C y 1013 hPa) Ec.3.1$$

$$CPA: 100 \frac{mg}{m^3} \times 1.5 ppm \times \frac{16}{12} = 200 ppmCH_4 (25^\circ C y 1013 hPa) Ec.3.2$$

Donde: 16/12 es el factor de conversión CH<sub>4</sub> / C

Los análisis de metales pesados mediante Espectroscopia de Emisión Atómica con fuente plasma en el material particulado de la sección 600 que tributa a la sección 100 (Destiladora) fueron subcontratados al CEADEN.

Los datos meteorológicos se determinan *in situ* con equipo *Skywatch* de medición de velocidad y rumbo de viento, temperatura ambiente y presión barométrica, Tabla # 3.1.

**Tabla # 3.1: Datos de las emisiones para cálculos de dispersión de contaminante.**

Velocidad (m/s)	Diámetro (m)	Altura (m)	Temp. Gases (°C)	Emisiones (g/s)	Flujo (m <sup>3</sup> /h)
35,4	8,0	192,5	250	35,4	15260

**Tabla # 3.2: Concentración de contaminantes en emisiones de la sección 600 y la caldera F-101-3.**

Puntos	SO <sub>2</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	NO <sub>x</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	HC (mg/m <sup>3</sup> )	PST (mg/m <sup>3</sup> )	CO (mg/m <sup>3</sup> )	V (mg/m <sup>3</sup> )	Ni (mg/m <sup>3</sup> )
Sección 600	308	59	0,45	36	5,4	<0,1	0,05
Caldera F-101-3	2406	75	0,39	-	8	-	-
Norma <sup>(a)</sup>	7000	500	-	350	-	-	-

<sup>(a)</sup> Emisiones máximas admisibles de contaminantes a la atmósfera en fuentes fijas puntuales de instalaciones generadoras de electricidad y vapor (NC/TS 803:2010).

Según se aprecia en la Tabla # 3.2, los niveles de concentración promedio de contaminantes cumplen con la norma NC/TS 803:2010, tanto para la sección 600 como para la caldera. No se reportan valores de hidrocarburos y de metales pesados al no regularse en esta norma. Se determina el flujo volumétrico mediante el tubo *pitot* y el mismo fue de 412 776 m<sup>3</sup>/h para la sección 600. En la caldera no se pudo muestrear partículas suspendidas porque el tubo *pitot* no se puede introducir en la abertura del conducto. Para determinar el flujo en la caldera se emplea la composición del combustible y la densidad del gas, el volumen hallado es de 1745 m<sup>3</sup>/h.

**Tabla # 3.3: Carga promedio de los contaminantes evaluados.**

<b>Puntos</b>	<b>SO<sub>2</sub> (mg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>NOx (mg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>HC (mg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>PST (mg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>CO (mg/m<sup>3</sup>)</b>
Sección 600	127,48	24,71	0,45	2,25	5,4
Caldera F-101-3	4,2	0,13	0,001	-	0,014

Como se muestra en la Tabla # 3.3 las mayores emisiones al medio corresponden a la sección 600, y la mayor carga es la del contaminante dióxido de azufre tanto en el horno como en la caldera.

**Tabla # 3.4: Valores de concentración máxima de SO<sub>2</sub> y distancia a la que ocurren.**

<b>Chimenea Central</b>	<b>Distancia (m)</b>	<b>CM<sub>20 min</sub> (mg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>CM/CMA<sub>20 min</sub> (mg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>CM<sub>24 h</sub> (mg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>CM/CMA<sub>24 h</sub> (mg/m<sup>3</sup>)</b>
Sección 600	1722	0,012	0,0012	0,0058	0,0012
Norma <sup>(a)</sup>		10	<1	5	<1

<sup>(a)</sup> Concentración máxima admisible de sustancias nocivas en el aire de la zona de trabajo. (NC 872:2011).

Como se observa en la Tabla 3.4, las emisiones de SO<sub>2</sub> de la chimenea central del horno de la sección 600 que tributa a la sección 100 cumplen con los niveles establecidos para concentraciones máximas de 20 minutos y de 24 horas de calidad de aire en la zona de trabajo (NC 872:2011). La mayor concentración ocurre a una distancia de 1722 metros de la fuente, dentro del área de la refinería, y la relación CM/CMA es inferior a la unidad para las concentraciones instantáneas y promedio diarias.



Tabla # 3.5: Contaminantes ambientales en aire de la zona de trabajo en la Refinería Cienfuegos.

Puntos	H <sub>2</sub> S (mg/m <sup>3</sup> )	SO <sub>2</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	NO <sub>x</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	HC (ppmCH <sub>4</sub> )	COV (ppm C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	T (°C)	Veloc del viento (km/h)	Rumbo	Presión (hPa)	HR (%)	Hora
1	0,212	0,002	0,062	1194	87,39	30,9	9,4	NE	1014,3	55	11:07
	0,100	0,011	0,077	1446	176,3	34,1	1,6	N	1013,9	47,7	12:12
	0,094	0,0	0,070	1201	118,8	30,9	1,8	NW	1015,7	49,7	9:35
Promedio	0,135	0,004	0,070	1280	127	32	4,3	-	1015	51	-
2	0,305	0,027	0,004	1264	145,8	31,3	1,3	NW	1010,3	56,5	14:35
	0,20	0,042	0,034	1240	182,5	32,4	1,2	N	1011	55,8	14,05
	0,318	0,001	0,015	225	206,0	27	1,3	NW	1014,6	63,5	9:20
Promedio	0,318	0,001	0,015	910	206	27	1,3	-	1015	59	-
3	0,155	0,044	0,038	1091	173,9	30,9	0	calma	1010,3	57,9	17:00
	0,224	0,034	0,039	1108	175,7	32,6	0,6	N	1011,2	55,9	13:55
	0,286	0,038	0,092	1070	224,4	32,8	0	calma	1012,9	44,6	12:15
Promedio	0,222	0,039	0,056	1090	191	32	0,2	-	1011	53	-
4	0,0	0,018	0,054	1051	242,9	30,2	18	NE	1014,1	55,8	11:22
	0,150	0,0	0,002	1524	72,11	33,3	0	calma	1014,7	50,6	11:30
	0,009	0,169	0,149	1159	152,0	33,6	2,3	N	1015,8	43,4	10:02
Promedio	0,053	0,062	0,068	1245	156	32	6,7	-	1015	50	-
5	0,169	0,022	0,046	475	137,1	30,4	4,7	NE	1012,9	54,9	11:42
	0,167	0,002	0,022	1454	53,43	34,6	0	calma	1013,8	48,8	11:45
	0,395	0,081	0,064	977	95,19	31,1	1,9	N	1014,9	47,4	10:16
Promedio	0,244	0,035	0,044	969	95	32	2,2	-	1014	50	-
6	0,554	0,0	0,0	2625	148,5	31,8	1,6	NE	1013,8	52,5	12:20
	0,117	0,056	0,019	1636	121,6	33,4	3,6	NE	1015,8	49,8	10:50
	0,200	0,015	0,008	3024	136,4	33,9	0	calma	1016,3	50,5	10:53
Promedio	0,290	0,024	0,009	2428	136	33	1,7	-	1015	51	-
7	0,081	0,007	0,117	687	147,1	31,1	3,0	NE	1013,4	54,5	12:00
	0,017	0,076	0,036	2682	72,95	34,7	0	calma	1014	47,2	12:00
	0,040	0,013	0,073	922	143,2	32,1	4,7	NW	1015,5	44,9	10:30
Promedio	0,046	0,032	0,075	1430	121	33	2,6	-	1014	49	-

### Capítulo 3: Análisis de Resultados

8	0,0	0,0	0,050	2703	63,27	32,1	3,7	NW	1013,8	50,8	12:37
	0,015	0,0	0,035	1814	143,6	36,5	1,4	N	1015,4	50,4	11:05
	0,013	0,004	0,002	2756	69,45	31,8	4,6	N	1015,9	50,4	11:10
Promedio	0,009	0,001	0,029	2424	92	33	3,2	-	1015	49	-
9	0,340	0,003	0,019	875	335,3	33,4	0	calma	1010,5	53	15:05
	0,126	0,050	0,097	0,0	311,7	32,5	0	calma	1004,7	30	10:35
	0,184	0,038	0,020	265	137,7	28,9	3,8	NW	1015,1	56,4	9:35
Promedio	0,217	0,030	0,045	380	262	32	1,3	-	1013	47	-
10	0,238	0,0	0,002	695	457,3	30	7,8	NE	1013,6	56,8	10:50
	0,017	0,094	0,008	1781	150,1	34,6	1,2	N	1012,8	46,5	12:30
	0,032	0,122	0,010	1264	220,7	31,6	4,3	N	1014,2	47,5	11:30
Promedio	0,096	0,072	0,067	1247	276	32	4,4	-	1014	50	-
CMA <sup>(a)</sup>	<b>20</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>600</b>	-	-	-	-	-	-	-
CPA <sup>(b)</sup>	<b>10</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>200</b>	-	-	-	-	-	-	-

(a) Concentración máxima admisible de sustancias nocivas en el aire de la zona de trabajo. (NC 872:2011).

(b) Concentraciones media ponderada en el aire de zona del trabajo (NC 872: 2011)

Como se puede observar en la Tabla # 3.5 los niveles puntuales de concentración de los contaminantes SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> cumplen con lo que se regula por la norma cubana para el aire de la zona de trabajo en todos los puntos que se analizan. Los valores de concentración de hidrocarburos no cumplen la norma en ninguna de las áreas estudiadas, excepto en una ocasión para los puntos 2 y 5, y en dos ocasiones para el punto 9. Los niveles de COV's no se regulan en la norma referida.

### **3.2. Influencia de las partículas sólidas (PM<sub>10</sub>).**

Resultados de concentraciones (µg/m<sup>3</sup>) de PM<sub>10</sub> en las estaciones de muestreo. (Aplicando NC 39-1999)

**Tabla # 3.6: Concentraciones diarias, µg /m<sup>3</sup>**

Estaciones de monitoreo	Contaminantes	Concentraciones diarias ( µg/m <sup>3</sup> ) por fechas				
		09/07/2012	10/07/2012	11/07/2012	12/07/2012	13/07/2012
Estación 2	PM <sub>10</sub>	34	19	15,6	10,1	----
Estación 3	PM <sub>10</sub>	11,5	27,4	57,6*	28	----

Al ser las partículas sólidas PM<sub>10</sub> que se obtienen en el análisis mayor que 10µg/m<sup>3</sup> se puede decir que el personal que se encuentra expuesto no presenta peligro visible de ser afectado.

\*Valor superior a la CMA correspondiente según NC 39-1999 **Atmósfera: Requisitos higiénico-sanitarios.**

### **3.3. Simulación de proceso**

#### **3.3.1 Implementación y validación del modelo de simulación de la planta de hidrofinación de diesel en PetroSim.**

El desarrollo del modelo de simulación se realiza según se explica en el capítulo anterior (Epígrafe 2.4 Simulación de Proceso).

Con los datos existentes de las condiciones de diseño de los diferentes equipos de la planta se realiza la simulación, mostrándose en el Anexo 2 los resultados de los balances de materia y energía realizados por el simulador y en la Figura # 3.1.

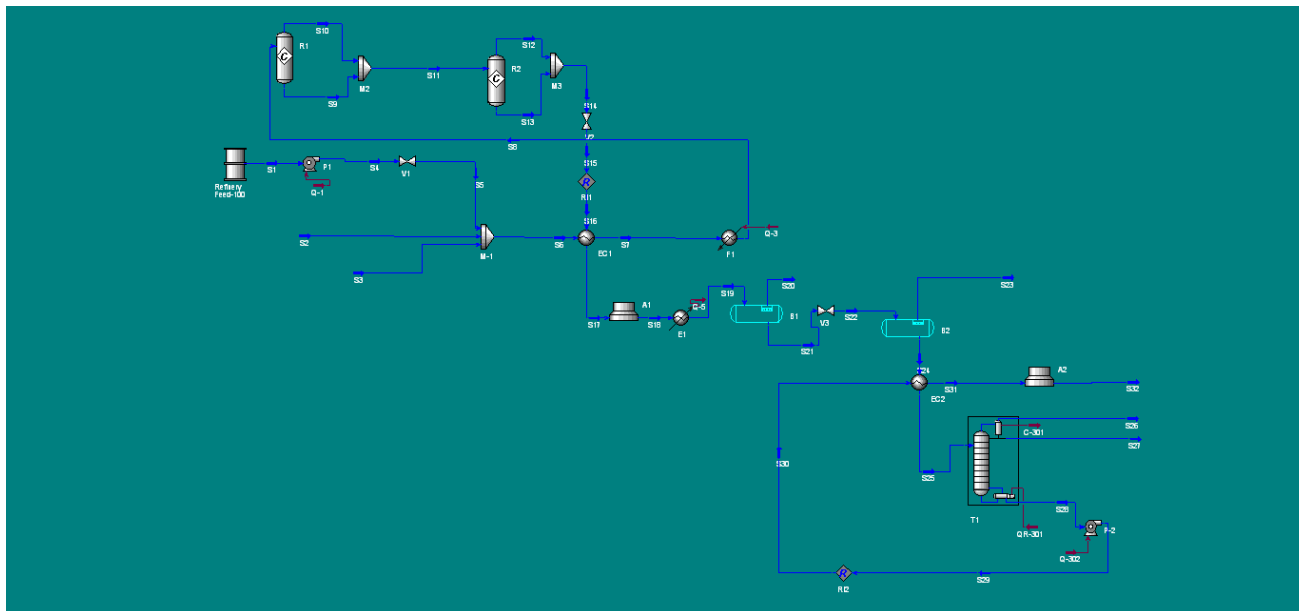


Figura # 3.1. : Esquema de simulación de la planta de hidrofinación de diesel.

### 3.3.2. Validación del modelo de simulación en PetroSim.

#### 3.3.2.1. Ajuste del modelo de simulación al caso base.

Con la información de la simulación se realiza un análisis comparativo entre las condiciones de diseño y las que se obtienen en la simulación de la planta. Se determina el error relativo que se comete al estudiar el sistema con el modelo diseñado, lo que permite definir con qué precisión se puede utilizar éste para predecir y estudiar la operación.

Tabla # 3.7: Composición de la corriente de salida del R2 (S14)

Salida del Reactor (R2)	Diseño	Simulación	Error
Componentes	% Peso	% Peso	
H <sub>2</sub>	0,020	0,0190	5,0
CH <sub>4</sub>	0,058	0,0550	5,2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,033	0,0320	3,0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,016	0,0150	6,2
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,006	0,0055	8,3
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,003	0,0032	6,6
H <sub>2</sub> S	0,008	0,0075	6,3
Nafta	0,014	0,013	7,1
Fracción 180-360 °C	0,841	0,8640	2,7
Flujo Total (kg/h)	96769	97500	0,7

Tabla # 3.8: Parámetros termodinámico de diseño y simulados

Corriente S6				Corriente S21			
Variables	Diseño	Simulación	% Error		Diseño	Simulación	% Error
T( °C)	63	67	5,88	T( °C)			
P (kgf/cm <sup>2</sup> )	47	46,9	0,21	P (kgf/cm <sup>2</sup> )	34,5	34,7	0,58
F (kg/h)	96578	97500	0,95	F (kg/h)	84501	85633	1,34
Corriente S7				Corriente S24			
Variables	Diseño	Simulación	% Error	Variables	Diseño	Simulación	% Error
T( °C)				T( °C)	45	46,16	1,34
P (kgf/cm <sup>2</sup> )	43	43,1	0,23	P (kgf/cm <sup>2</sup> )	8	8,2	2,50
F (kg/h)	96578	97500	0,95	F (kg/h)	84501	85366	1,02
Corriente S20				Corriente S25			
Variables	Diseño	Simulación	% Error	Variables	Diseño	Simulación	% Error
T( °C)	45	46	1,27	T( °C)	240	248,44	3,52
P (kgf/cm <sup>2</sup> )	34	34,7	2,06	P (kgf/cm <sup>2</sup> )	8	8,2	2,50
F (kg/h)	11858	11866	0,13	F (kg/h)	84501	85366	1,02

Después de comparadas las condiciones de diseño y los resultados arrojados por la simulación de procesos en la corriente de salida del reactor 2 (S14) se observa que los resultados de las composiciones de cada componente y el flujo total son similares.

Haciendo un análisis de los resultados que se muestran en la Tabla # 3.7 se tiene que de los 10 elementos comparados todos se encuentran dentro del rango de error permitido que es de 10 %, siendo el porcentaje más alto obtenido de 8,3 %. Es importante señalar que para el flujo total de la corriente el error tiene un valor por debajo del 1%, lo que demuestra la representación adecuada que se realiza de las reacciones de desulfurización, etapa determinante en el proceso que se estudia.

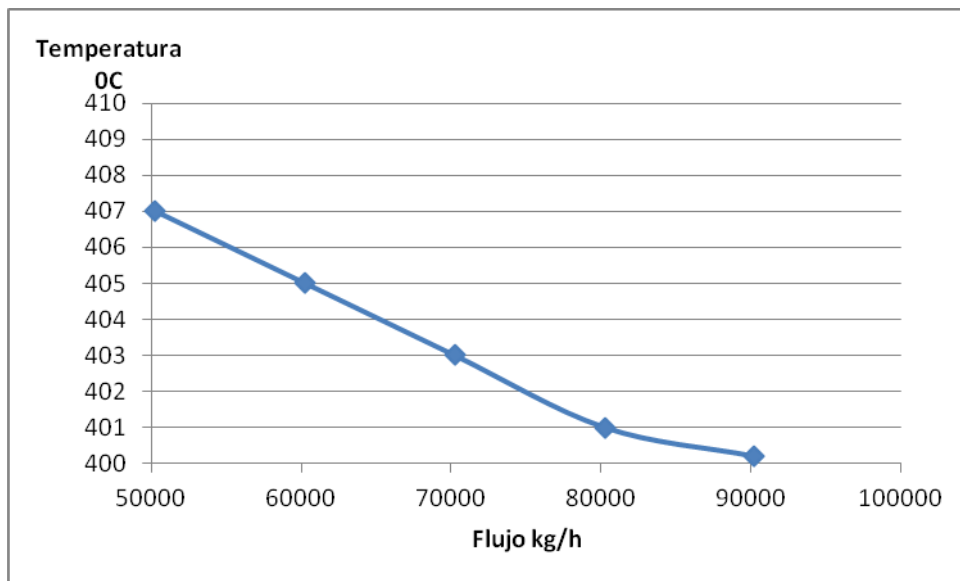
En la Tabla # 3.8 se comparan varias corrientes en cuanto a parámetros tecnológico (temperatura, presión y flujo), en esta tabla se observa que todos los parámetros comparados están dentro del rango de error permisible, siendo el porcentaje más elevado de 5,88 % en la temperatura de la corriente S6. En el caso de las temperaturas de las corrientes S7 y S21 no se comparan por haber sido datos de entrada al modelo de simulación.

#### 3.3.2.2. Análisis de sensibilidad del modelo de simulación.

Una vez que se comprueba el ajuste del modelo al caso base se realiza el análisis de sensibilidad a dicho modelo para comprobar su respuesta ante los cambios de las variables definidas en el capítulo 2, epígrafe 2.6. Análisis de sensibilidad.

En la variable de flujo de inyectado a la planta se fija el flujo mínimo y el máximo, así como la cantidad de iteraciones a realizar. Para fijar el flujo mínimo se toma como criterio el 60 % del flujo del inyectado por ser el mínimo flujo con que puede operar la planta para las condiciones de diseño y para el flujo máximo se utiliza el flujo de la planta más el 5% del flujo de inyectado a la unidad.

Se realiza el análisis de sensibilidad considerando el flujo de inyectado como variable independiente y la temperatura a la salida del segundo reactor como variable dependiente. En la Figura # 3.2 se muestra la relación entre ambas variables.



**Figura # 3.2. : Influencia del flujo en la temperatura de salida del R2.**

El comportamiento del gráfico arroja el resultado esperado ya que el flujo de alimentación está directamente relacionado con la velocidad espacial (LHSV ( $\text{h}^{-1}$ )). La ecuación que representa el cálculo de la velocidad espacial del flujo de alimentación es como sigue:

$$\text{LHSV } (\text{h}^{-1}) = \frac{\text{Flujo de líquido volumétrico por hora a } 15^{\circ}\text{C } (\text{pie}^3/\text{h})}{\text{Volumen de catalizador } ((\text{pie}^3))} \quad \text{Ec.3.1}$$

La cantidad de catalizador en el reactor es una magnitud determinada para poder garantizar el tiempo de residencia suficiente para que se realicen las reacciones deseadas (reacciones de desulfurización) a un flujo de alimentación.

El tiempo de residencia es igual al inverso de la velocidad espacial:

$$\text{Tiempo de residencia } (\theta) = \frac{1}{LHSV} \quad \text{Ec.3.2}$$

En la medida que disminuye la velocidad espacial con la disminución del flujo de alimentación se favorece la velocidad de reacción de hidrogenación e hidrodesulfurización. Al favorecerse las reacciones de desulfurización que son reacciones exotérmicas (desprender calor), aumentando la temperatura en el reactor.

### 3.4. Análisis del proceso de hidrofinación de diesel.

Con la simulación de la operación de la planta de hidrofinación de diesel, se pudo constatar que existe la posibilidad de recircular parte de la corriente de fondo de la torre T1 (S32) que es la entrada del intercambiador EC1.

Se propone la corriente S32 pues presenta menor contenido de H<sub>2</sub>S y de azufre al haber pasado por la etapa de reacción (R1 y R2), haber sido despojada de los gases más ligeros en los tambores separadores de alta y baja presión y en la torre (T1). Su contenido de azufre según la simulación es de 0,20 %.

#### 3.4.1. Optimización del esquema tecnológico.

Para obtener el flujo de recirculación adecuado se utiliza la herramienta de simulación optimización (*Optimizer*). Se definen:

Criterio de optimización: Minimizar

Función objetivo: Fracción másica de azufre (*Comp. mass fraction*)

Variable de decisión: Razón de separación del divisor TEE-100 (*Flow ratio*).

Al ejecutar el comando de optimización se obtiene un flujo óptimo de recirculación en la corriente S 32 de 21380 kg/h, lo que representa una razón de división de 0,3. Bajo estas condiciones se obtiene un diesel hidrofinao con aproximadamente 0,16 % en peso de azufre, por debajo del 0,20 % en peso que se obtenía sin la recirculación.

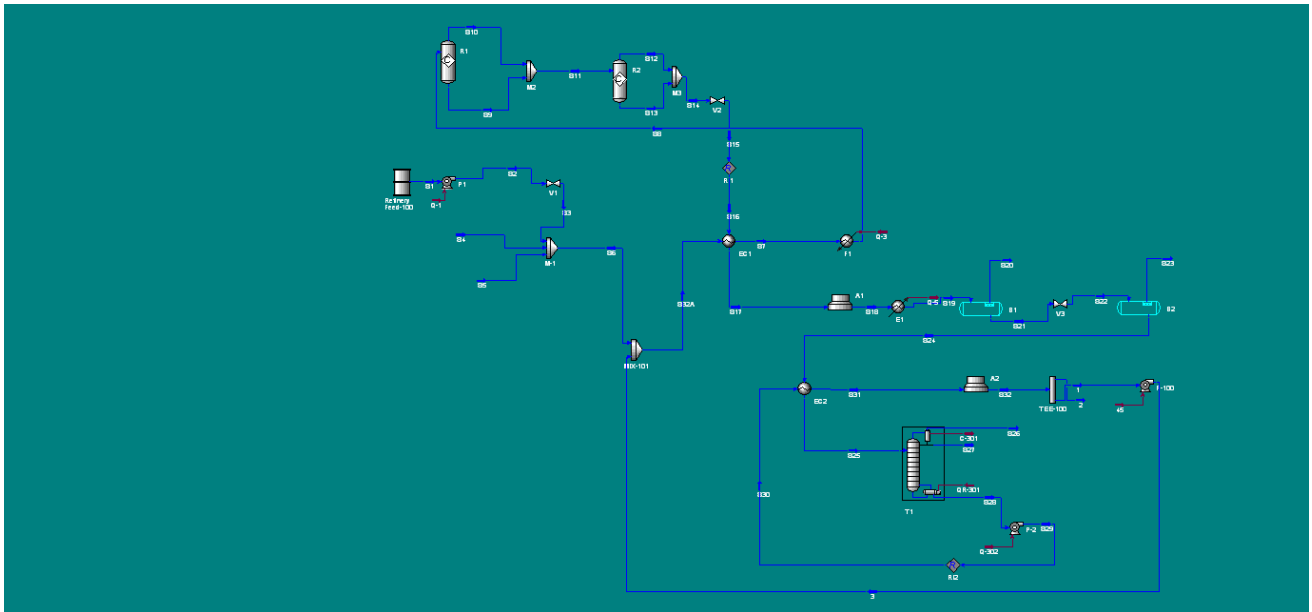


Figura # 3.3. : Esquema de simulación de la planta de hidrofinao de diesel con recirculación.

Tabla # 3.9: Comparación del contenido de azufre del esquema existente con el esquema con recirculación.

Variables	Esquema existente		Esquema con recirculación	
	Corrientes			
	Entrada (S6)	Salida (S32)	Entrada (S32 A)	Salida (S32)
Flujo Total	97500	71267	99638	72825
% peso S	0,3292	0,1991	0,2883	0,1582

Con este nuevo esquema se logran obtener aproximadamente 0,16 % azufre en el diesel hidrofinao, siendo un valor inferior al que se obtiene actualmente en la refinería que es de 0,20 % azufre.



En el país actualmente se comercializan diesel con 0,5 % azufre y con 0,8 % de azufre, con esta propuesta se podría mejorar la calidad del diesel del mercado, siendo el nuevo producto a comercializar 0,16 % azufre.

## CONCLUSIONES

1. La modificación tecnológica propuesta en el trabajo permite alcanzar un contenido de azufre por debajo del 0,2% en peso, siendo el nuevo producto de diesel hidrofinado de 0,16 % en peso, lo que permite una mejor comercialización.
2. Las emisiones de SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> determinadas en la refinería cumplen con las especificaciones de la norma, menores de 20mg/m<sup>3</sup> CMA y menores que 5 mg/m<sup>3</sup> CPA.
3. El estudio que se realiza para partículas sólidas arroja que no se encuentran valores reportados por debajo de lo especificado (menores a los 10 µg/m<sup>3</sup>), por lo que el personal que trabaja en las áreas de refinería no se verá afectado por dichas partículas.
4. Se desarrolla el modelo de simulación del proceso de hidrofinación de diesel de la refinería de petróleo “Camilo Cienfuegos” lo que permite predecir el comportamiento de los principales parámetros operacionales, logrando errores por debajo del 10 %, con un valor máximo de 8,3%.
5. Al realizar la optimización del proceso se obtiene que el 30 % del diesel hidrofinado (21 380 kg/h) es el reflujo óptimo para el esquema existente.

## **RECOMENDACIONES**

1. Se propone utilizar el modelo de la planta de hidrofinación de diesel como una herramienta de trabajo para el grupo técnico de la misma.
2. Realizar el análisis económico del sistema de trasiego que satisfaga la propuesta de recircular diesel hidrofinado desde la entrada del intercambiador EC1.

## BIBLIOGRAFÍA

1. A, H. P. . *Modulo Procesos de Refino, en Refino Gas y Marketing. Instituto Superior de la Energía*, Septiembre 2003.
2. AMBIENTE, C. D. P. S. G. T. M. D. M. *Guía de las mejores técnicas disponibles en España del sector refino del petróleo*, 2004.
3. ASPEN TECHNOLOGY, I. *HYSYS*. Disponible en Internet en: <<http://www.aspentech.com>>.
4. BENZ, S. J.; Francesconi, J. *Introducción al Uso del Simulador HYSYS*. Rosario, Argentina: Universidad Tecnológica Nacional, 2001.
5. CLAUDIO, V. R, *Efectos de la fracción gruesa (PM10-2.5) del material particulado sobre la salud humana*. Revisión Bibliográfica MINSAL. Julio 2011.
6. COLÁS, J. A., M. DÍAZ, O. ALVAREZ Y R. TEUTELÓ. *Emission and atmospheric impact of a Cuban refinery. Engenharia Térmica (Thermal Engineering)*, 2005.
7. CHEREMISINOFF, P. N. *Handbook of pollution prevention practices.*, 2005.
8. D.M., H. *Principios básicos y Cálculo en Ingeniería Química*. Sexta edición. 2010. *Termoquímica avanzada.* .
9. GARCÍA E. A., M. A. E. *Simulación del proceso de destilación de la Refinería Camilo Cienfuegos Etapa 01 proyecto Modelación, simulación de instalaciones petroleras de Cupet*, Mayo 2007.
10. GROUP, I-W. B. *Environmental, Health, and Safety Guidelines for Petroleum Refining. Washington D.C*, 2007.21 pp.
11. HENAO, C., & VÉLEZ, J. *Manual del laboratorio diseño de procesos químicos - Uso del paquete de simulación HYSYS.Process*. UPB. Medellín, 2002
12. HERNÁNDEZ, A. *Procesos del Refino*, 2008.
13. HERNÁNDEZ, G. Y., *Evaluación y rediseño en la red de intercambio de la unidad de destilación de la Refinería Camilo Cienfuegos*.2008
14. J. H. GARY, G. E. H. *Petroleum Refining: Technology and Economics* DEKKER., N. Y. B. M., 2001.
15. KENT, R. L., Eisenberg, B. *Better Data for Amine Treating*. Hydrocarbon Processing. 1976
16. LUYBEN, W. *Process modeling simulation and control for Chemical Engineers*. YORK, N., 1992.
17. LLUCH URPI, J. *Tecnología y Margen de Refino*, 2008.
18. MARTÍNEZ, V. H. A., P.A. LÓPEZ, J. S. Y ROCHA, J.A. . *Simulación de procesos en Ingeniería Química*, 2000.
19. MENÉNDEZ REXACH, A. *URBANISMO SOSTENIBLE Y CLASIFICACIÓN DEL SUELO LEGISLACIÓN ESTATAL Y AUTONÓMICA* *Revista catalana de dret públic*, 2009. núm. 38.
20. MEYERS, R. A. *Handbook of Petroleum Refining Process*. 1997.
21. N.BELLE. *Manual de Puesta en Marcha y Arranque de la Planta Hidrofinadora de Diesel de la Refinería Empresa Mixta, CUVENPETROL. SA*, Marzo 2007.
22. P, W. J. *Petroleum Refining* TECHNIP. Petroleum Products, Process, Folwsheets ", Instituto Frances del Petroleo, 1995. 1.
23. PÉREZ DE DIEGO, I. E. *LIBRO VERDE DE MEDIO AMBIENTE URBANO* marzo 2007
24. PERRY R.H., G. D. W. *Perry's Chemical Engineers Handbook*. 1999.

25. PETRO-SIM. *User Guide KBC Advanced Technologies* Copyright KBC Advanced Technologies plc, 2005.
26. PRO/II. *United States of America: Invensys Systems, Inc*, 2007.
27. SCENNA, N. J. *Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos*. Argentina: Universidad Tecnológica Nacional, 1999.
28. SPEIGHT, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. THIRD EDITION MARCEL DEKKER, I., 1999.
29. TECHNOLOGY, I. *Aspen Plus*. Disponible en Internet en: <<http://www.aspentech.com>>.
30. TORRES ROBLES, R. Y. C. A., J. JAVIER. *Análisis y simulación de procesos de refinación de petróleo*. Instituto politécnico nacional, Mexico, 2002
31. TRAMBOUZE, P. *Petroleum Refining. Materials and Equipment*. TECHNIP, 2000. 4.
32. UNIVERSITY OF CALIFORNIA, L. A. *Labor Occupational Safety and Health (LOSH)*, August 2003.
33. VERRU SCHI PIGLIACAMPO, E. M. *Optimización De La Distribución De Catalizadores En Hidrotratamiento de Destilados Medios*. Departamento de Ingeniería Química Instituto Universitario Politécnico Venezuela, 2008. p.
34. WAUQUIER, J. P. *Petroleum Refining. Separation Processes*. TECHNIP, 2000. 2.
35. WUITHIER, P. *El Petróleo Refino y Tratamiento Químico*. PETRÓLEO, I. F. D., 1973. 1,2.

# ANEXOS

## Anexo # 1: Fracción 180- 360 °C

25-10-15-SIM SECCION 300 MODIFICADO DFLSENSIBILIDAD AJUSTE4. FINAL RECIRC 141KSC.KSC - Petro-SIM 2.0 - [Refinery Feed-100]

File Edit Simulation Flowsheet Tools Window Help

Environment: Case (Main)  
Mode: Steady State

Product stream	Mass Flows (kg/h)	Liquid Phase (kg/h)	Solid Phase (kg/h)
Ammonia	0.000000	0.000000	0.000000
H2O	0.000000	0.000000	0.000000
Hypo40*	0.000000	0.000000	0.000000
Hypo50*	0.000000	0.000000	0.000000
Hypo60*	0.000000	0.000000	0.000000
Hypo70*	0.000000	0.000000	0.000000
Hypo80*	0.000000	0.000000	0.000000
Hypo90*	0.000000	0.000000	0.000000
Hypo100*	0.000000	0.000000	0.000000
Hypo110*	154.591464	154.591464	0.000000
Hypo120*	121.411261	121.411261	0.000000
Hypo130*	29.752149	29.752149	0.000000
Hypo140*	127.506094	127.506094	0.000000
Hypo150*	87.870466	87.870466	0.000000
Hypo160*	171.596377	171.596377	0.000000
Hypo170*	199.601754	199.601754	0.000000
Hypo180*	229.906611	229.906611	0.000000
Hypo190*	217.321131	217.321131	0.000000
Hypo200*	301.084884	301.084884	0.000000
Hypo210*	342.584990	342.584990	0.000000
Hypo220*	397.727962	397.727962	0.000000
Hypo230*	437.722024	437.722024	0.000000
Hypo240*	380.000000	380.000000	0.000000
Hypo250*	1835.000000	1835.000000	0.000000
Hypo260*	2470.383950	2470.383950	0.000000
Hypo270*	4424.327778	4424.327778	0.000000
Hypo280*	8908.162345	8908.162345	0.000000
Hypo290*	7894.069901	7894.069901	0.000000
Hypo300*	7310.221109	7310.221109	0.000000
Hypo310*	7373.834706	7373.834706	0.000000
Hypo320*	7489.578628	7489.578628	0.000000
Hypo330*	7226.480040	7226.480040	0.000000
Hypo340*	8729.000000	8729.000000	0.000000
Hypo350*	4829.446056	4829.446056	0.000000
Hypo360*	3293.821120	3293.821120	0.000000
Hypo370*	3836.351077	3836.351077	0.000000
Hypo380*	1615.035073	1615.035073	0.000000
Hypo390*	971.454829	971.454829	0.000000
Hypo400*	991.477674	991.477674	0.000000
Hypo410*	78.388071	78.388071	0.000000
Hypo420*	0.000000	0.000000	0.000000
Hypo430*	0.000000	0.000000	0.000000
Hypo440*	0.000000	0.000000	0.000000
Hypo450*	0.000000	0.000000	0.000000
Hypo460*	0.000000	0.000000	0.000000
Hypo480*	0.000000	0.000000	0.000000
Hypo500*	0.000000	0.000000	0.000000
Hypo520*	0.000000	0.000000	0.000000
Hypo540*	0.000000	0.000000	0.000000
Hypo560*	0.000000	0.000000	0.000000

Composition Basis:  
 Mole Fractions  
 Mass Fractions  
 Liquid Volume Fractions  
 Mole Flows  
 Mass Flows  
 Liquid Volume Flows

Edit Composition


Connections Sources of assay Product stream Plots

Delete [OK] Ignored

Required Info : Boiling Point Curves-2 -- Requires a Stream  
 (Requires : Boiling Point Curves-2 -- Unable to calculate BP Curves. Errors shown are at least 2 significant Components (W/O) and could be avoided)

Inicio [29A-10-15 Proyecto de t...] [Bibliografía de la tesis.do...] [29A-10-15 (CAPITULO 3...)] [tesis yeni revisada] [Simulaciones] [25-10-15-SIM SECCIO...] 11:09




1	 Calgary, Alberta CANADA		Case Name: D:\SIMULACIONES\FINAL-FINALKSC (TESIS TERMINADISIMA).KSC	
2			Unit Set: NewUser1a	
3			Date/Time: Mon Nov 02 09:39:29 2015	
4				
5				
6	<b>Material Stream: S1</b>			Fluid Package: Basis-1
7				Property Package: Peng Robinson
8	<b>CONDITIONS</b>			
9		Overall	Liquid Phase	Solid Phase
10				
11	Vapour / Phase Fraction	0.0000	0.9726	0.0274
12	Temperature: (C)	60.00 *	60.00	60.00
13	Pressure: (kg/cm2)	7.000 *	7.000	7.000
14	Molar Flow (kgmole/h)	365.9	355.9	10.01
15	Mass Flow (kg/h)	8.375e+004 *	8.343e+004	321.0
16	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	96.75	96.59	0.1551
17	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-4.633e+005	-4.841e+005	2.782e+005
18	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	452.2	462.8	74.60
19	Heat Flow (kJ/h)	-1.695e+008	-1.723e+008	2.785e+006
20	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	96.56 *	96.40	0.1551
21				
22	<b>Material Stream: S2</b>			Fluid Package: Basis-1
23				Property Package: Peng Robinson
24	<b>CONDITIONS</b>			
25		Overall	Liquid Phase	Solid Phase
26				
27	Vapour / Phase Fraction	0.0000	0.9726	0.0274
28	Temperature: (C)	61.22	61.22	61.22
29	Pressure: (kg/cm2)	59.00	59.00	59.00
30	Molar Flow (kgmole/h)	365.9	355.9	10.01
31	Mass Flow (kg/h)	8.375e+004	8.343e+004	321.0
32	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	96.75	96.59	0.1551
33	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-4.614e+005	-4.822e+005	2.783e+005
34	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	453.2	463.8	74.71
35	Heat Flow (kJ/h)	-1.688e+008	-1.716e+008	2.785e+006
36	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	96.56 *	96.40	0.1551
37				
38	<b>Material Stream: S3</b>			Fluid Package: Basis-1
39				Property Package: Peng Robinson
40	<b>CONDITIONS</b>			
41		Overall	Liquid Phase	Solid Phase
42				
43	Vapour / Phase Fraction	0.0000	0.9726	0.0274
44	Temperature: (C)	61.79	61.79	61.79
45	Pressure: (kg/cm2)	49.00	49.00	49.00
46	Molar Flow (kgmole/h)	365.9	355.9	10.01
47	Mass Flow (kg/h)	8.375e+004	8.343e+004	321.0
48	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	96.75	96.59	0.1551
49	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-4.614e+005	-4.822e+005	2.783e+005
50	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	454.1	464.7	74.77
51	Heat Flow (kJ/h)	-1.688e+008	-1.716e+008	2.786e+006
52	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	96.56 *	96.40	0.1551
53				
54	<b>Material Stream: S4</b>			Fluid Package: Basis-1
55				Property Package: Peng Robinson
56	<b>CONDITIONS</b>			
57		Overall	Vapour Phase	
58				
59	Vapour / Phase Fraction	1.0000	1.0000	
60	Temperature: (C)	74.00 *	74.00	
61	Pressure: (kg/cm2)	47.00 *	47.00	
62				
63	KBC Advanced Technologies, plc.		Petro-SIM v2.0 (Build 51)	

Licensed to:


\* Specified by user.



1	 Calgary, Alberta CANADA		Case Name: D:\SIMULACIONES\FINAL-FINALKSC (TESIS TERMINADISIMA).KSC			
2			Unit Set: NewUser1a			
3			Date/Time: Mon Nov 02 09:39:29 2015			
4						
5						
6	<b>Material Stream: S4 (continued)</b>				Fluid Package: Basis-1	
7					Property Package: Peng Robinson	
8	<b>CONDITIONS</b>					
9						
10		Overall	Vapour Phase			
11						
12	Molar Flow (kgmole/h)	1618	1618			
13	Mass Flow (kg/h)	1.324e+004 *	1.324e+004			
14	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	63.88	63.88			
15	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-2.262e+004	-2.262e+004			
16	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	121.6	121.6			
17	Heat Flow (kJ/h)	-3.660e+007	-3.660e+007			
18	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	---	---			
19	<b>Material Stream: S5</b>				Fluid Package: Basis-1	
20					Property Package: Peng Robinson	
21	<b>CONDITIONS</b>					
22						
23		Overall	Liquid Phase			
24						
25	Vapour / Phase Fraction	0.0000	1.0000			
26	Temperature: (C)	74.00 *	74.00			
27	Pressure: (kg/cm2)	47.00 *	47.00			
28	Molar Flow (kgmole/h)	5.759	5.759			
29	Mass Flow (kg/h)	506.0 *	506.0			
30	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	0.6587	0.6587			
31	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-1.244e+005	-1.244e+005			
32	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	116.3	116.3			
33	Heat Flow (kJ/h)	-7.162e+005	-7.162e+005			
34	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	0.6899 *	0.6899			
35	<b>Material Stream: S8</b>				Fluid Package: Basis-1	
36					Property Package: Peng Robinson	
37	<b>CONDITIONS</b>					
38						
39		Overall	Vapour Phase	Liquid Phase	Solid Phase	
40						
41	Vapour / Phase Fraction	0.9908	0.9908	0.0042	0.0050	
42	Temperature: (C)	400.0 *	400.0	400.0	400.0	
43	Pressure: (kg/cm2)	40.10	40.10	40.10	40.10	
44	Molar Flow (kgmole/h)	1990	1971	8.347	10.01	
45	Mass Flow (kg/h)	9.750e+004	9.529e+004	1886	321.0	
46	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	161.3	158.9	2.188	0.1551	
47	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-4.884e+004	-4.967e+004	-2.647e+005	2.946e+005	
48	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	291.8	290.3	868.8	106.8	
49	Heat Flow (kJ/h)	-9.717e+007	-9.791e+007	-2.210e+006	2.949e+006	
50	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	---	---	2.172	0.1551	
51	<b>Material Stream: S18</b>				Fluid Package: Basis-1	
52					Property Package: Peng Robinson	
53	<b>CONDITIONS</b>					
54						
55		Overall	Vapour Phase	Liquid Phase	Solid Phase	
56						
57	Vapour / Phase Fraction	0.7916	0.7916	0.2061	0.0022	
58	Temperature: (C)	55.00 *	55.00	55.00	55.00	
59	Pressure: (kg/cm2)	35.20	35.20	35.20	35.20	
60	Molar Flow (kgmole/h)	1977	1565	407.6	4.424	
61	Mass Flow (kg/h)	9.750e+004	1.205e+004	8.531e+004	141.9	
62	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	161.1	60.51	100.6	6.854e-002	
63	KBC Advanced Technologies, plc.		Petro-SIM v2.0 (Build 51)		Page 2 of 3	

Licensed to:

\* Specified by user.

1	 Calgary, Alberta CANADA		Case Name: D:\SIMULACIONES\FINAL-FINALKSC (TESIS TERMINADISIMA).KSC		
2			Unit Set: NewUser1a		
3			Date/Time: Mon Nov 02 09:39:29 2015		
4			Fluid Package: Basis-1		
5			Property Package: Peng Robinson		
6	<b>Material Stream: S18 (continued)</b>				
7	CONDITIONS				
8		Overall	Vapour Phase	Liquid Phase	Solid Phase
9	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-1.069e+005	-2.197e+004	-4.372e+005	2.781e+005
10	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	182.1	121.4	416.4	74.13
11	Heat Flow (kJ/h)	-2.114e+008	-3.440e+007	-1.782e+008	1.230e+006
12	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	---	---	99.33	6.854e-002
13	<b>Material Stream: S19</b>				
14	CONDITIONS				
15		Overall	Vapour Phase	Liquid Phase	Solid Phase
16	Vapour / Phase Fraction	0.7896	0.7896	0.2081	0.0022
17	Temperature: (C)	45.00 *	45.00	45.00	45.00
18	Pressure: (kg/cm2)	34.70	34.70	34.70	34.70
19	Molar Flow (kgmole/h)	1977	1561	411.6	4.424
20	Mass Flow (kg/h)	9.750e+004	1.187e+004	8.549e+004	141.9
21	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	161.1	60.15	100.9	6.854e-002
22	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-1.080e+005	-2.210e+004	-4.382e+005	2.778e+005
23	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	178.7	120.3	401.3	73.19
24	Heat Flow (kJ/h)	-2.136e+008	-3.451e+007	-1.804e+008	1.229e+006
25	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	---	---	99.60	6.854e-002
26	<b>Material Stream: S32</b>				
27	CONDITIONS				
28		Overall	Liquid Phase	Solid Phase	
29	Vapour / Phase Fraction	0.0000	0.9847	0.0153	
30	Temperature: (C)	55.00 *	55.00	55.00	
31	Pressure: (kg/cm2)	6.000	6.000	6.000	
32	Molar Flow (kgmole/h)	289.7	285.3	4.424	
33	Mass Flow (kg/h)	7.127e+004	7.113e+004	141.9	
34	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	81.72	81.66	6.854e-002	
35	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-5.066e+005	-5.188e+005	2.781e+005	
36	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	478.3	484.6	74.13	
37	Heat Flow (kJ/h)	-1.468e+008	-1.480e+008	1.230e+006	
38	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	81.66 *	81.59	6.854e-002	
39					
40					
41					
42					
43					
44					
45					
46					
47					
48					
49					
50					
51					
52					
53					
54					
55					
56					
57					
58					
59					
60					
61					
62					
63	KBC Advanced Technologies, plc.		Petro-SIM v2.0 (Build 51)		Page 3 of 3

Licensed to:

\* Specified by user.