

# XXXII Encuentro Nacional y 1<sup>er</sup> Congreso Internacional AMIDIQ

3 al 6 de Mayo de 2011, Riviera Maya, Quintana Roo

---

## ESTUDIO DEL PROCESO DE DESTILACIÓN REACTIVA EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE GASÓLEO PARA PRODUCIR DIESEL DE ULTRA BAJO AZUFRE (UBA).

## STUDY OF THE REACTIVE DISTILLATION PROCESS OF GASOIL HYDRODESULFURIZATION FOR ULTRA LOW SULFUR (ULS) DIESEL PRODUCTION

Fabiola Velázquez-Alonso<sup>1</sup>, Griselda Espíndola-Tesmayes<sup>1</sup>, Araceli Flores-Bernal<sup>1</sup>, Yolanda León-Castelazo<sup>1</sup> y César A González-Ramírez<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Pachuca  
Pachuca, Hidalgo, 42080 México. Email: fabis\_145167@hotmail.com; grayet\_15@hotmail.com;  
ilecara\_88@hotmail.com; yleonc@hotmail.com*

<sup>2</sup>*Área Académica de Química, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184 México. Email: ccr\_gonzalez@yahoo.com*

### Resumen

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso de refinamiento catalítico que usa un catalizador selectivo en combinación con una corriente rica en hidrógeno, para remover el azufre presente en la alimentación de gasóleo. En este trabajo se analiza el proceso de HDS vía destilación reactiva, utilizando catalizadores de Mo-Ni y Mo-Co, además se evaluó mediante simulación las condiciones operativas del proceso que permitan reducir el contenido de azufre en el diesel y disminuir la cantidad de subproductos en la HDS, logrando aumentar la recuperación de catalizador e hidrógeno en el proceso. Para estudiar el comportamiento del proceso de HDS, vía destilación reactiva de gasóleo de residuo de vacío, se inició con la simulación de la columna de destilación reactiva considerando, de forma simultánea, la reacción catalítica de HDS y la separación en etapas de equilibrio de los componentes de la mezcla. La integración de procesos de la función de separación dentro del sistema de reacción es útil para evaluar el incremento de la conversión y la selectividad. La propuesta del modelo de simulación, acoplando la reacción catalítica y la separación por destilación, permite evaluar la HDS del diesel estudiando variables de diseño de la columna y de operación del proceso, tomando en cuenta: la alimentación de catalizador, alimentación de hidrógeno y la alimentación de gasóleo, de igual forma, se considera la alimentación con recirculación de hidrogeno y catalizador recuperado, realizando diversos ensayos computacionales para estudiar el comportamiento dinámico de las variables de estado en las corrientes de producto de la columna de destilación, teniendo como objetivo la HDS profunda del diesel.

### Abstract

Hydrodesulphurization (HDS) is a catalytic refining process, which uses a selective catalyst combining a hydrogen enriched stream, in order to achieve sulfur removal from a gasoil inlet. In this work we analyze the HDS process through reactive distillation, using Mo-Ni and Mo-Co catalysts, additionally operative conditions of the process were simulated which allowed reducing diesel sulfur contents and lowering the amount of byproducts from HDS, as well as enhancing catalyst and hydrogen recovery in the process. In order to study the behavior of the HDS process, through reactive distillation of vacuum gasoil residues, it was initiated the simulation of the reactive distillation column by considering, simultaneously, the HDS catalytic reaction and the separation on equilibrium stages of the mixture components. Integration process of the separation function within the reaction system is useful for assessing the increment of conversion and selectivity. The proposed simulation model, coupling catalytic reaction and distillative separation, allows to evaluating the HDS of diesel by studying design and operative variables of the distillation column and the whole process, and taking into account the load of catalyst, and inlet stream of hydrogen and gasoil, in the same way, it was considered the feed stream, after recirculation of the recovered catalyst and hydrogen, by carrying out several computational

# XXXII Encuentro Nacional y 1<sup>er</sup> Congreso Internacional AMIDIQ

3 al 6 de Mayo de 2011, Riviera Maya, Quintana Roo

---

simulation trials in order to study dynamic behavior of the main variables of the product streams from the distillation column, having as an objective the deep HDS of diesel.

## INTRODUCCIÓN

El gasóleo contiene una mezcla compleja de hidrocarburos con distintos pesos moleculares y puntos de ebullición, compuesta principalmente de parafinas y aromáticos, junto con cantidades de azufre orgánico y compuestos de nitrógeno. El azufre presente en el diesel es una importante fuente de contaminación del aire. Durante la combustión de los motores diesel, el azufre se quema para formar óxidos de azufre perjudiciales (Stanislaus *et al.*, 2010)

La reducción del contenido de azufre en los combustibles se ha convertido en uno de los principales retos para la catálisis en los procesos de refinación. El azufre contenido en los combustibles y emitido durante los procesos de refinación, constituye uno de los principales contaminantes emitidos por la industria química, por lo que es de gran importancia adoptar diversas tecnologías que minimicen sus efectos en el ambiente. Desde el punto de vista de las aplicaciones, la destilación reactiva es interesante como opción para separar mezclas de compuestos de características químicas muy similares que no modifican significativamente su volatilidad relativa (Knudsen, *et al.*, 1999)

Desarrollando y evaluando las alternativas tecnológicas basadas en la HDS para remover selectivamente compuestos azufrados del diesel mediante la destilación reactiva, en la cual los compuestos azufrados reaccionan con el hidrógeno para obtener compuestos orgánicos y sulfuro de hidrógeno, además de un sistema de separación para remover compuestos ligeros del diesel, y de un sistema de recirculación. El proceso de hidrodesulfuración de gasóleo es de gran importancia en la refinación de petróleo, debido a que el azufre se remueve de las fracciones de petróleo.

Uno de los principales objetivos del presente trabajo es analizar la destilación reactiva como un proceso alternativo de hidrodesulfuración, para reducir la cantidad de azufre con bajos costos de operación y condiciones favorables, así como obtener mayor selectividad de los productos, ahorro de energía y reactivos (Cardenas *et al.*, 2010). Haciendo una comparación con otros métodos de hidrodesulfuración, el proceso mediante destilación reactiva es más seguro, ya que opera en condiciones menos severas de presión y temperatura. Debido a que este proceso requiere hidrógeno y un catalizador capaz de acelerar las reacciones de eliminación correspondientes y, dado que, la demanda nacional de productos más limpios a partir de la refinación trae consigo la necesidad de incrementar la cantidad de hidrógeno necesario para llevar a cabo las reacciones de hidrodesulfuración.

Convencionalmente las reacciones presentes en la hidrodesulfuración se llevan a cabo en configuraciones donde existe un flujo paralelo, por lo que este proceso es ventajoso debido a que este tipo de reacciones son inhibidas por el H<sub>2</sub>S formado (Taylor y Krishna, 2000). Con la tecnología actual de hidrodesulfuración (HDS), las especificaciones del contenido permitido azufre, en un futuro sólo pueden lograrse en procesos con severas condiciones, es decir, alta temperatura y presión, también tiempos de residencia prolongados. Estas condiciones de operación reducen los márgenes de utilidad porque una temperatura alta en el reactor reduce la vida de catalizador, un tiempo de residencia grande reduce el rendimiento y una presión parcial de hidrógeno alto aumenta el consumo de los costos de hidrógeno y operación. Esto crea la necesidad de mejorar los procesos HDS para reducir la creciente concentración de compuestos de azufre en la materia prima, mientras mejoran los márgenes de utilidad, por todo esto, la destilación reactiva (DR) puede ser una alternativa viable (Vargas *et al.*, 2004]

# XXXII Encuentro Nacional y 1<sup>er</sup> Congreso Internacional AMIDIQ

3 al 6 de Mayo de 2011, Riviera Maya, Quintana Roo

## METODOLOGÍA

El tratamiento convencional con hidrógeno es un proceso de refinado comercialmente probado en el que una mezcla de materia prima, previamente climatizada, e hidrógeno pasan por un reactor catalítico para eliminar el azufre y otras impurezas indeseables. Un examen de las tecnologías para la producción de combustible diesel de ultra bajo azufre (UBA) revela que las tecnologías actuales pueden ser modificadas para producir diesel con menos de 10 partes por millón de azufre (ppm) (Amado *et al.*, 2008)

En la Figura 1, se muestra el diagrama de proceso de hidrodesulfuración de gasóleo, el cual se toma como base para realizar la simulación del proceso de destilación reactiva. Subsecuentemente, se realiza la simulación mediante la utilización de la herramienta computacional, en este caso se emplea el simulador Aspen Plus 11.1 ®, con el fin de optimizar los parámetros de operación.

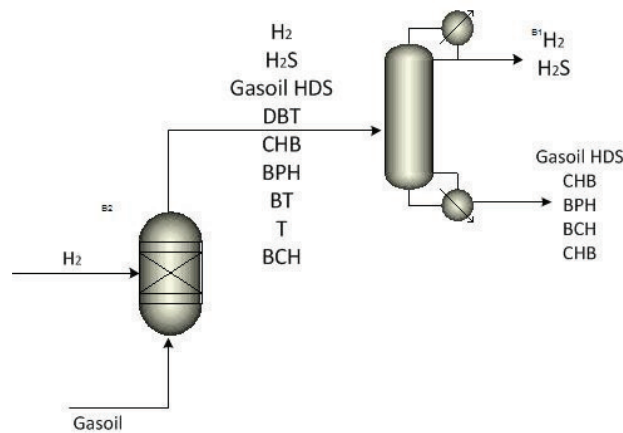


Figura 1. Hidrodesulfuración de gasóleo

Antes de iniciar con la simulación del sistema reacción-separación, se lleva a cabo un previo análisis de las reacciones presentes en la hidrodesulfuración de gasóleo.

### Análisis de la cinética de hidrodesulfuración.

Para resolver las ecuaciones cinéticas se utilizó el método numérico de integración Runge-Kutta-Fehlberg (RKF45). A continuación se muestran las ecuaciones generales del método y el procedimiento para obtener las soluciones aproximadas del modelo matemático:

$$k_1 = hf(t_k, y_k) \quad (5)$$

$$k_2 = hf\left(t_k + \frac{1}{4}h, y_k + \frac{1}{4}k_1\right) \quad (6)$$

$$k_3 = hf\left(t_k + \frac{3}{8}h, y_k + \frac{3}{32}k_1 + \frac{9}{32}k_2\right) \quad (7)$$

$$k_4 = hf\left(t_k + \frac{12}{13}h, y_k + \frac{1982}{2197}k_1 - \frac{7200}{2197}k_2 + \frac{7296}{2197}k_3\right) \quad (8)$$

$$k_5 = hf\left(t_k + h, y_k + \frac{489}{216}k_1 - 8k_2 + \frac{8680}{518}k_3 - \frac{845}{4104}k_4\right) \quad (9)$$

$$k_6 = hf\left(t_k + \frac{1}{2}h, y_k - \frac{8}{27}k_1 + 2k_2 - \frac{8544}{2565}k_3 + \frac{1845}{4104}k_4 - \frac{11}{40}k_5\right) \quad (10)$$

Una vez obtenidas las constantes del método, el esquema de integración fue el siguiente:

$$y_{k+1} = y_k + \frac{25}{216}k_1 + \frac{1408}{2565}k_3 + \frac{2197}{4104}k_4 - \frac{1}{5}k_5 \quad (11)$$

# XXXII Encuentro Nacional y 1<sup>er</sup> Congreso Internacional AMIDIQ

3 al 6 de Mayo de 2011, Riviera Maya, Quintana Roo

Para la simulación se utilizó solamente la primera aproximación, lo que reduce al método de Runge Kutta de 5<sup>o</sup> orden y el paso de integración fue fijado por el usuario, manteniéndose constante a cada iteración, disminuyendo así el costo computacional.

## Simulación de la etapa de separación

En esta etapa se toman en cuenta las condiciones iniciales, que se muestran en la Tabla 1.

Tabla1. Condiciones iniciales empleadas en la simulación

Temperatura	575 K
<b>Composición de Alimentación</b>	
X <sub>DBT</sub>	4.79E-05
X <sub>BPH</sub>	7.7E-09
X <sub>CHB</sub>	0.0086
X <sub>BCH</sub>	0.001915
X <sub>H<sub>2</sub>S</sub>	0.01051
X <sub>H<sub>2</sub></sub>	0.571970
X <sub>DIESEL</sub>	0.400296

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para analizar la cinética de reacción en la hidrodesulfuración de gasóleo, se construyeron gráficas de simulación de los perfiles de concentración del reactivo principal, el producto intermedio y los productos finales, con respecto a la carga del catalizador. Dichos resultados se presentan a continuación:

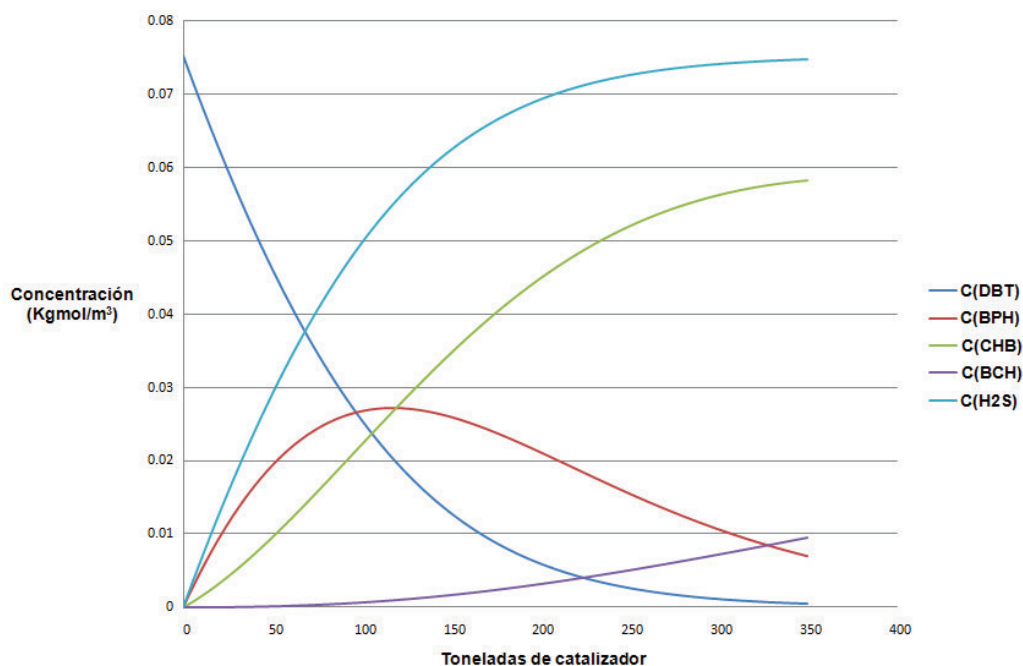


Figura 2. Concentración general de reactivos y productos intermedios y finales de HDS a 575°K  
(Álvarez *et al.*, 2010)

# XXXII Encuentro Nacional y 1<sup>er</sup> Congreso Internacional AMIDIQ

3 al 6 de Mayo de 2011, Riviera Maya, Quintana Roo

De acuerdo a lo observado en la Figura 2, el Dibenzotiofeno (DBT) se consume a lo largo del lecho catalítico hasta casi desaparecer. Todo lo contrario pasa con el Sulfuro de hidrógeno, H<sub>2</sub>S ya que se produce rápidamente a lo largo del lecho catalítico y llegar al equilibrio a las 350 toneladas de catalizador, en este punto casi se ha consumido todo el DBT. El comportamiento del Bifenilo (BPH) es el más irregular debido a que al principio se produce rápidamente hasta alcanzar su concentración máxima aproximadamente a las primeras 100 toneladas de catalizador y posteriormente se consume produciendo Ciclohexilbenceno (CHB) más rápidamente. Ya que la producción de CHB depende directamente de la concentración de BPH al principio se produce lentamente hasta que el BPH obtiene su concentración mayor y el CHB empieza a producirse a mayor velocidad para que al final se estabilicen (CHB y BPH) y tiendan al equilibrio. La producción de Benciclohexil (BCH) es lenta pero significativa.

De la Figura 2 se han obtenido las concentraciones a la salida del reactor en Kgmol/m<sup>3</sup>, tomando en cuenta 350 toneladas de catalizador.

Tabla 2. Concentraciones en Kgmol/m<sup>3</sup>

W <sub>cat</sub> (TONELADAS)	C(DBT)	C(BPH)	C(CHB)	C(BCH)	C(H <sub>2</sub> S)	C(H <sub>2</sub> )
350	0.00034143	5.476E-08	0.061259	0.01364899	0.07490803	4.07519957

Las especificaciones de la etapa de separación, obtenidas de la simulación en Aspen Plus 11.1 ® se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de Simulación de la etapa de separación

Corriente		Alimentación	Destilado	Fondos
Fase		Mezcla	Vapor	Líquido
Flujo Molar	Kmol/hr			
Dibenzotiofeno (DBT)		0.0722224	7.5596E-03	0.0646628
Ciclohexilbenceno(CHB)		12.9687	1.280432	11.68643
Benciclohexil (BCH)		2.887389	0.2752017	2.612188
Bifenil (BPH)		1.1699E-05	1.11545E-06	1.04944E-05
Diesel		603.5563	8.610918	594.9454
Sulfuro de Hidrógeno (H <sub>2</sub> S)		15.84672	13.14168	2.705032
Hidrógeno (H <sub>2</sub> )		862.4021	820.8223	41.57981
Flujo Total	Kmol/hr	1497.732	844.1381	653.5935
Flujo Total	Kg/hr	1.7539E+05	4787.979	1.70599E+05
Flujo Total	l/min	29343.35	15046.65	6103.333
Temperatura	K	575	575	575
Presión	atm	29.6077	45	45
Fracción Vapor		0.5767549	1	0
Fracción Líquido		0.4232451	0	1
Densidad	mol/cm <sup>3</sup>	8.5069E+01	9.35023E-04	1,78480E-03

# XXXII Encuentro Nacional y 1<sup>er</sup> Congreso Internacional AMIDIQ

3 al 6 de Mayo de 2011, Riviera Maya, Quintana Roo

---

## CONCLUSIONES

El análisis realizado del sistema reacción-separación se basó en un estudio fundamental de simulación para la hidrodesulfuración de gasóleo, por lo que nos ha llevado a probar el efecto de distintos parámetros de operación y diseño del sistema, tales como, temperatura, presión, carga del catalizador. De la misma manera, hemos podido identificar condiciones óptimas de operación de una etapa de reacción-separación para la eliminación casi completa de azufre y así poder recuperar la mayor cantidad de hidrógeno.

## REFERENCIAS

1. Knudsen, K.G., Cooper, B.H y Topsoe, H., 1999. Catalyst and process technology for ultra-low sulfur diesel, *Applied Catalysis A*, **189**, 205-215.
2. Granados Aguilar, A.S., Viveros García, T. y Pérez Cisneros, E.S., 2008. Thermodynamic analysis of a reactive distillation process for deep hydrodesulfurization of diesel: Effect of the solvent and operating conditions, *Chemical Engineering Journal*, **143**, 210–219.
3. Cárdenas Guerra, J.C., López Arenas, T., Lobo Oehmichen, R. y Pérez-Cisneros, E.S., 2010. A reactive distillation process for deep hydrodesulfurization of diesel: Multiplicity and operation aspects, *Computers and Chemical Engineering*, **34**, 196–209.
4. Stanislaus, A., Marafi, A. y Mohan S.R., 2010. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production, *Catalysis Today*, **153**, 1-68.
5. Viveros García, T., Ochoa Tapia, J.A., Oehmichen, R.L., de los Reyes Heredia, J.A. y Pérez Cisneros, E.S. 2005. Conceptual design of a reactive distillation process for ultra-low sulfur diesel production, *Chemical Engineering Journal* , **106**, 119–131.
6. Ojeda, J.A., Ramirez, J. y Krishna, R., 2002. Hydrodesulphurization of Gasoils: Advantages of Counter-Current Gas-Liquid Contacting, *Elsevier Science B.V.*
7. Li, X., Wang, A. y Egorova, M., 2007. Roel Prins Kinetics of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>., *Journal of Catalysis* , **250**, 283–293.
8. Vargas Villamil, F.D., Marroquín, J.O., de la Paz, C. y Rodríguez, E., 2004. A catalytic distillation process for light gas oil hydrodesulfurization, *Chemical Engineering and Processing*, **43**, 1309–1316.
9. Rosales-Quintero, A., Vargas Villamil, F.D. y Arce-Medina, E., 2008. Sensitivity analysis of a light gas oil deep hydrodesulfurization process via catalytic distillation, *Catalysis Today*, **130**, 509–518.
10. Taylor, R. y Krishna, R., 2000. Modelling reactive distillation. *Chemical Engineering Science*, **55**, 5183.

## [Índice](#)