

**Evaluación Técnica para la Producción de Bases Lubricantes Mediante Hidrotratamiento  
de Gasóleos de Vacío en la U1110 de la Gerencia Refinería Barrancabermeja (GRB)**

**Eduard Augusto Palomino Caballero**

**Trabajo presentado como requisito para optar al título de Maestría en Ingeniería Química  
– Modalidad profundización. Convenio UIS –Ecopetrol S.A.**

**Director:**

**Profesora. Luz Marina Ballesteros,  
Ingeniera Química, M.Sc., Ph.D**

**Universidad Industrial de Santander  
Facultad de Ingenierías Físico – Químicas  
Escuela de Ingeniería Química  
Maestría en Ingeniería Química  
Bucaramanga**

**2018**

## Contenido

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	14
1. Planteamiento del Problema .....	16
2. Objetivos .....	22
2.1 Objetivo General .....	22
2.2 Objetivos específicos .....	22
3. Metodología .....	24
4. Marco Teórico.....	26
4.1 Clasificación de las Bases Lubricantes .....	26
4.2 Índice de Viscosidad .....	29
4.2.1 Índice de Viscosidad y la Composición.....	31
4.3 Hidrotratamiento .....	31
4.3.1 Hidrodearomatización HDA. ....	36
4.3.2 Hidrodesulfurización.....	41
4.3.2 Hidrodenitrificación. ....	44
4.3.3 Hidrocraqueo.....	46
4.3.4 Catalizadores de Hidrotratamiento. ....	47

4.3.5 Diseño de Reactores de Hidrotratamiento. ....	54
4.3.6 Operación de Reactores de Hidrotratamiento. ....	56
5. Estado del Arte.....	61
6. Metodología de Evaluación de Catalizadores.....	68
6.1 Selección de Proveedores de Catalizadores para Pruebas en Planta Piloto .....	68
6.1.1 Procedimiento de Evaluación de los Catalizadores en Plantas Piloto. ....	71
6.1.1.1 Recibo y Cargue de Catalizadores. ....	72
6.1.1.2 Descripción de las Unidades Piloto de Hidrotratamiento. ....	72
6.1.1.3 Procedimiento de Cargue y Activación del Catalizador A .....	74
6.1.1.4 Procedimiento de Cargue y Activación del Catalizador B. ....	76
6.1.1.5 Caracterización de Cargas a Planta Piloto. ....	77
6.1.1.6 Procesamiento de Cargas en Planta Piloto.....	77
6.1.1.7 Condiciones de Operación Destilado Parafínico Medio.....	78
6.1.1.8 Condiciones de Operación Aceite Desparafinado Medio.....	82
7. Analisis de Resultados Evaluación de Catalizadores en Planta Piloto .....	83
7.1 Hidrotratamiento y Destilación del DPM Hidrotratado (Catalizador A).....	83
7.2 Hidrotratamiento y Destilación del DPM Hidrotratado (Catalizador B).....	84
7.3 Desparafinado del DPM Hidrotratado (Catalizador A y B).....	85
7.4 Hidrotratamiento y Destilación Del ADM (Catalizador A y B .....	90
7.5 Parámetros de Control de Reacción.....	91
8. Definición del Diagrama de Flujo del Proceso Mediante Modelo de Simulación .....	94

8.1 Modelo Simulación.....	97
8.1.1 Descripción del Proceso Simulado. ....	98
8.1.2 Notas de Simulación .....	102
8.1.2.1 Alcance del Modelo de Simulación. ....	102
8.1.2.2 Componentes.....	103
8.1.2.3 Método Termodinámico.....	105
8.1.2.4 Secuencia De Cálculo. ....	105
8.1.3 Caracterización de la Carga. ....	106
8.1.4 Corrientes del Modelo.....	108
8.1.5 Especificaciones y Estimados Iniciales del Modelo. ....	109
8.1.6 Diagrama de Flujo de Proceso de La Simulación. ....	110
8.1.7 Análisis de la Simulación y Resultados .....	111
8.1.7.1 Cargas, Productos y Rendimientos. ....	111
8.1.7.2 Evaluación de Equipos de Proceso con El Modelo .....	114
9. Análisis de Riesgos .....	119
10. Definición del Esquema de Procesamiento.....	120
10.1 Filosofía Operacional.....	120
10.2 Restricciones de la Planta Actual.....	124
10.3 Parámetros de Control de la Reacción Calculados .....	137
11. Conclusiones .....	138
Referencias Bibliográficas .....	142

**Lista de Figuras**

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Proceso de producción de bases parafínicas de Ecopetrol. ....	16
Figura 2. Metodología para el desarrollo del proyecto .....	24
Figura 3. Desarrollo del concepto del índice de viscosidad.....	30
Figura 4. Procesos de hidrotratamiento en Refinería.....	33
Figura 5. Control cinético y termodinámico de la reacción de hidrotratamiento. ....	37
Figura 6. Mecanismo de saturación de aromáticos. ....	38
Figura 7. Cambios de índice de viscosidad posible con hidrotratamientos. ....	39
Figura 8. Reactividad de compuestos azufrados.....	41
Figura 9. Comparativo en velocidades de reacción de compuestos aromáticos azufrados. ....	42
Figura 10. Velocidades de reacción de compuestos dibenzotiofenos.....	43
Figura 11. Mecanismos de reacción de compuestos dibenzotiofenos. ....	44
Figura 12. Mecanismos de reacción HDN.....	45
Figura 13. Mecanismos de reacción HCK. ....	46
Figura 14. Zeolita tipo Y de alúmina .....	48
Figura 15. Esquema de producción de catalizadores de hidrotratamiento.....	49
Figura 16. Distribución de tamaño de poro de catalizador. ....	53
Figura 17. Reactor de Hidrotratamiento. ....	55
Figura 18. Cálculo del WABT (Temperatura promedio del peso del lecho).....	57
Figura 19. Proceso de producción Tecnología IFP.....	64
Figura 20. Proceso de producción tecnología Gulf, Puerto Rico.....	65

Figura 21. Proceso de producción tecnología Shell.....	66
Figura 22. Proceso de producción tecnología Gulf Canadá.....	66
Figura 23. Proceso de producción tecnología Chevron. ....	67
Figura 24. Proceso de producción tecnología ExxonMobil.....	68
Figura 25. Esquema de procesamiento DPM en Plantas Piloto.....	78
Figura 26. Esquema de procesamiento ADM en Plantas Piloto .....	78
Figura 27. Curva de densidad de las corridas con los catalizadores A y B .....	88
Figura 28. Rendimiento según curva de destilación para las corridas con los catalizadores A y B .....	89
Figura 29. Saturación de aromáticos totales a tres niveles de temperatura para el catalizador A y B.....	93
Figura 30. Consumo químico de Hidrógeno (excluyendo consumo de hidrógeno por conversión y desnitrificación) .....	94
Figura 31. Comparativo U1110 con tecnología Shell’s Hydroprocessed Lubes .....	96
Figura 32. Alcance de simulación del proceso .....	103
Figura 33. Definición de pseudo-componentes .....	104
Figura 34. Secuencia de cálculos PRO II.....	106
Figura 35. Simulación corriente efluente del reactor.....	108
Figura 36. Diagrama flujo de proceso simulación U1110 .....	110
Figura 37. Diagrama de flujo de proceso final propuesto.....	136

**Lista de Tablas**

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Clasificación del American Petroleum Institute (API) de Bases Lubricantes .....	18
Tabla 2. Métodos analíticos ASTM para determinar especificaciones físicas de Bases lubricantes .....	18
Tabla 3. Histórico de Producción de Bases lubricantes GRB.....	19
Tabla 4. Entalpías de reacción de compuestos aromáticos. ....	40
Tabla 5. Resultados de las pruebas de planta piloto con DPM.....	71
Tabla 6. Identificación de los catalizadores a evaluar .....	72
Tabla 7. Caracterización de las cargas para hidrotratamiento .....	77
Tabla 8. Condiciones operacionales para corridas de hidrotratamiento en Planta Piloto.....	79
Tabla 9. Condiciones de operación en Planta Piloto de Desparafinado .....	82
Tabla 10. Condiciones operacionales para el hidrotratamiento del Aceite Desparafinado Medio	82
Tabla 11. Caracterización del DPM Hidrotratado Catalizador A.....	83
Tabla 12. Balance de corridas de destilación unidad de 100 platos teóricos para el Catalizador A .....	84
Tabla 13. Caracterización del DPM Hidrotratado Catalizador B .....	84
Tabla 14. Balance de corridas de destilación unidad de 100 platos teóricos para el Catalizador B .....	85
Tabla 15. Resultados Desparafinado.....	86
Tabla 16. Velocidades de filtración .....	86
Tabla 17. Resultados producto final planta piloto .....	87

Tabla 18. Resultados ADM planta piloto .....	90
Tabla 19. Condiciones de diseño equipos principales de la U1110.....	95
Tabla 20. Condiciones de diseño sistema de compresión de la U1110 .....	95
Tabla 21. Caracterización efluente de reacción HDA Planta piloto .....	106
Tabla 22. Efluente del reactor simulado .....	108
Tabla 23. Corrientes simuladas en el modelo .....	109
Tabla 24. Especificaciones T1111A .....	110
Tabla 25. Balance carga y productos líquidos .....	111
Tabla 26. Intercambiadores de calor.....	116
Tabla 27. Resumen de desempeño de la T1111A del modelo de simulación.....	117
Tabla 28. Factores de inundación T1111A.....	118
Tabla 29. Riesgos relevantes análisis de riesgos .....	119
Tabla 30. Composición de cargas posibles para el esquema propuesto .....	137

## **Lista de Apéndices**

### **“Ver Apéndices Adjuntos al CD”**

Apéndice A. P&IDS U1110

Apéndice B. Analisis de Riesgos Hazop

Apéndice C. P&IDS U1110 Red Line HDA

Apéndice D. Simulación y Resultados Detallados

## Resumen

**Título:** Evaluación Técnica Para La Producción De Bases Lubricantes Mediante Hidrotratamiento de Gasóleos de Vacío en la U1110 de la Gerencia Refinería Barrancabermeja (GRB)\*

**Autor:** Eduard Augusto Palomino Caballero\*\*

**Palabras Clave:** Hidrotratamiento, Gasóleo, Bases Lubricantes, Índice de Viscosidad

### Descripción:

La actual demanda del mercado de lubricantes exige la producción de bases de alta calidad (Tipo II) para cumplir con los requisitos de mínimo contenido de azufre y máximo contenido de compuestos parafínicos (Alto índice de viscosidad) de manera que minimicen su impacto ambiental en cuanto a la generación de emisiones y tengan un excelente desempeño ante los cambios de temperatura de trabajo del aceite.

A partir de las exigencias del mercado, se han desarrollado dos alternativas tecnológicas para la producción de bases lubricantes tipo II de alto índice de viscosidad, las cuales son la isomerización de parafinas y el hidrotratamiento de media y alta severidad de gasóleos de vacío.

Este proyecto desarrolla la evaluación técnica de implementar la tecnología de hidrotratamiento de media severidad utilizando las unidades de hidrotratamiento de bases Naftenicas de la refinería de Barrancabermeja de Ecopetrol U1110, usando como cargas fracciones de vacío del proceso de destilación de diferentes crudos disponibles en la refinería.

Como resultado de la evaluación se presenta el diagrama de flujo de proceso (Process flow diagram) y los planos de proceso e instrumentación (P&ID) para el esquema de procesamiento de gasóleos de vacío en la unidad de hidrotratamiento de bases naftenicas de la refinería de Barrancabermeja, obtenidos a partir del desarrollo de pruebas experimentales en planta piloto con catalizadores comerciales, el desarrollo de un modelo de simulación de la unidad y el análisis de riesgos de proceso del esquema propuesto.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad ingenierías físico-químicas. Escuela de Ingeniería de Química. Directora: Luz Marina Ballesteros, Ingeniera Química, M.Sc, Ph.D

## Abstract

**Title:** Technical Evaluation for Baseoil Production by Hydrotreatment of Vacuum Gasoil in the U1110 of the Barrancabermeja Refinery (GRB)\*

**Author:** Eduard Augusto Palomino Caballero\*\*

**Keywords:** Hydrotreatment, Gasoil, Baseoil, Viscosity Index

### Description:

The current market demand for lubricants requires the production of high quality base oil (Type II) to meet the requirements of minimum sulfur content and maximum content of paraffinic compounds (high viscosity index) in order to minimize their environmental impact by the generation of emissions and to have an excellent performance faced with changes in oil working temperature.

From the demands of the market, two technological alternatives have been developed for the production of type II lubricant base oils with a high viscosity index, which are the isomerization of paraffin and medium or high severity hydrotreatment of vacuum gasoil

This project develops the technical evaluation to implement medium severity hydrotreating technology using the hydrotreating units of naphthenic base soil of the Barrancabermeja refinery of Ecopetrol U1110, using vacuum fractions from the distillation process of different crude oils available in the refinery.

As a result of the evaluation, the process flow diagram (Process Flow Diagram) and the process and instrumentation plans (P & ID) are presented for the vacuum gasoil processing scheme in the naphthenic base hydrotreating unit of the Barrancabermeja refinery, obtained from the development of experimental tests in a pilot plant with commercial catalysts, the development of a simulation model of the unit and the analysis of process risks of the proposed scheme.

---

\* Bachelor Thesis

\*\* Physics-chemical engineering faculty. Chemical Engineering School. Director: Luz Marina Ballesteros, Chemical Engineer, M.Sc., Ph.D.

## Introducción

Los aceites lubricantes e hidráulicos que se utilizan en los automóviles y la industria mundial son producidos a partir de bases lubricantes minerales provenientes del petróleo, la calidad y desempeño de estos aceites en sus diversas aplicaciones dependen directamente de las propiedades de la base lubricante con la cual han sido elaborados y de los aditivos utilizados en su preparación.

En Ecopetrol S.A, la Gerencia Refinería Barrancabermeja GRB cuenta con una planta para la producción de Bases lubricantes, la cual suministra este producto al mercado nacional. El proceso utilizado por esta planta es el de refinación con solventes, en este, un crudo con propiedades parafínicas es fraccionado a presión atmosférica para obtener un residuo atmosférico, este producto posteriormente es destilado a condiciones de presión de vacío donde se obtiene fracciones denominados gasóleos de vacío, las fracciones de vacío son sometidas a un proceso de desparafinado con solvente para el retiro de ceras presentes en ellas, posteriormente el producto aceite desparafinado es procesado mediante una extracción con solvente para eliminar los compuestos aromáticos y nafténicos contenidos en él, finalmente el producto valioso de la extracción, rico en compuestos parafínicos, se somete a un proceso de hidrotreatmento de baja severidad para mejorar sus propiedades finales y producir los diferentes grados de bases lubricantes. (Washington, D.C Patente nº 5,935,416, 1999).

Este proceso como se mencionó arriba aísla los compuestos de carácter parafínico del crudo para obtener las propiedades deseadas de las bases lubricantes por tanto, está restringido a utilizar

cargas de crudo altamente parafínico cuya disponibilidad se encuentra en una pérdida acelerada de disponibilidad y producción.

Paralelamente, la demanda del mercado de lubricantes exige la producción de bases lubricantes de una mejor calidad para cumplir con los actuales requisitos de mínimo contenido de azufre y máximo contenido de compuestos parafínicos de manera que minimicen su impacto ambiental en cuanto a la generación de emisiones y disposición final, sin embargo con el proceso de extracción con solventes no es posible alcanzar los valores definidos a nivel mundial para estas especificaciones a diferencia de los procesos de hidrotratamiento desarrollados en los últimos 30 años para su producción. (Gonzalez, 2013)

A partir de las exigencias del mercado y del escenario de crudos mencionado, se han desarrollado 2 alternativas tecnológicas para la producción de bases lubricantes de alta calidad, las cuales son la isomerización de parafinas y el hidrotratamiento de media y alta severidad de gasóleos de vacío los cuales para su implementación requiere de altas inversiones de capital. (Washington, D.C Patente n° 5,935,416, 1999).

El objetivo de este proyecto es evaluar la posibilidad de implementar la tecnología de hidrotratamiento de media severidad utilizando las unidades de hidrotratamiento de bases de Ecopetrol, usando como cargas las fracciones de vacío de diferentes crudos disponibles en la refinería.

## 1. Planteamiento del Problema

La refinería de Barrancabermeja inicio operaciones en el año 1921 bajo el control de la Tropical Oil Company, esta refinería contaba con plantas de destilación, asfalto, lubricantes y una planta para el suministro de energía eléctrica.

En el año 1951 se realiza la reversión de Mares y se crea la Empresa Colombiana de Petróleos Ecopetrol S.A, la cual se hace cargo de la refinería y los campos de producción de la zona del Magdalena medio. Desde esta fecha la refinería ha estado en un proceso de continua expansión y modernización lo que llevó a que hoy día cuente con 35 unidades de proceso, las cuales se encargan de procesar diferentes clases de crudos para la producción de productos valiosos como son Gas Licuado del Petróleo (GLP), gasolina extra y regular, ACPM, combustible para aviones Jet A1, solventes Aromáticos, Polietileno, Parafina, Bases lubricantes y Asfaltos demandados por el mercado nacional. Para la producción de bases parafínicas, la refinería cuenta con el esquema de procesamiento que se muestra en la figura 1.

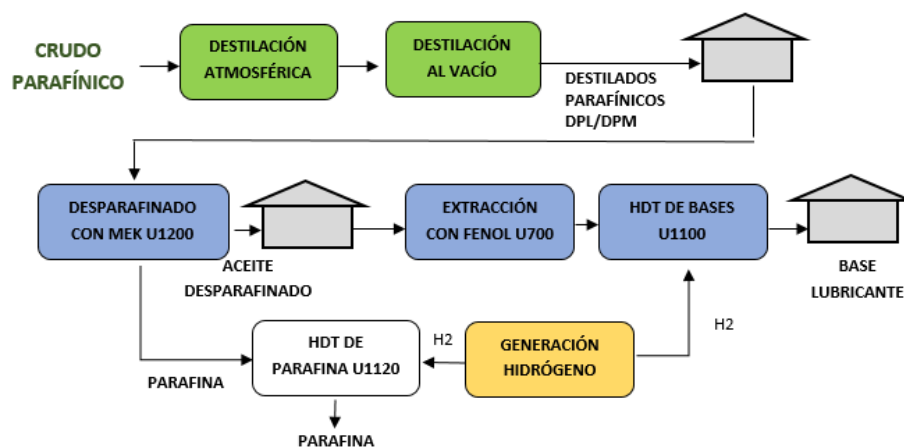


Figura 1. Proceso de producción de bases parafínicas de Ecopetrol.

El crudo parafínico es cargado a la sección atmosférica de la unidad de destilación, en esta se realiza un fraccionamiento donde se separan corrientes de diferentes puntos de ebullición como Gasolina, Jet, ACPM y residuo, este último es cargado a la sección de vacío donde nuevamente se separan corrientes las cuales son llamadas destilados, destilados parafinico Liviano DPL y destilado parafinico Medio DPM.

Los destilados son utilizados como carga para la producción de bases lubricantes donde mediante un proceso de desparafinado con MEK (Metil-Etil-Cetona) - Tolueno a bajas temperaturas, se separa la Parafina del aceite lubricante contenidos en los diferentes destilados, este proceso tiene como parámetro de control el punto de fluidez del aceite<sup>1</sup>; una vez separado el aceite, este es cargado a la unidad de extracción con Fenol donde se retiran los compuestos aromáticos del mismo ajustando su índice de viscosidad (IV)<sup>2</sup> a un valor mínimo de 95, el aceite con mínimo contenido de Aromáticos es enviado a una sección de hidrot ratamiento de baja severidad para retirar contaminantes y ajustar el color de la Base lubricante producto. (ECOPETROL-GRB, 2008) El instituto americano del petróleo API, define en su norma API 1509, Apéndice E, la clasificación de las bases lubricantes la cual se resume en la tabla 1.

---

<sup>1</sup> Punto de fluidez: Temperatura a la cual un aceite lubricante empieza a fluir

<sup>2</sup> El índice de viscosidad (IV) es una relación de viscosidades de un fluido a 2 temperaturas, este índice muestra que tanto puede afectarse el desempeño de un lubricante ante cambios constantes de temperatura.

Tabla 1.

*Clasificación del American Petroleum Institute (API) de Bases Lubricantes*

Clasificación API de bases lubricantes				
Grupo	Especificaciones físicas			Proceso de fabricación
	IV	Azufre % peso	Saturados % peso	
I	80-120	>0.03	<90	Convencional (refinación con solventes)
II	80-120	<0.03	>90	Requiere Hidrocraqueado/ desparafinado
III	>120	<0.03	>90	Requiere Hidrocraqueado/ desparafinado severo
IV	>140	0.00	>90	Síntesis química - PAO
V				Todos los otros sintéticos - ésteres, poliglicoles, ésteres fosfatados, etc....

Nota: (API 1509, 2012)

Tabla 2.

*Métodos analíticos ASTM para determinar especificaciones físicas de Bases lubricantes*

Property	PROPIEDAD	MÉTODO
Saturates	SATURADOS	
Viscosity index	ÍNDICE DE VISCOSIDAD	
Sulfur (use one listed n	AZUFRE (Usar cualquiera de los métodos listados	

El proceso que se emplea en la Gerencia Refinería de Barrancabermeja GRB, está diseñado para la producción de Bases lubricantes Tipo I según clasificación API.

Originalmente la planta de bases lubricantes contempló el procesamiento de destilados provenientes de crudo Zulia (Crudo Parafínico). Sin embargo, la producción de este crudo declinó

en el año 1988 y fue necesario el uso de otros crudos para compensar esta disminución y continuar con un mínimo de producción.

En el año 1992 se presenta el hallazgo y la producción del crudo Cupiagua CUP, el cual tiene propiedades altamente parafínicas, desde ese momento hasta la actualidad este crudo es cargado a la GRB y sus destilados enviados como carga a la planta de parafinas.

En el año 2012 la producción del crudo Cupiagua CUP declinó de 44000 Barriles/día promedio mes a un mínimo de 12000 Barriles/día promedio mes como se muestra en la tabla 3, lo cual trajo como consecuencia la disminución de los niveles de producción de Parafina y Bases Lubricantes con un detrimento económico cercano a los 8 MMU\$/año y la operación discontinua de la planta. (ECOPETROL-GRB, 2016)

Tabla 3.

*Histórico de Producción de Bases lubricantes GRB*

	2010	2012	2016
Producción Bases Lubricantes Mensual (Miles De Barriles/Mes)	22.5	18	10.5
Índice Viscosidad Base Lubricante	95	93	87
Días De Operación De La Unidad	30	22	11

Para suplir la deficiencia de crudo en cuanto a volumen fueron incorporados al crudo CUP, crudos de la zona Casanare, no obstante sus calidades son muy inferiores en cuanto a contenido de compuestos parafínicos, lo que trajo como consecuencia no alcanzar los parámetros de calidad de las bases Parafínicas específicamente el índice de viscosidad, con los procesos instalados en la planta.

Con el objetivo de cumplir con la producción y ante el escenario del incumplimiento del parámetro de índice de viscosidad de las bases lubricantes, en este mismo año 2012, fue implementado un sistema de inyección de aditivo el cual tiene el objetivo de incrementar el índice de viscosidad de las bases producidas a partir de destilados con lo cual se consiguió cumplir las especificaciones y asegurar su comercialización.

Esta inyección de aditivo ha traído como consecuencia el incremento de los costos operacionales y un muy bajo margen económico de producción lo cual ha hecho que el negocio de lubricantes tenga una muy baja viabilidad económica debido a que el negocio se encuentra en punto de equilibrio (Ganancias=Pérdidas) versus un potencial de 9,3 MMU\$ en ganancias anuales. (ECOPETROL-GRB, 2016).

El inventario y la proyección actual de crudos de ECOPETROL, muestra que no se contará con crudos Parafínicos en el corto plazo, razón por la cual la proyección de producción de la planta continuará dependiendo de crudos de baja calidad y la producción residual del campo CUP.

A nivel mundial compañías como Shell, Exxon, Chevron y el IFP han enfrentado el problema de baja disponibilidad de crudos Parafínicos, ante esto han desarrollado tecnologías basadas en hidroprocesamiento para producir bases lubricantes calidad Tipo II según clasificación API a partir de gasóleos y destilados provenientes de crudos intermedios (Washington, D.C Patente n° 5,935,416, 1999).

Paralelamente la planta cuenta con la U-1110 Hidrotratamiento Nafténico, la cual tiene en su diseño definido recibir carga de destilados de vacío provenientes de crudo Nafténico de la unidad de destilación y realizar un hidrotratamiento de baja severidad para producir Bases Nafténicas. Esta operación se realiza solo durante 10 días al mes y el resto de este periodo la unidad queda fuera de servicio por baja disponibilidad de carga, dejando 20 días para procesar cargas alternativas.

Teniendo en cuenta que las tecnologías para producción de Bases a partir de gasóleos implican hidrotratamiento y la disponibilidad de la unidad de hidrotratamiento Nafténico que tiene una configuración similar a las tecnologías mencionadas en este trabajo, se quiere realizar una evaluación técnica de esta unidad (U-1110) para producir bases lubricantes a partir de gasóleos de vacío, con una adaptación de las tecnologías de hidroprocesamiento existentes y con el objetivo de obtener productos que cumplan con los parámetros de calidad para Bases Lubricantes de Tipo I y II según API con los cuales se pueda recuperar el potencial de ganancias económicas de aproximadamente 9.5 MMU\$/Año.

Adicionalmente en esta evaluación se incluirá una propuesta conceptual que incluirá la integración de la U-1110 bajo el esquema propuesto con el resto de las unidades de la planta y la reducción del uso de aditivo mejorador del índice de viscosidad que se utiliza actualmente.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo General**

Evaluar técnicamente si la unidad de hidrotratamiento U-1110 de la GRB puede adaptarse para producir Bases lubricantes tipo I y II mediante un proceso de Hidroprocesamiento de gasóleos de vacío.

### **2.2 Objetivos específicos**

Definir la tecnología para producir bases lubricantes mediante Hidroprocesamiento que pueda ser adaptada más fácilmente en la U-1110 bajo los parámetros de cargas y equipos disponibles, capacidad de proceso, constructibilidad e integración al esquema de producción.

Realizar simulación de la U-1110 de la GRB con la tecnología definida, que incluya las secciones de calentamiento, reacción y despojo

Evaluar en planta piloto 2 catalizadores comerciales de hidrocraqueo para producción de bases lubricantes con condiciones de operación dentro de límites de diseño de la U-1110 utilizando como carga destilados de vacío de la U-130.

Diseñar un diagrama de flujo de proceso PFD, un diagrama de banderas y P&IDs Red line mark up, con la configuración propuesta para la U-1110 y su integración con las demás unidades de proceso de la planta de Parafinas y lubricantes.

Realizar un análisis de riesgo “HAZOP” para cada uno de los equipos mayores de proceso de la U-1110 y una propuesta conceptual para eliminar las posibles restricciones que se puedan presentar en cuanto a seguridad y capacidad de proceso para implementar la propuesta.

### 3. Metodología

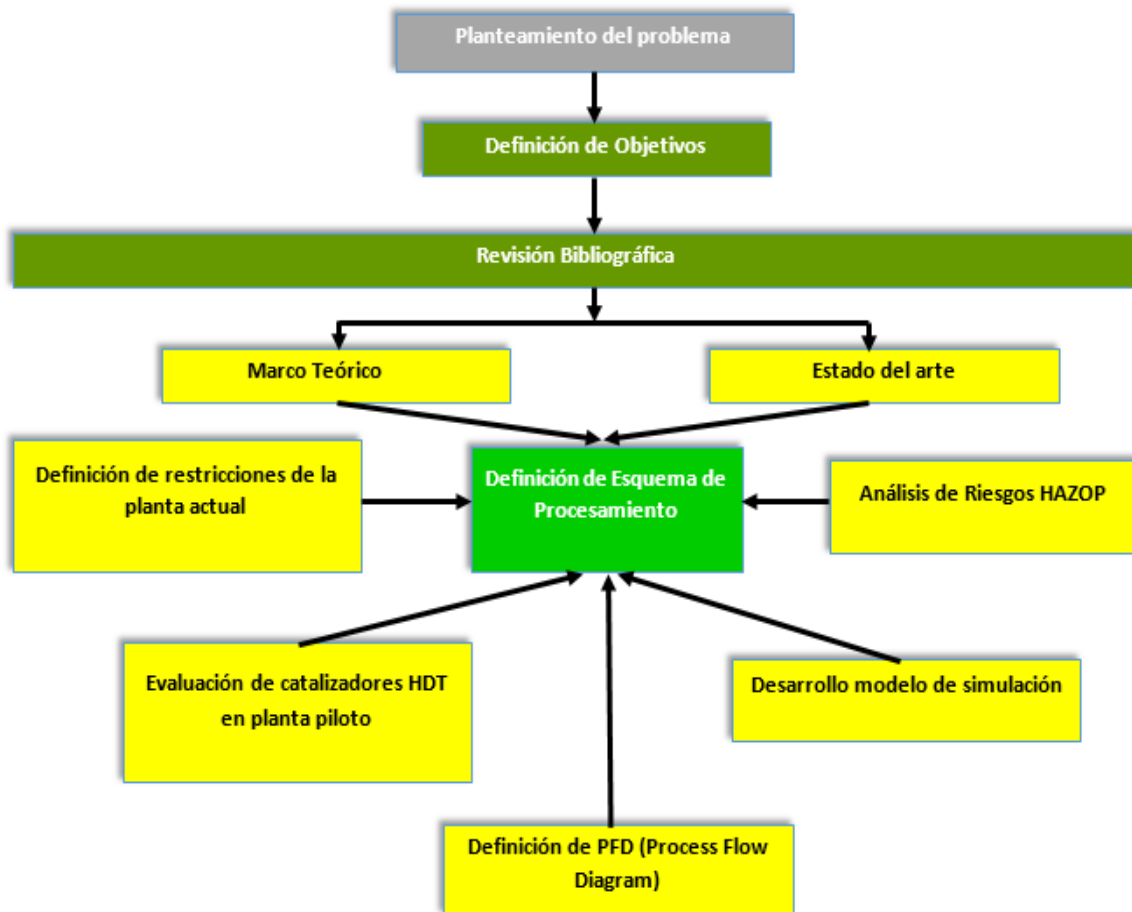


Figura 2. Metodología para el desarrollo del proyecto

#### Revisión bibliográfica:

Durante esta etapa se realiza un levantamiento de información de casos de éxito de conversión de unidades HDT y HCK para producción de bases lubricantes, mediante búsqueda en bases de datos, revistas técnicas, proveedores de catalizadores ECP etc.

- **Elaboración del modelo de simulación de la U-1110**

En esta etapa se elabora el modelo de simulación de la U1110 en el software PRO II, que incluya la zona de carga, reacción y despojo utilizando los flujos y rendimientos teóricos para evaluar la capacidad de los equipos

- **Evaluación de catalizadores HCK en planta piloto**

Se realizan corridas con 2 catalizadores comerciales, evaluando su desempeño bajo 2 sets de condiciones operacionales determinados con el modelo de simulación, en las unidades de Hidrotratamiento del ICP (Instituto Colombiano del Petróleo) con el objeto de validar rendimientos y calidades bajo la configuración seleccionada

- **Definición de PFD para la U1110**

De acuerdo con las configuraciones disponibles y validando en el modelo de simulación con las corridas de planta piloto, se define la mejor configuración a utilizar en la U-1110. Paralelamente se validará la integración con las demás unidades de proceso y se realizará un diagrama de proceso PFD y el balance de masa global de todo el esquema integrado.

- **Definición de restricciones**

Con los resultados de planta piloto y el modelo de simulación se definen las condiciones de proceso a utilizar y bajo las mismas se realiza un análisis integral de riesgos y una ingeniería conceptual para definir y proponer solución a las posibles restricciones en cuanto a seguridad y capacidad de la U-1110

- **Análisis de riesgos HAZOP:**

De acuerdo con los resultados de simulación y planta piloto se realiza un análisis de riesgo con la metodología HAZOP donde se identifica riesgo en toda la unidad y se generan las recomendaciones para la mitigación de esos riesgos.

## 4. Marco Teórico

### 4.1 Clasificación de las Bases Lubricantes

Las bases lubricantes se diferencian unas de otras mediante la clasificación realizada por el Instituto Americano del Petróleo (API por sus siglas en inglés), generando una clasificación estándar para las bases lubricantes con el objetivo de categorizar su calidad. Esta clasificación se divide en los Grupos I, II, III, IV y V. Los Grupos I, II y III son bases lubricantes minerales, con diferentes niveles de refinación como se muestra en la tabla 1.

De acuerdo con los estudios realizados, se ha identificado que el mejor aceite para ser usado como base lubricante, es el que tiene una base libre de azufre y bajos contenidos de aromáticos, debido a que son indeseables por la inestabilidad de sus enlaces moleculares. De acuerdo con lo anterior una base lubricante debe contener mayor número de moléculas saturadas, lo que la hace más estable térmicamente y con mejor estabilidad a la oxidación. (API 1509, 2012).

**Grupo I:** Bases con menos de un 90% de saturados, un contenido de azufre mayor a 0,03% y con un rango de viscosidad entre 80 y 120. El rango de temperatura de estas bases es de 32 a 150°F.

Las bases del grupo I son producto del proceso de refinación con solvente, uno de los procesos más simples de refinación, por esta razón son las bases más económicas del mercado. (API 1509, 2012)

**Grupo II:** Estas son bases de alta calidad que en su composición molecular contienen moléculas saturadas mayor al 90% (máximo 10% de aromáticos) y menos de 300 ppm de azufre. Esta composición le otorga características superiores de desempeño y de pureza al compararla con las bases del grupo I, especialmente en relación con la estabilidad térmica, la estabilidad a la oxidación y control de la volatilidad que cumplan con los requerimientos del mercado, también tienen un color más claro y un mayor costo en comparación con las bases del grupo I. Su cuerpo debe ser resistente a la descomposición y el cizallamiento. Se debe tener en cuenta que su cizallamiento en situaciones de estrés frecuentemente es 45% menos que los del grupo I y su resistencia a la degradación extiende su periodo de uso, lo que la convierte en una base de mejor calidad. La producción de bases tipo II involucra el proceso de hidrocrqueo que consiste en la reacción de un producto parafínico con hidrógeno en presencia de un catalizador, que promueve la reorganización molecular y la ruptura de moléculas.

Las reacciones presentes incluyen la saturación de aromáticos (hidrodesaromatización [HDA]) y la eliminación casi completa de azufre (hidrodesulfuración [HDS]) y nitrógeno (hidrodesnitrificación [HDN]). (API 1509, 2012).

**Grupo III:** Estas bases lubricantes contienen más de 90% de saturados, menos de 0,03% de azufre y un índice de viscosidad (IV) mayor a 120. Estas bases normalmente vienen de procesos

de hidrocrqueo (alta presión y temperatura), que permite obtener una base de una calidad más pura. A pesar de provenir del crudo, algunas veces se hace referencia a estas bases como carbonos sintetizados, debido al proceso de producción. El hidrotratamiento que se aplica a las bases lubricantes, para lograr productos de los grupos II y III remueven las moléculas heteroatómicas (S, N) y convierten los aromáticos en parafinas o naftenos. Sin embargo, los procesos utilizados limitan la viscosidad a 40 °C de los grupos II y III a 120 y 40 centi-Stokes respectivamente, por lo que se requiere agentes espesantes para satisfacer los requisitos de la mayoría de las aplicaciones industriales. La estabilidad térmica no la puede mejorar ningún aditivo y la base se descompone más o menos rápido dependiendo de la estabilidad térmica de ésta al agotarse el aditivo antioxidante. Comparado con las bases del grupo I, las bases del grupo II aglomeran menos carbón y pueden tener un índice de viscosidad más alto en algunos casos. La presencia de nitrógeno favorece la corrosión ácida afectando la metalurgia de los componentes. Las bases grupo I no son recomendables para formulación de aceites con exigencia de desempeño, además su destilación y refinación es menos exigente en cuanto al proceso por lo tanto más económicas. (API 1509, 2012).

**Grupo IV:** Estas bases son las polyalfaolefinas (PAOs). Estas bases sintéticas son fabricadas mediante el proceso de síntesis química; contienen más de 90% de saturados, 0% de azufre y un índice de viscosidad mayor a 140. Son excelentes para ser usadas en condiciones de frío extremo y en aplicaciones de alta temperatura. (API 1509, 2012). La planta de destilados medios de Shell en Bintulu-Malaysia, puesta en servicio en 1997, convierte 100 MPCED de gas natural en 12500 Barriles/día de destilados medios, gasolina, Kerosene, Nafta, lubricantes tipo IV y varios grados de Parafina utilizando la tecnología GTL (Gas to liquid). (Fleisch, 2002)

**Grupo V:** La clasificación de bases del grupo V contiene todos los otros tipos de bases: Siliconas, ésteres de fosfato, polialquilén glicol (PAG), poliolester, biolubricantes, etc. Estas bases son utilizadas para ser mezcladas con los otros tipos de bases para mejorar las propiedades como lubricante. Por ejemplo, los ésteres pueden soportar mayor trabajo a altas temperaturas y proveen una mayor detergencia comparado con las bases del grupo IV, lo que permite aumentar las horas de uso (API 1509, 2012)

#### 4.2 Índice de Viscosidad

El comportamiento de una base lubricante a temperaturas comprendidas entre el punto de nube (Cuando empiezan a aparecer cristales) y la temperatura más alta a la cual empieza la degradación o volatilización de la base es de especial interés para los formuladores de lubricantes. La susceptibilidad de la viscosidad a la temperatura depende de la composición de la base, la cual está determinada por la carga utilizada para su producción, el proceso de manufactura y las condiciones de operación del proceso. (Lynch, 2008).

Dean y Davis de la compañía Standard Oil, en 1929 desarrollaron un método para expresar la relación entre la viscosidad y la temperatura de cualquier base lubricante expresado por un simple número, originalmente de 0 a 100 pero más usado actualmente de 0 a 200. Este número fue desarrollado a partir del desarrollo de graficas de viscosidad de hidrocarburos a 2 temperaturas, en su momento 100 y 210°F y actualmente 40 y 100°C.

Para desarrollar el método, se midieron las viscosidades a 100°F y 210°F para fracciones de crudos de Referencia (Crudo Pensilvania y Crudo Costa del Golfo). Las muestras usadas fueron

de muy baja y muy alta dependencia de la temperatura, adicionalmente se asumió que todas las fracciones de cada crudo tenían el mismo índice de viscosidad IV.

Las fracciones del crudo Pensilvania fueron designadas como la serie H y se les asignó un índice de viscosidad de 100 debido a que su viscosidad presentaba mínimo cambio con la temperatura, con estas viscosidades se elaboró la curva de IV 100; mientras que las fracciones de Crudo Costa del Golfo se designaron como la serie L y un índice de viscosidad 0 ya que su viscosidad cambió significativamente con la temperatura, con estas viscosidades se elaboró la curva de IV 0.

El índice de viscosidad se define por la posición de la viscosidad a 100°F de la muestra entre las viscosidades a 100°F de las curvas de 0 y 100 IV a la misma viscosidad a 210°F como se muestra en la figura 3. El índice de viscosidad IV se expresa como un porcentaje de la posición de la muestra entre la curva de IV 0 e IV 100.

$$IV = \frac{100 * (L - U)}{(L - H)}$$

Donde U es la viscosidad a 100°F de la muestra, L y H son las viscosidades a 100°F de las series L y H teniendo la misma viscosidad a 210°F de la muestra.

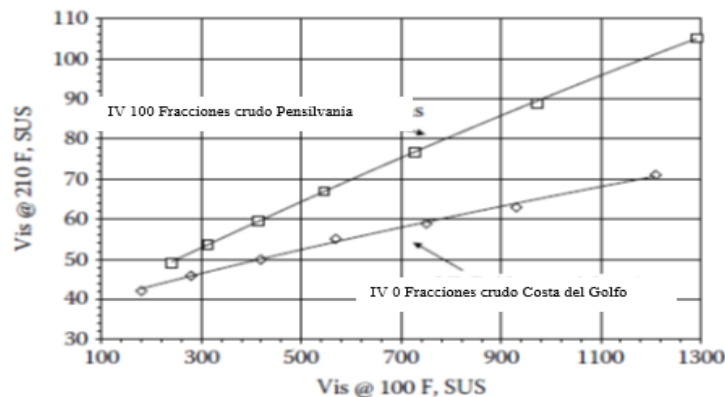


Figura 3. Desarrollo del concepto del índice de viscosidad. Adaptado de: (Lynch, 2008)

**SUS: Unidades universales Saybolt.**

El método del IV fue adaptado rápidamente por la industria y se convirtió en el método ASTM D567, este fue aplicado a procesos de producción de bases a través de refinación con solventes para rangos de IV de 0 a 100, sin embargo se encontraron deficiencias para muestras con IV mayor a 100, por tanto fue modificado y reemplazado por el método ASTM D2270. (Lynch, 2008)

**4.2.1 Índice de Viscosidad y la Composición.** Básicamente las moléculas lineales largas tiene un alto IV, las n-parafinas tiene un IV en un rango de 180 a 200 mientras que moléculas compactas rígidas como anillos múltiples fusionados de naftenos y aromáticos tienen un IV muy bajo o negativo. Las ramificaciones en las moléculas largas de parafinas generan un decrecimiento en el índice de viscosidad de aproximadamente 30 unidades, cuando se presentan enlaces de cadenas largas de n-parafinas con mono-aromáticos estas tienen un IV mayor a 100, sin embargo cuando el enlace es con anillos múltiples de aromáticos o naftenicos el índice de viscosidad disminuye considerablemente. (Lynch, 2008)

En resumen, el índice de viscosidad de una base lubricante decrece en el siguiente orden:

*Isoparafinas con pocas ramificaciones > Isoparafinas con multiples ramificaciones*  
*> Diaromaticos > Poliaromaticos*

**4.3 Hidrotratamiento**

Los procesos de Hidrotratamiento en refinerías han sido desarrollados con diversos objetivos y cargas como son: (Albemarle, 2016)

- Remoción de azufre y nitrógeno de cargas antes de su posterior procesamiento
- Reformación, Craqueo Catalítico Fluido (FCC), Hidrocraqueo
- Remoción de azufre y nitrógeno de los productos
- Producción de diésel de ultra bajo contenido de sulfuro (ULSD), Kerosene, Jet Fuel, Gasolina de FCC
- Adición de hidrógeno
- Reducir gravedad API de cortes de hidrocarburos pesados
- Reducir el contenido de aromáticos (mejorar índice de cetano, mejorar rendimientos en FCC, Producción de Bases lubricantes)
- Remoción de venenos y partículas contaminantes
- Remover metales contaminantes (Ni, V, Si, As etc.)
- Atrapar partículas
- Saturar compuestos reactivos

En la figura 4 se muestra la aplicación de los procesos de hidrotratamiento en una configuración típica de refinería.

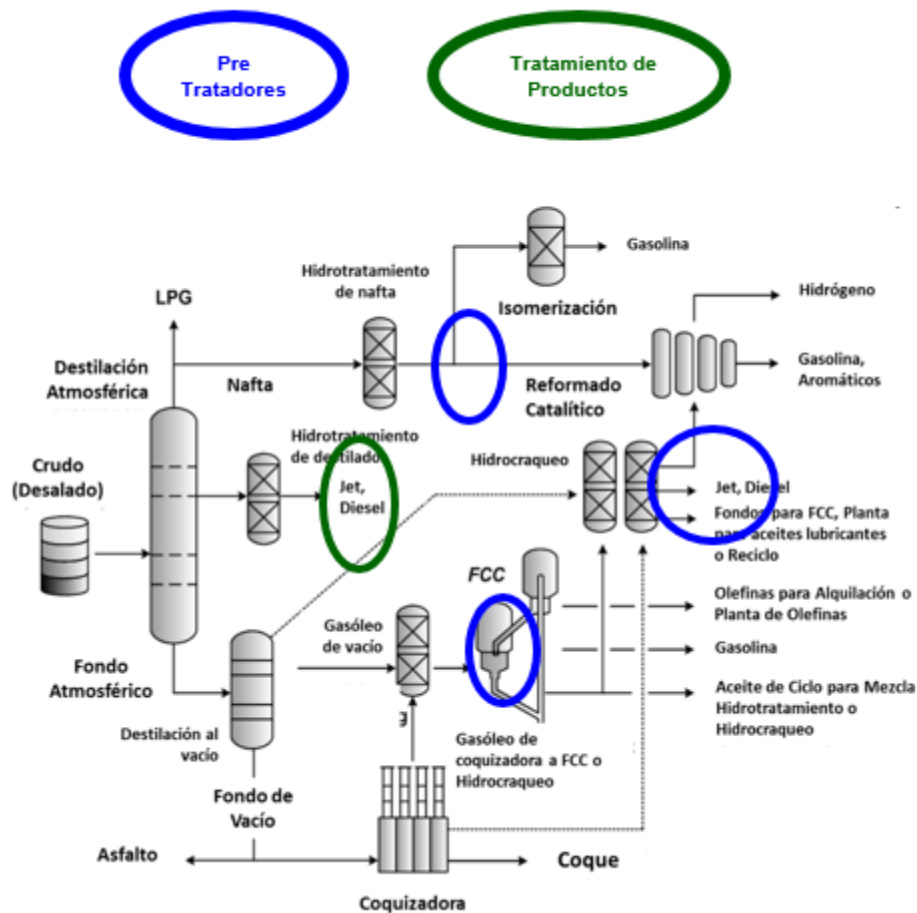


Figura 4. Procesos de hidrotratamiento en Refinería. Adaptado de: (Albemarle, 2016)

El mercado de las bases lubricantes hasta los años 80 estaba cubierto en su mayoría por bases lubricantes de tipo I. No obstante, con el desarrollo de las tecnologías de hidrotratamiento y los requerimientos para los nuevos diseños de motores, equipos rotativos y demás aplicaciones, las bases lubricantes de tipo II, tienen mayor demanda. Hoy en día alrededor del 60% del mercado mundial corresponde a estas últimas bases.

Las especificaciones para las bases lubricantes tipo I según API (rangos de IV entre 95 y 105), no tienen limitaciones con respecto al contenido de azufre y porcentaje de Aromáticos. En la

práctica estas se obtienen a partir del proceso de refinación con solventes, pero para obtenerlas de mayor calidad, es necesario reducir los compuestos aromáticos por debajo del 10% y el contenido de azufre menor a 0,03% w, para esto se requiere de hidroprocesamiento.

Las Bases tipo II y III son obtenidas a partir del hidrotratamiento de gasóleos de vacío (Vacuum Gasoil VGO), tienen bajo contenido de azufre, un porcentaje de compuestos saturados mayor al 90% (Aromáticos < 10%) y su rango de IV se encuentra entre 105 y 120.

Estas bases se obtienen mediante la reacción de hidrotratamiento severo entre cargas parafínicas, típicamente destilados, VGO y aceite desasfaltado (DAO), con hidrógeno en presencia de un catalizador, el cual promueve la reorganización molecular y el craqueo. Las reacciones que tienen lugar en la producción de lubricantes se dividen en: Saturación de aromáticos HDA (Hidrodearomatización), eliminación de azufre HDS y de nitrógeno HDN en las cuales se generan subproductos de bajo peso molecular debido al craqueo y rotura de anillos de las cicloparafinas y aromáticos a cadenas lineales.

S. Bull y A. Marmin describen un proceso donde la unidad de extracción con solvente del proceso convencional es reemplazado por un hidrotratador obteniendo una base lubricante de alta calidad. (Bull, 1979)

Típicamente las reacciones de hidrotratamiento tienen lugar en un lecho fijo de catalizador a altas presiones parciales de hidrógeno (1500 a 4000 psig) y temperaturas por encima de los 600°F. El material base del catalizador utilizado en este proceso es silica – alúmina con óxidos de metales de los grupos VI y VII (Níquel, Cobalto, Molibdeno, Tungsteno).

La primera planta comercial en producir lubricantes mediante hidroprocesamiento fue la de la refinería de la Empresa Nacional Calco Sotelo en Puerto Llano España, esta planta fue diseñada por el Instituto Francés del Petróleo (IFP) para producir bases con un IV de 95 o mayor, entró en servicio en 1967 y su carga fue gasóleo pesado de vacío HVGO y aceite desasfaltado DAO de Aramco Middle East crudes. La segunda planta en producir bases por hidrotratamiento fue la de Idemitsu Kosan en la refinería de Chiba Japón en 1969 y a continuación la refinería de Sun's Yabacoa en Puerto Rico en 1971, estas 2 últimas con licencia Chevron. (Lynch, 2008)

La configuración típica para una planta de hidrotratamiento de lubricantes comprende una bomba de carga de alta presión la cual envía la carga a un horno, después de este la carga se mezcla con hidrógeno de reciclo a alta presión, esta mezcla ingresa a un reactor de lecho empacado el cual posee inyecciones de hidrógeno de quench<sup>3</sup> para controlar la generación de incrementos acelerados de temperatura de reacción. El efluente de reacción pasa a un separador de alta presión el cual es la succión del compresor de hidrógeno de reciclo, posteriormente el efluente va a un separador de baja presión donde se separan gases livianos (C1-C5, H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub>), el líquido separado se carga a una torre de separación atmosférica que lo separa en corrientes livianas como son Nafta, jet y diésel y un producto parafínico de fondo, este último se carga a una torre de separación al vacío donde se estabiliza y se envía a almacenamiento para un proceso posterior de desparafinado.

La química que ocurre dentro de un reactor de hidrocrackeo o de hidrotratamiento severo es compleja debido a la variedad de estructuras que componen la carga y los diferentes tipos de reacciones catalíticas que ocurren. (Lynch, 2008)

---

<sup>3</sup> Quench: Corriente de hidrógeno o nitrógeno a menor temperatura que la de reacción inyectada al reactor de hidrotratamiento para disminuir la temperatura en el lecho de catalizador.

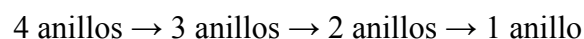
Las principales reacciones envueltas en este proceso son:

- Saturación de Aromáticos – Hidrodearomatización HDA
- Remoción de azufre HDS
- Remoción de Nitrógeno HDN
- Hidrocraqueo/Isomerización HCK

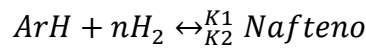
**4.3.1 Hidrodearomatización HDA.** Compuestos como nitrógeno, azufre, aromáticos y compuestos polares aumentan en composición a medida que incrementa el punto de ebullición de los cortes de crudo. En el proceso tradicional de producción de lubricantes el paso de extracción líquido-líquido remueve algunos compuestos aromáticos, especialmente los policíclicos aromáticos de bajo índice de viscosidad los cuales contribuyen a la oxidación y a la formación de depósitos; la etapa de *hydrofinishing* reduce los niveles de aromáticos polinucleares. No obstante, estas condiciones son de muy baja severidad para reducir los monoaromáticos y diaromáticos. Los lubricantes obtenidos por el proceso convencional contienen alrededor del 25% de compuestos aromáticos con cantidades significativas de azufre y nitrógeno.

La reducción de aromáticos esta generalmente limitada por el tiempo de residencia en el reactor, la actividad sulfurada del óxido de metal del catalizador y por consideraciones termodinámicas. Para reducir estas restricciones es necesario tener cargas con mínimo contenido de nitrógeno, azufre y procesamiento a altas presiones.

La saturación de aromáticos ocurre principalmente en un mecanismo por pasos:



Las altas temperaturas son desfavorables para la hidrogenación de aromáticos mientras que se requiere de alta presión para ser substancialmente hidrogenados. La hidrodearomatización es un proceso termodinámicamente reversible, lo que significa que los naftenos pueden perder hidrógeno para formar aromáticos en las condiciones apropiadas



La constante de equilibrio K para la reacción está dada por:

$$K_{eq} = \frac{[Nafteno]}{[ArH] * [H_2]} = \frac{K_1}{K_2}$$

A altas presiones parciales de Hidrógeno, la reacción se direcciona hacia la derecha y debido a que la reacción HDA es exotérmica, altas temperaturas incrementan el nivel de aromáticos en el equilibrio. En las reacciones de HDA, como se muestra en la figura 5, si se eleva la temperatura del reactor decrece el nivel de aromáticos en el producto, entonces se dice que la reacción se encuentra bajo control cinético  $K_1 > K_2$ , si se continúa incrementando la temperatura se presentan un incremento en el nivel de aromáticos, entonces  $K_2 > K_1$  y la reacción está bajo control termodinámico.

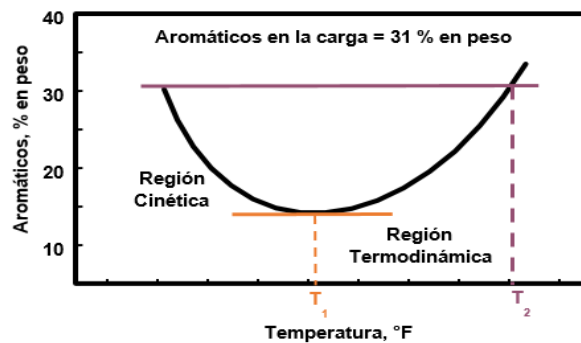


Figura 5. Control cinético y termodinámico de la reacción de hidrotratamiento. Adaptado de: (Albemarle, 2016)

El control termodinámico de la reacción, el cual no es deseado se presenta a muy bajas presiones parciales de hidrógeno o muy altas temperaturas, las condiciones a las cuales se pasa del control cinético al termodinámico dependen del tipo de aromático de la carga.

Los mecanismos de reacción de la hidrogenación de compuestos aromáticos típicos se muestran a continuación en la figura 6.

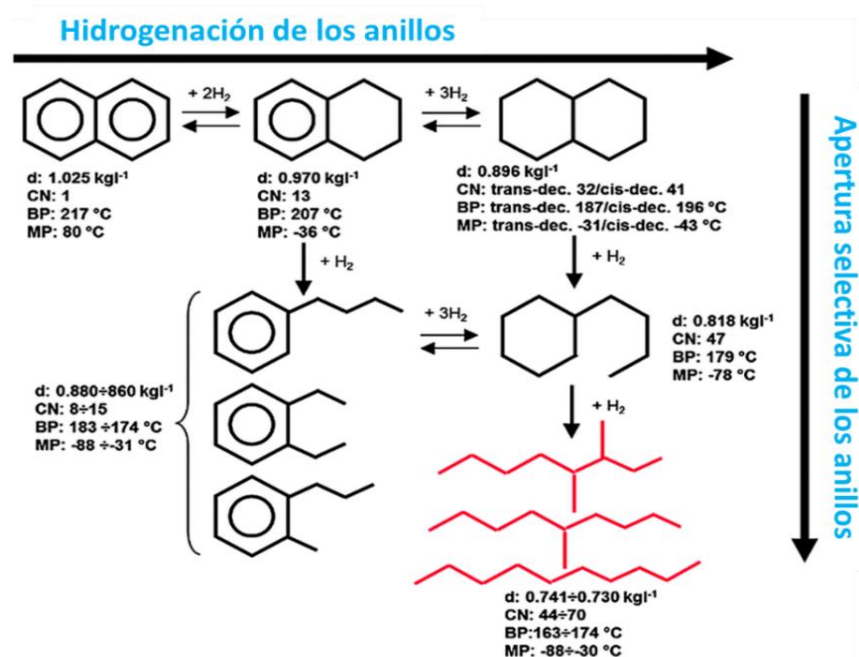


Figura 6. Mecanismo de saturación de aromáticos. Adaptado de: (Bellusi, 2016)

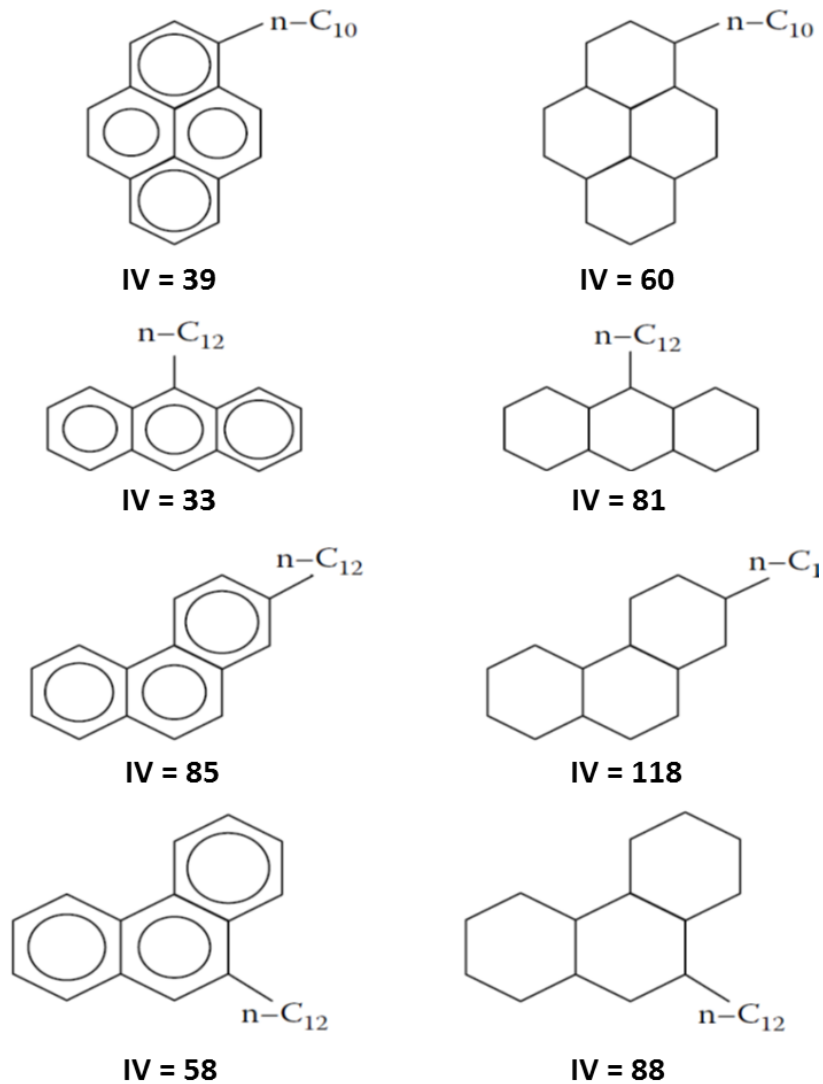
d: Densidad, CN: Numero de carbonos, BP: Punto de ebullición, MP: Punto de Fusión

Bajo condiciones de control cinético, la velocidad de saturación de anillos poliaromáticos es más rápida que la de monoaromáticos sobre catalizadores de molibdeno y tungsteno.

*Triaromáticos > Diaromáticos > Monoaromáticos*

Por tanto, los triaromáticos se convierten más rápidamente a diaromáticos que los diaromáticos en monoaromáticos.

Los cambios en la estructura de los compuestos aromáticos incrementan el IV como se muestra en la figura 7.



IV = Índice de Viscosidad

Figura 7. Cambios de índice de viscosidad posible con hidrotatamientos. Adaptado de: (Lynch, 2008)

La saturación de aromáticos es un proceso exotérmico para el cual las entalpías de reacción pueden ser calculadas por la diferencia de las entalpías de formación de los productos y las entalpías de los reactantes

$$\Delta H = \sum \Delta H_f \text{ Productos} - \sum \Delta H_f \text{ Reactivos}$$

En la siguiente tabla se presentan los valores experimentales para las entalpías de reacción de los monoaromáticos, estas decrecen con el incremento en la sustitución y el número de anillos aromáticos a ser saturados.

Tabla 4.

*Entalpías de reacción de compuestos aromáticos.*

Reactant	$\Delta H_f(\text{reactant}),$ kJ/Mole	Product	$H_f(\text{product}),$ kJ/Mole	$H,$ kJ/Mole
Benzene	49.0	Cyclohexane	-156.4	-205.4
Toluene	12.4	Methylcyclohexane	-190.1	-202.5
Ethylbenzene	-12.3	Ethylcyclohexane	-211.9	-199.6
Cyclohexylbenzene	-76.6	Cyclohexylcyclohexane	-273.7	-197.1
o-Xylene	-24.4	<i>cis</i> -1,2-Dimethylcyclohexane	-211.8	-187.4
o-Xylene	-24.4	<i>trans</i> -1,2-Dimethylcyclohexane	-218.2	-193.8
Tetrahydronaphthalene	-29.2	<i>cis</i> -Decahydronaphthalene	-219.4	-190.2
Tetrahydronaphthalene	-29.2	<i>trans</i> -Decahydronaphthalene	-230.6	-201.4
Naphthalene	-77.9	<i>trans</i> -Decahydronaphthalene	-230.6	-308.5

Nota: (Lynch, 2008)

Es importante tener en cuenta que compuestos policíclicos aromáticos (PAHs) pueden formarse por reacciones de hidrocrqueo, los cuales juegan un rol en la estabilidad térmica de las bases lubricantes terminadas, especialmente para procesos de producción de bases con alto IV (Mayor al 95).

La formación PAHs se da a partir de naftenos mediante deshidrogenación, debido a factores termodinámicos. Debido a que la mayoría de PAHs presentan color, estos pueden ser removidos en un paso final de estabilización. Las condiciones para su producción son de temperaturas mayores a 700°F y presiones menores a 2000 psi, su formación reduce la vida del catalizador a través de la formación de coque y su color rojo afecta la calidad del producto final. Los productos de final de corrida (EOR) de hidrocrqueo muestran un alto contenido de PAHs en comparación con los de SOR.

**4.3.2 Hidrodesulfurización.** La desulfuración depende de los tipos de enlace carbón-azufre presentes en la carga a tratar. Alquil – sulfuros y polisulfuros tienen enlaces débiles, los cuales reaccionan rápida y completamente durante el hidrotreatmento, mientras que el azufre contenido en sistemas de Tiofenos presenta enlaces más fuertes. En la figura 8 se presentan las reactividades del azufre en sistemas con anillos aromáticos.


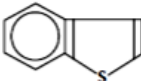
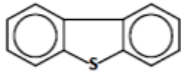
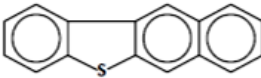
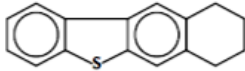
Reactante	Estructura	Constante de velocidad relativa de Pseudo primer orden
Thiophene		1.00
Benzothiophene		0.59
Dibenzothiophene		0.04
Benzo[b]naphtha[2,3-d]thiophene		0.12
7,8,9,10-Tetrahydrobenzo[b]naphtha [2,3-d]thiophene		0.06

Figura 8. Reactividad de compuestos azufrados. Adaptado de: (Lynch, 2008)

Los compuestos azufrados aromáticos no tiofénicos<sup>4</sup> reaccionan más rápidamente que los dibenzotiofenos como se muestra en la figura 9.

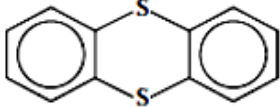
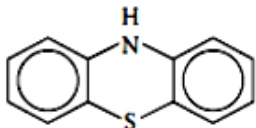
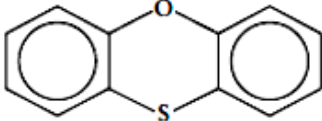
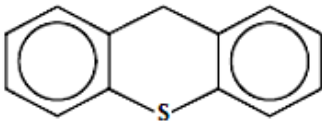
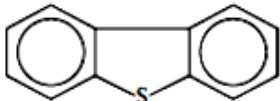
Reactante	Estructura	Constante de velocidad relativa de Pseudo primer orden
Thianthrene		12.5
Phenothiazine		11.7
Phenoxathin		10.8
Thioxanthene		9.2
Dibenzothiophene		1

Figura 9. Comparativo en velocidades de reacción de compuestos aromáticos azufrados. Adaptado de: (Lynch, 2008)

En adición, algunos compuestos de dibenzotiofeno sustituidos con radicales alquil reaccionan muy lentamente y permanecen en los productos hidrotratados, dificultando la obtención de

<sup>4</sup> Tiofeno: Es un compuesto heterocíclico con fórmula C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S. Es un anillo plano de cinco miembros, aromático. Relacionados al tiofeno están el benzotiofeno y el dibenzotiofeno, que contienen el anillo de tiofeno unido a uno o dos anillos de benceno respectivamente

productos de ultra bajo azufre. En la figura 10 se muestran las velocidades de reacción de estos compuestos.

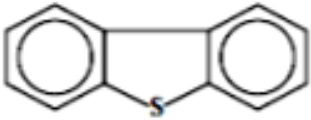
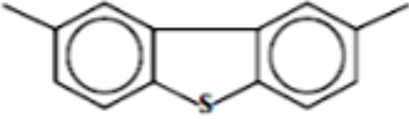
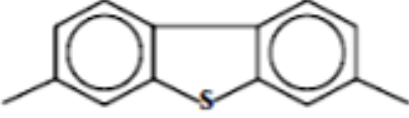
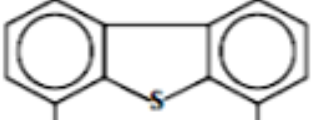
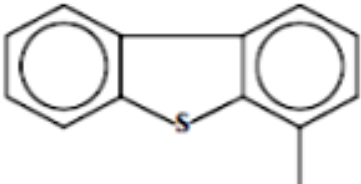
Reactante	Estructura	Constante de velocidad relativa de Pseudo primer orden
Dibenzothiophene		1.00
2,8-Dimethyldibenzothiophene		0.91
3,7-Dimethyldibenzothiophene		0.48
4,6-Dimethyldibenzothiophene		0.07
4-Methylbenzothiophene		0.09

Figura 10. Velocidades de reacción de compuestos dibenzotiofenos. Adaptado de: (Lynch, 2008)

Los dibenzotiofenos reaccionan mediante 2 vías como se muestra en la figura 11, la hidrogenólisis en la cual los enlaces carbono azufre de los anillos son reemplazados por enlaces carbono hidrógeno, llevando a la apertura del anillo y la formación de bifenilos; la segunda vía es la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos para producir ciclohexilbenceno. La primera vía

requiere de 2 moles de Hidrógeno mientras que la segunda requiere de 5 moles. Los catalizadores de Cobalto Molibdeno favorecen la primera vía, mientras que los de Níquel Molibdeno la segunda.

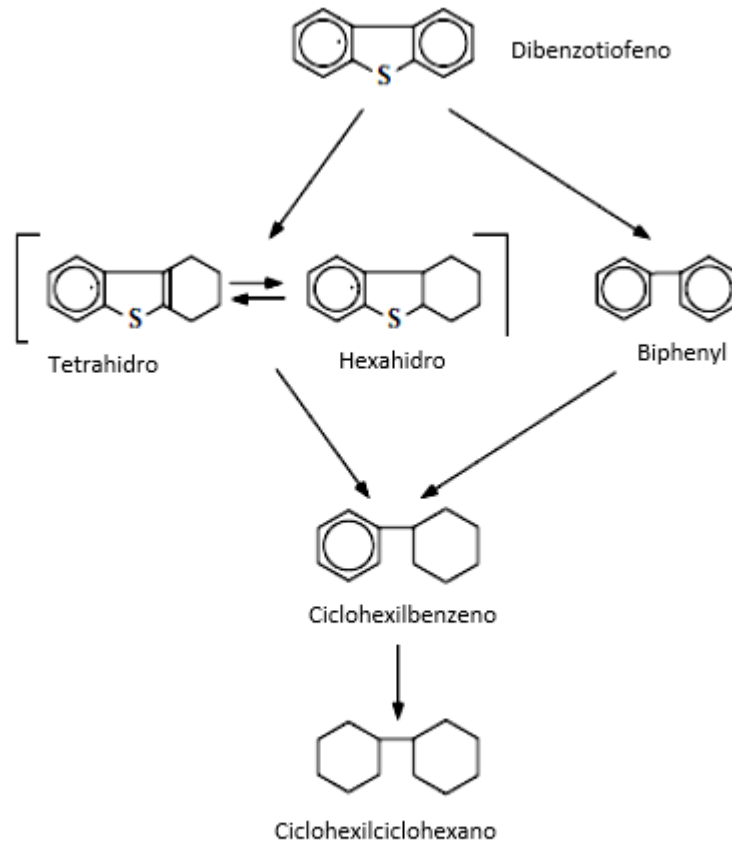


Figura 11. Mecanismos de reacción de compuestos dibenzotiofenos. Adaptado de: (Lynch, 2008)

**4.3.2 Hidrodenitrificación.** Generalmente los niveles de Nitrógeno en las bases lubricantes no son de mayor relevancia como el azufre y los aromáticos. En el proceso de extracción con solventes el nitrógeno puede alcanzar valores de cientos de partes por millón mientras que el hidrocraqueo reduce su contenido a valores de 10 ppm o menos. En procesos híbridos donde la extracción precede el hidrotreamiento, la reducción del hidrógeno en la carga tiene un efecto marcado en la

actividad del catalizador de hidrotratamiento, debido a la absorción del nitrógeno en los sitios ácidos del catalizador.

La reacción de HDN se realiza por vía saturación de los 5 carbonos del anillo para compuesto tipo Pirroles<sup>5</sup> y para los seis miembros del anillo para tipo Piridina, la ruta predominante es la rotura del enlace C–N como se muestra en la figura 12.

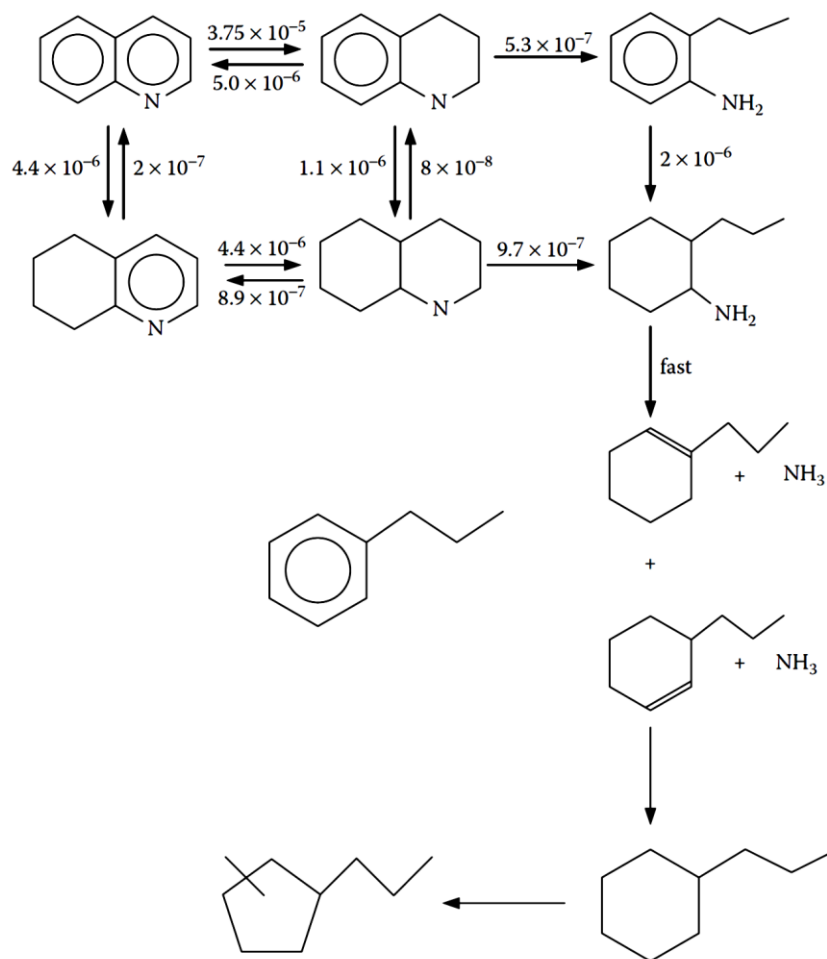


Figura 12. Mecanismos de reacción HDN. Adaptado de: (Lynch, 2008)

<sup>5</sup> Pirrol es un compuesto químico orgánico aromático y heterocíclico, un anillo de cinco miembros con la fórmula  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ .

**4.3.3 Hidrocraqueo.** El hidrocraqueo es un proceso de hidrotratamiento bajo presión de hidrógeno y altas temperaturas donde parte de las moléculas de la carga se reducen en su peso molecular, la producción de lubricantes es una forma de hidrocraqueo suave con el cual es posible obtener bases TIPO II según API.

EL hidrocraqueo genera un menor rendimiento de base lubricante debido a la conversión a hidrocarburos de 20 carbonos o menos, este proceso se direcciona a la producción de bases de menor viscosidad por ejemplo con la carga utilizada para la producción de una Base Bright stock mediante el proceso de extracción con solventes, en hidrocraqueo se producen bases de rango medio y liviano.

El mecanismo de reacción que se ajusta para el hidrocraqueo es el de la reacción vía ion *carbenium* como se muestra en la figura 13.

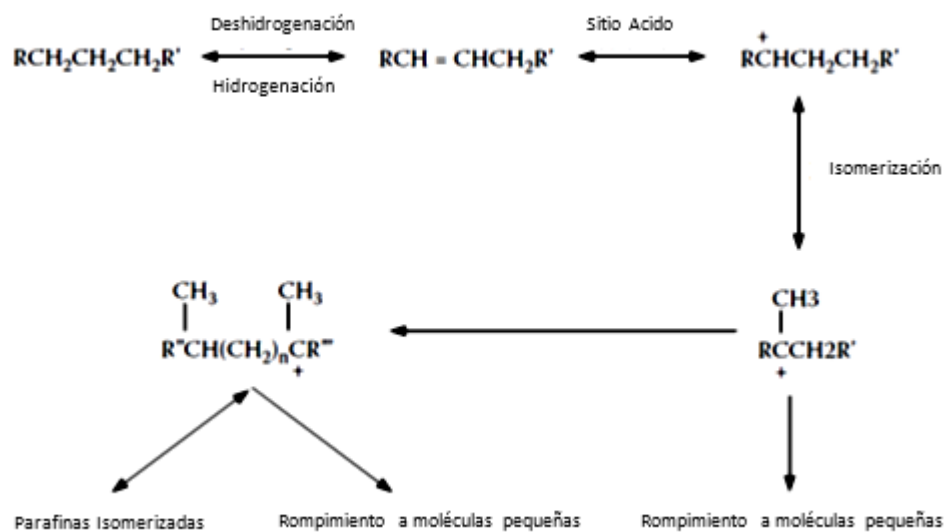


Figura 13. Mecanismos de reacción HCK. Adaptado de: (Lynch, 2008)

**4.3.4 Catalizadores de Hidrotratamiento.** Hasta los años 70s todos los diferentes procesos de hidrotratamiento fueron ofertados como procesos licenciados, desde esa época hasta ahora los procesos de hidrotratamiento son ofertados sin licencias y sus catalizadores son comercializados como *comodities*. Hoy en día Chevron, IFP y UOP ofrecen únicamente el proceso de hidrotratamiento de residuo bajo licencia.

Los catalizadores de hidrocraqueo tienen una función dual, craqueo de hidrocarburos de alto peso molecular y la hidrogenación de insaturados formados durante la etapa de craqueo y presentes en la carga.

Un catalizador típico consiste en una Fase Activa soportada. Estos catalizadores son producidos mediante el recubrimiento de alúmina extrudada con metales potencialmente activos como son Cobalto (Co), Níquel (Ni) y Molibdeno (Mo) en su forma de óxidos, convertidos a su forma sulfurada durante el proceso de activación.

Los catalizadores que tiene mayor potencial de hidrogenación son los NiMo, su mejor desempeño se realiza cuando se utiliza a altas presiones de hidrógeno.

Las reacciones químicas suceden dentro de los poros del catalizador. El diámetro de estos poros está en un rango de 75 a 85 Å para catalizadores que procesan gasóleos livianos y pesados. Para catalizadores que procesan fondos de vacío (residuos), el tamaño de poro va en un rango de 150 a 250 Å. Dentro de los principales soportes utilizados para los catalizadores de hidrotratamiento se encuentran alúminas, aluminosilicatos y zeolitas. En la figura 14 se muestra la zeolita tipo Y,

siendo uno de los soportes más típicamente usados. El soporte de gamma alúmina es obtenido por síntesis utilizando alfa alúmina trihidratada, alfa alúmina monohidratada y beta alúmina trihidratada.

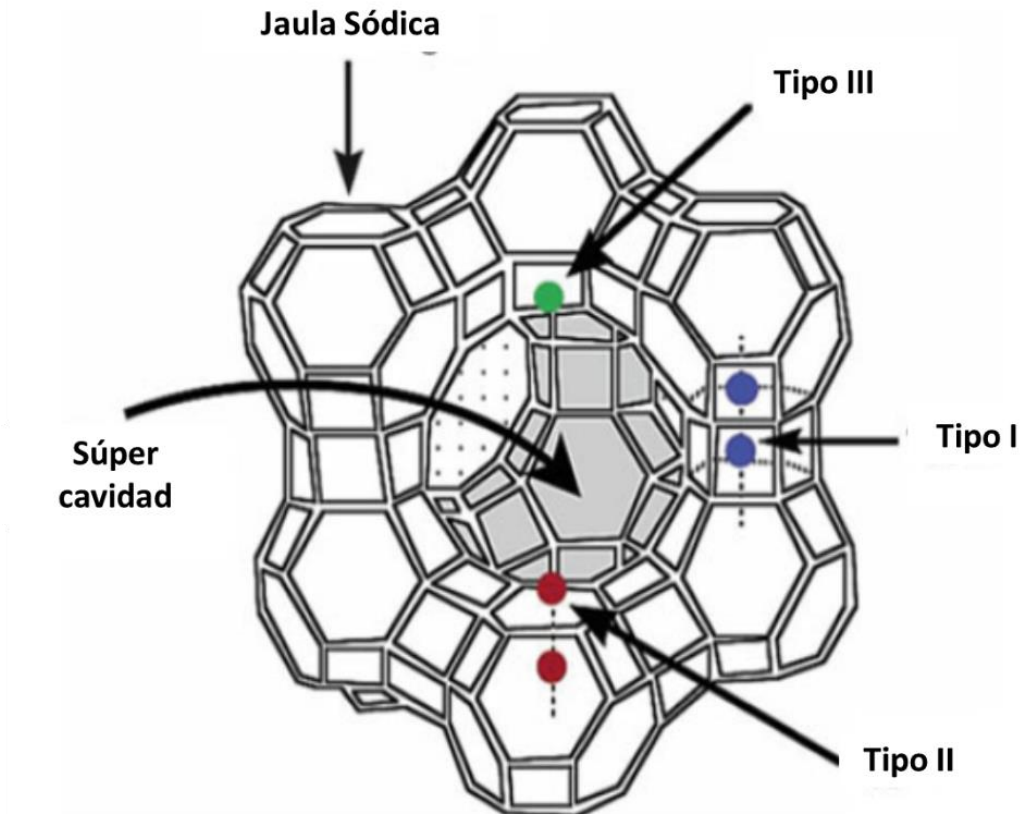


Figura 14. Zeolita tipo Y de alúmina. Adaptado de: (Jones & Pujadó, 2006)

En el esquema mostrado en la figura 15 se presenta un esquema simplificado para la producción de catalizadores de hidrotratamiento.

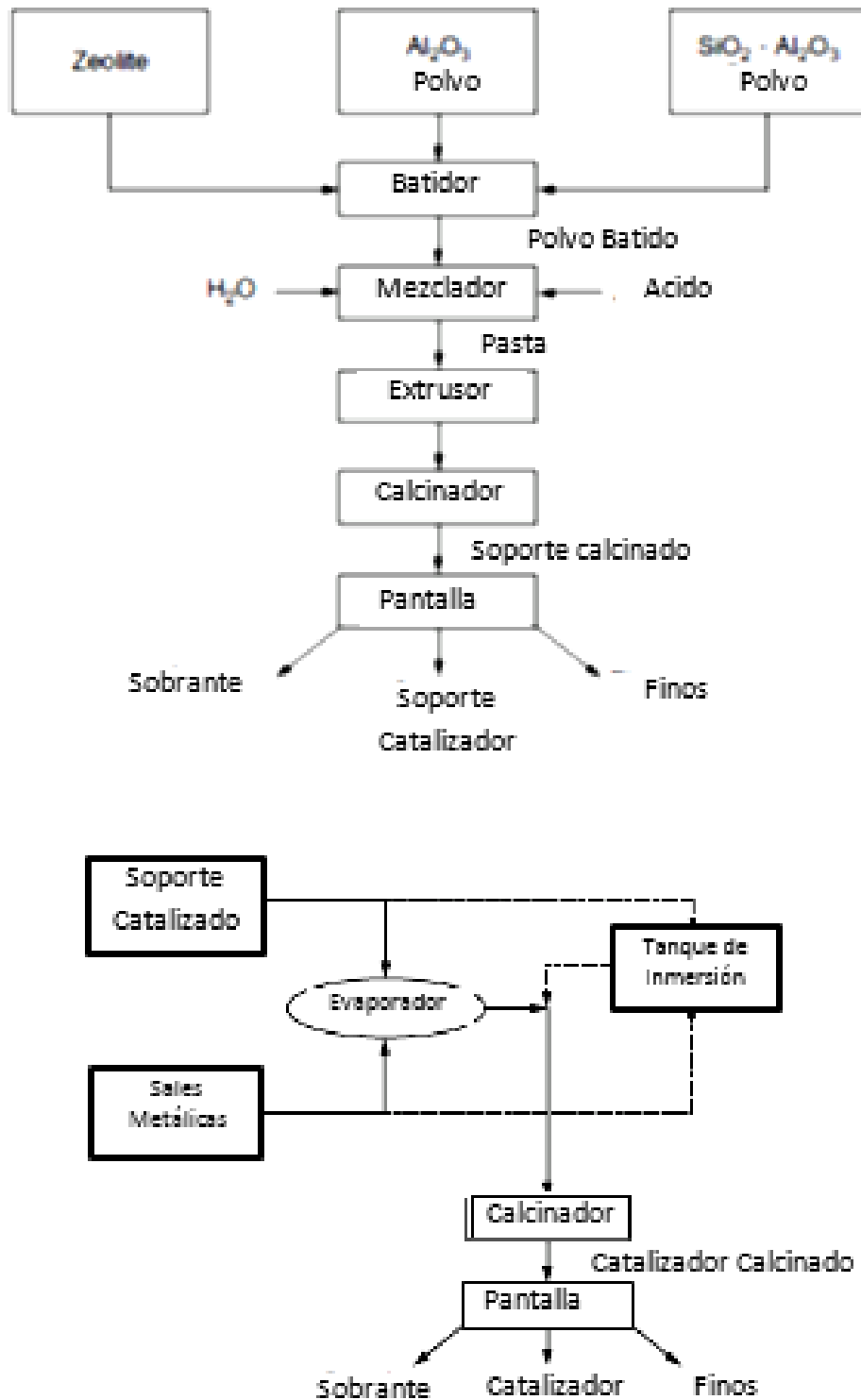


Figura 15. Esquema de producción de catalizadores de hidrotratamiento. Adaptado de: (Jones & Pujadó, 2006)

La desactivación del catalizador es la pérdida gradual de producir el producto en la especificación deseada a menos que la temperatura de reacción sea incrementada. Los catalizadores pierden actividad por diferentes vías como son:

- **Formación de coque:** Coque es el término usado para describir la formación de material carbonáceo deficiente de hidrógeno, se forma por condensación térmica, des hidrogenación catalítica o reacciones de polimerización. El coque se incrementa rápidamente a un nivel de equilibrio en la primera etapa de corrida del catalizador y es denominado coque “suave”, durante el resto del ciclo de vida del catalizador, la cantidad de coque permanece constante, pero se presentan cambios estructurales del coque formado coque “duro”. La ruta para la formación de coque se da por la deshidrogenación, cargas con deficiencias de hidrógeno como son las corrientes craqueadas presentan este fenómeno a altas temperaturas. La formación de la capa de coque en el catalizador es un fenómeno relacionado con el tiempo y la temperatura y también por la operación a bajas presiones parciales de hidrógeno. El coque es un veneno no permanente para el catalizador, por tanto es posible recuperar su actividad mediante un proceso de regeneración.
- **Deposición de metales:** Este fenómeno no es reversible, ni aun con el proceso de regeneración, los metales pueden llegar al catalizador vía aditivos con compuestos de silicio usados para eliminar espuma en diferentes procesos, contaminantes en las cargas como son Pb, Fe, As, P, Ca, Na, Mg, y en compuestos órgano-metálicos que contienen principalmente Ni y V. La deposición de Ni y V tiene lugar en el área superficial a la entrada de los poros del catalizador creando una corteza que limita el ingreso a los sitios activos en los poros.

- Sinterización del soporte: Esta es otra razón de pérdida de actividad irreversible, es ocasionada por la exposición a temperaturas muy altas, en presencia de altas presiones parciales de agua, este fenómeno se caracteriza por presentar pérdida de área superficial del soporte del catalizador debido al colapso de los poros y al incremento del diámetro de estos.

Regeneración del catalizador: La recuperación de la actividad del catalizador puede conseguirse mediante la combustión controlada del coque en una atmósfera controlada, la regeneración puede llevarse a cabo por 3 vías, in situ con vapor/aire, in situ con nitrógeno/aire o ex situ. La mayoría de las regeneraciones comerciales se realizan ex situ por compañías especializadas debido a los impactos ambientales de este procedimiento y por qué se obtiene una mejor recuperación de la actividad. Durante la combustión el coque es convertido en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , en ausencia de oxígeno puede presentarse formación de  $\text{CO}$ . El catalizador de hidrotratamiento contiene azufre y metales en forma sulfurada, los cuales en la regeneración son convertidos en óxidos metálicos y el azufre es emitido como  $\text{SO}_2$ . En general las emisiones de  $\text{SO}_2$  inician a una temperatura menor que el  $\text{CO}_2$ .

En general la regeneración in situ resulta en la recuperación del 90% de la actividad, mientras que la regeneración ex situ tiene una recuperación de la actividad del 95 al 97% (Jones & Pujadó, 2006).

A continuación, se presentan las propiedades más relevantes para catalizadores de hidrotratamiento:

- **Área Superficial (SA)**

Es una medida de la superficie total de los poros del catalizador ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

Típicamente entre 150 - 300  $\text{m}^2/\text{g}$

Una mayor SA provee una mayor dispersión de la fase activa y poros más pequeños (incremento de la resistencia a la difusión).

Un mayor contenido de metales requiere una mayor SA

- **Volumen de Poro (PV)**

Una medida del volumen de poros del catalizador ( $\text{ml/g}$ )

Típicamente entre 0.4 – 0.9  $\text{ml/g}$

Mayor PV promueve el acceso a los sitios activos, disminuye la densidad, disminuye la resistencia

- **Diámetro de Poro Promedio (MPD)**

El diámetro promedio de los poros del catalizador ( $\text{Å}$  o  $\text{nm}$ )

Típicamente entre 6.5 - 15  $\text{nm}$

Escoger el MPD depende de cuan pesada sea la carga: más pesada la carga => mayor MPD

Mayor MPD permite el acceso a moléculas más grandes, disminuye el SA, disminuye la resistencia

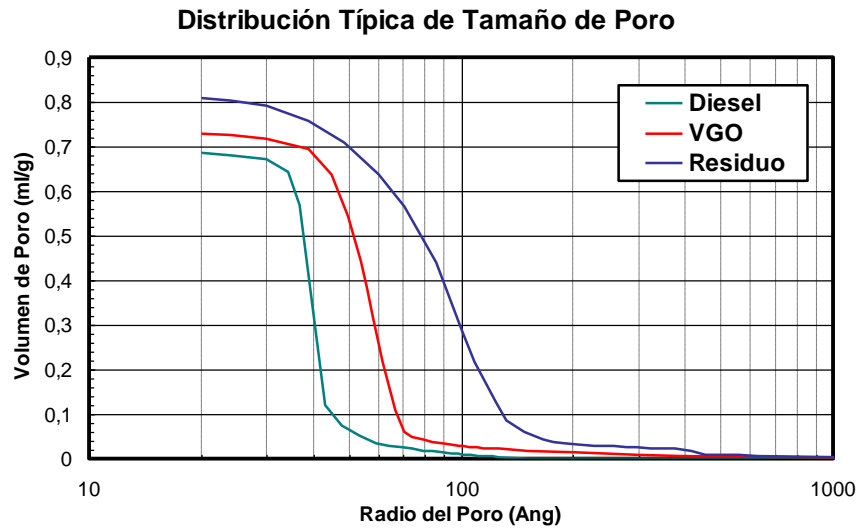


Figura 16. Distribución de tamaño de poro de catalizador. Adaptado de: (Jones & Pujadó, 2006)

- Densidad Compacta del Lecho (CBD, g/ml): depende de los materiales usados, PV, forma y distribución del tamaño de partícula; indica el peso del catalizador necesario para llenar el volumen del reactor
- Fracción vacía: depende de la forma y distribución del tamaño de partícula, el método de carga; es un indicativo del  $\Delta P$
- Longitud (ml): las partículas tienen una distribución de longitud relativamente amplia, pero usualmente es reportado el valor promedio
- Diámetro (ml): las partículas tienen una distribución de diámetros estrecha; el diámetro afecta la fracción vacía y otras propiedades
- Resistencia a ruptura lateral (Lbs/ml): medida de la resistencia a la compresión de los pellets o partículas individuales
- Resistencia a ruptura del lecho (psi): medida de la resistencia de un volumen pequeño de catalizador suelto o cargado en modo sock

- Perdidas por Abrasión (% en peso): medida del potencial de generación de finos durante su manejo

**4.3.5 Diseño de Reactores de Hidrotratamiento.** Los reactores de hidrotratamiento son de flujo descendente, con un lecho fijo de catalizador y generalmente operan en flujo tipo goteo (Trickle flow) como se muestra en la figura 17. Debido a que las reacciones de hidrotratamiento se realizan a moderadas y altas presiones y altas temperaturas, las vasijas de los reactores cuentan con un espesor moderado de pared (Wall Thickness).

Los reactores son usualmente vasijas cilíndricas y son construidos en metal base tipo  $\frac{1}{4}$  Cr-1/2 Mo o 2  $\frac{1}{4}$ Cr – 1 Mo e interiormente con *lining*<sup>6</sup> estabilizado de acero inoxidable austenítico como protección para la corrosión.

La formación de ácidos politiónicos se da como resultado del agua y el oxígeno en el hierro sulfidado presente en el acero inoxidable austenítico. Una vez formados estos ácidos pueden atacar el acero inoxidable y causa corrosión intergranular y stress corrosión cracking, para prevenir este fenómeno es necesario mantener la temperatura por encima del punto de rocío de agua en todas las zonas internas del reactor. Bajo condiciones normales el reactor está libre de oxígeno, sin embargo cuando se realicen mantenimientos y sea necesario abrir el reactor es necesario mantener una purga continua de nitrógeno para evitar el ingreso de aire. (Jones & Pujadó, 2006)

---

<sup>6</sup> Lining: Recubrimiento o revestimiento



El diseño del reactor se realiza para obtener la máxima utilización del catalizador, tener una distribución de flujo uniforme y proveer la máxima mezcla de líquido-vapor; algunos diseños cuentan con facilidades para inyección de hidrógeno de quench en puntos intermedios del lecho de catalizador para mejorar la eficiencia y controlar las excursiones de temperatura en el catalizador. Al interior del reactor se encuentra dispositivos para mejorar la eficiencia de reacción como son:

- Difusor de entrada
- Plato distribuidor de cima de líquido y vapor
- Sección de quench
- Parrilla de soporte del catalizador
- Colector de salida

**4.3.6 Operación de Reactores de Hidrotratamiento.** Durante la operación el catalizador de hidrotratamiento pierde algo de actividad, por tanto para mantener las especificaciones del producto de reacción, la temperatura promedio del lecho se incrementa gradualmente, este incremento normalmente es bastante pequeño, alrededor de 2°F/Mes. Cuando la temperatura del lecho se acerca a la temperatura de diseño máxima, el catalizador debe ser reemplazado o reactivado. El tiempo de corrida típico para hidrotratamiento de VGO es de 4 años. Es bastante común que el reemplazo del catalizador sea determinado por una alta caída de presión en el lecho del reactor debido a taponamientos.

- Temperatura de catalizador: La conversión obtenida en un reactor está determinada por varios factores, el tipo de carga, el tiempo en contacto de la carga con el catalizador, la presión parcial

de hidrógeno en el lecho y la temperatura del catalizador y los reactivos. Altas temperatura determina una alta velocidad de reacción y alta conversión; no obstante, la temperatura debe tener un estricto control debido a que las reacciones de hidrotratamiento son exotérmicas, el calor generado es mayor al que pueden retirar la corriente de efluente de la reacción, cuando esto sucede la temperatura del lecho se incrementa rápidamente, esta condición es llamada excursión de temperatura o Runaway.

El runaway ocurre en un periodo corto de tiempo y tiene una muy alta severidad tal que puede generar daño del catalizador y del recipiente del reactor. Típicamente se controlan diferencias de la temperatura de entrada y salida del lecho de catalizador (NiMo) de 30°F. El catalizador debe ser operado con la misma diferencia de temperatura para asegurar el cumplimiento de su tiempo de residencia. El WABT (Weight average bed temperature) es un factor usado típicamente para medir la actividad del catalizador; en la figura 18 se presenta el cálculo del WABT (Temperatura promedio del peso del lecho) para un reactor de hidrotratamiento. (Jones & Pujadó, 2006)

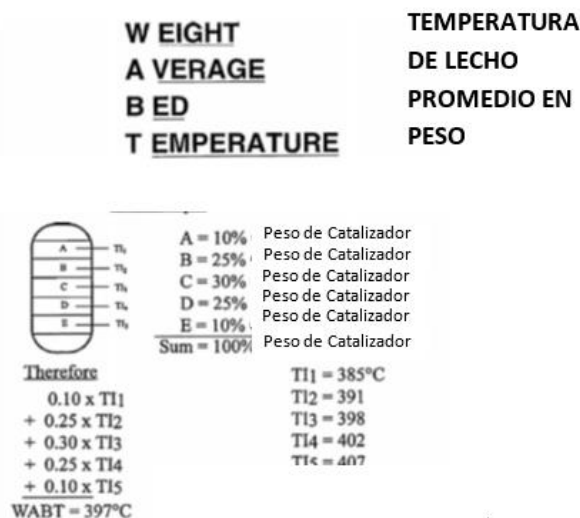


Figura 18. Cálculo del WABT (Temperatura promedio del peso del lecho). Adaptado de: (Jones & Pujadó, 2006)

La rata de incremento del WABT que se aplique para mantener las especificaciones del producto y la conversión de diseño se conoce como la rata de desactivación y se expresa en °F por barril de carga por libra de catalizador.

- Conversión: La conversión es una medida de la severidad de la reacción, esta es controlada por la temperatura y usualmente se define como:

$$\text{Conversión \% Vol} = \frac{(\text{Carga fresca[BPD]} - \text{Producto de fondo[BPD]})}{\text{Carga fresca[BPD]}} * 100$$

- Calidad de la carga fresca: La composición de la carga determinará la temperatura requerida para la reacción para alcanzar la conversión deseada, la cantidad de hidrógeno consumido en el proceso y el ciclo de corrida del catalizador; por tanto es necesario un control analítico de la carga para compuestos contaminantes como el azufre, nitrógeno, Níquel, vanadio y metales. (Jones & Pujadó, 2006)
- Compuestos azufrados y nitrogenados: En general un aumento en compuestos orgánicos azufrados y nitrogenados en la carga trae como consecuencia un aumento en la severidad de la operación. El contenido de aceite típico para un VGO es del 2 a 3%w. Un incremento en el contenido de azufre generará un aumento en el contenido de H<sub>2</sub>S en el gas de reciclo el cual no tendrá efecto en la actividad del catalizador. Por otra parte, los compuestos nitrogenados se convierten en amoniaco, el cual compite con el hidrocarburo por los sitios activos del catalizador lo que resulta en una perdida aparente de actividad, en este caso es necesario incrementar la temperatura de reacción o la cantidad de catalizador en el lecho.
- Contenido de Hidrógeno: La cantidad de compuestos no saturados como olefinas y aromáticos tienen un efecto en el calor entregado por la reacción y en el consumo total de hidrógeno; en

general una reducción en la gravedad API de la carga indica un incremento en el contenido de compuestos no saturados. (Jones & Pujadó, 2006)

- Componentes craqueados en la carga: Estos compuestos pueden ser hidrotratados, sin embargo contienen mayor cantidad de aromáticos y precursores de PNA, lo que los hace más difíciles de procesar. (Jones & Pujadó, 2006)
- Flujo de carga fresca: La cantidad de catalizador cargado en el reactor es determinada a partir de la composición y el flujo de carga, la variable que se usa para relacionar el flujo de carga con la cantidad de catalizador es la velocidad espacial líquida horaria LHSV

$$LHSV = \frac{\text{Carga total de entrada al reactor} \left[\frac{m^3}{h}\right]}{\text{Volumen total de catalizador} [m^3]}$$

La LHSV es el inverso del tiempo de residencia. Incrementar el flujo de carga con un volumen de catalizador constante, incrementará la velocidad espacial y se requerirá un incremento en la temperatura WABT para mantener la conversión lo cual traerá como consecuencia un menor tiempo de corrida. (Jones & Pujadó, 2006)

- Presión parcial de hidrógeno: La presión en el reactor debe tener un control estricto, esta presión multiplicada por el contenido de hidrógeno en el gas de reciclo determina la presión parcial de hidrógeno. La presión parcial necesaria para el proceso es definida de acuerdo con la composición y flujo de carga y la conversión deseada. La función del hidrógeno es promover la saturación de olefinas y aromáticos y saturar los compuestos craqueados, así mismo también es necesario para prevenir la formación de coque. Una disminución en la presión parcial de hidrógeno incrementará el contenido de aromáticos en el producto, este

mismo efecto se presenta cuando se utiliza una menor presión de operación. Adicionalmente el efecto de esta condición estará sobre el ciclo de corrida y la desactivación del catalizador. A partir de lo anterior se define que un punto clave de monitoreo es la composición del gas de reciclo y una manera para mejorar su composición es el uso del hidrógeno de reposición o Make up. (Jones & Pujadó, 2006)

- Flujo de gas de reciclo: Es de alta importancia mantener el contacto del hidrógeno con el hidrocarburo en los sitios activos donde la reacción tiene lugar, este se asegura mediante el flujo del gas de reciclo. Se define como la variable para control de esta condición la relación gas – carga la cual corresponde a:

$$\text{Gas to oil ratio} = \frac{\text{Gas total circulante en el reactor [PCED]}}{\text{Carga total al reactor [Barriles/Dia]}}$$

Al igual que la presión parcial de hidrógeno, relación gas – carga por debajo del diseño disminuirán el ciclo de vida del catalizador. Cuando la caída de presión en el lecho se incrementa, genera una reducción en la relación gas-carga, cuando se llega al mínimo de diseño de la relación, el catalizador se encuentra en su mínimo de actividad y debe ser reemplazado. En general el mínimo recomendado por los diferentes proveedores de catalizador es de 4000 a 12000 PCE/Barril. (Jones & Pujadó, 2006)

- Pureza del Hidrógeno: El contenido total de metano y nitrógeno en el gas de reposición Make up, solamente actúa como un diluyente en la corriente y no tiene efectos en la reacción, sin embargo su presencia incrementa el peso molecular del gas de reciclo e incrementa el consumo de energía del compresor. (Jones & Pujadó, 2006)

- Contenido de CO y CO<sub>2</sub>: El contenido máximo de estos compuestos es de 20 ppm, contenidos por encima pueden generar pérdida en la actividad del catalizador. El CO es la peor impureza que se puede presentar, debido a que tiene una limitada solubilidad en el hidrocarburo y el agua, acumulándose en el gas de recicló. Por otro lado, el CO<sub>2</sub> es mucho más soluble y es eliminado en los separadores de alta presión. El CO y CO<sub>2</sub> reacciona en los sitios activos para convertirse en metano de manera exotérmica, grandes cantidades de CO y CO<sub>2</sub> puede generar excursiones de temperatura en el reactor. (Jones & Pujadó, 2006)

## 5. Estado del Arte

En el proceso convencional para la producción de Bases lubricantes, el crudo es fraccionado bajo condiciones de presión atmosférica para producir un residuo que es posteriormente destilado al vacío. Fracciones de este destilado de vacío seleccionadas son opcionalmente desasfaltadas o sometidas a extracción con solvente para producir un refinato<sup>7</sup> rico en compuestos parafínicos y un extracto rico en aromáticos. El refinato es sometido a un proceso de separación a baja temperatura donde se retiran las posibles parafinas contenidas en este (Desparafinado), para producir un aceite el cual usualmente es hidrotratado para mejorar su estabilidad y mejorar su color.

La refinación con solvente es un proceso que aísla selectivamente componentes del crudo obteniendo propiedades deseables para las bases lubricantes. Así el crudo usado para este proceso

---

<sup>7</sup> Refinato: Producto deseado en el proceso de extracción líquido-líquido, también conocido como Refinado

se restringe a los que son altamente parafínicos, ya que los compuestos aromáticos tienden a generar bajos índices de viscosidad.

Dos alternativas han sido desarrolladas para producir bases lubricantes de tipo II, 1. Isomerización de parafinas y 2. Hidrocracking (HCK). Sin embargo, estos 2 métodos implican grandes inversiones de capital. (Cody, 1999)

La producción de bases lubricantes tipo II, involucra el proceso de hidrocrackeo de gasóleos de vacío que consiste en la reacción de un producto parafínico con hidrógeno en presencia de un catalizador, que promueve la reorganización molecular y la ruptura de moléculas. Las reacciones presentes incluyen la saturación de aromáticos (hidrodesaromatización [HDA]) y la eliminación casi completa de azufre (hidrodesulfuración [HDS]) y nitrógeno (hidrodesnitrificación [HDN]).

S. Bull y A. Marmin describen un proceso donde la unidad de extracción con solvente del proceso convencional es reemplazado por un hidrotratador obteniendo una base lubricante de alta calidad. (Bull, 1979)

La patente US. Pat. No. 3,691,067 describe un proceso para producir un aceite con IV alto mediante hidrotratamiento de un corte estrecho de destilado, involucrando una zona sencilla de hidrotratamiento.

Así mismo La patente US. Pat. No. 5, 911,874, propone un proceso de mejoramiento de una carga con un contenido de cera para producir una base de alto IV y baja volatilidad. El proceso

toma el refinato producido en el proceso convencional y lo lleva a un segundo proceso de extracción y una etapa sencilla de hidroconversión. (U.S Patent Patente nº 5,911,874, 199)

Otra opción para la producción de bases a partir de gasóleos de vacío de baja calidad es el uso del proceso *Mild Hydrocracking* (MHC), el cual está direccionado a utilizar unidades existentes de Hidro-desulfurización para realizar un craqueo de VGO (15-40%) manteniendo el retiro de azufre deseado a pesar de no manejar los valores típicos de presión parcial y flujos de hidrógeno que se manejan en el hidrocraqueo.

La forma para obtener el craqueo en estas unidades es incrementando la temperatura; desafortunadamente esto resulta en una mayor desactivación del catalizador debido a la formación de coque sobre el mismo, por tanto debe realizarse un balance entre el ciclo de corrida del catalizador y la conversión de VGO (Gosselink, 1989).

En el mundo se cuenta con diferentes tecnologías para la producción de bases mediante el hidrocraqueo; y a continuación se encuentra una descripción de las mismas.

**IFP Technology: Empress Nacional Calco Sotelo Refinery en Puertollano, Spain (Lynch, 2008)** Fue la primera empresa en fabricar bases lubricantes tipo II a partir del hidrocraqueo usando tecnología desarrollada por el Institut Francais du Pétrole's (IFP's). El propósito de este proceso es producir bases con un IV estándar (95), y mediante el aumento de temperatura de reacción producir bases con un IV mayor que 100 para productos automotrices multigrado.

El proceso incluye el hidrocraqueo de la carga con hidrógeno en un reactor de alta presión, a continuación se realiza la separación del hidrógeno de exceso en un tambor separador de alta presión y posteriormente se realiza la remoción de los componentes livianos ( $C_1$ -  $C_5$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ) en un separador de baja presión, la remoción de nafta, jet y diésel en una torre atmosférica y finalmente la separación de los productos con contenido de parafinas van a una torre de vacío donde se separan para su posterior proceso de desparafinado y almacenamiento final de los productos terminados como se muestra en la figura 19.

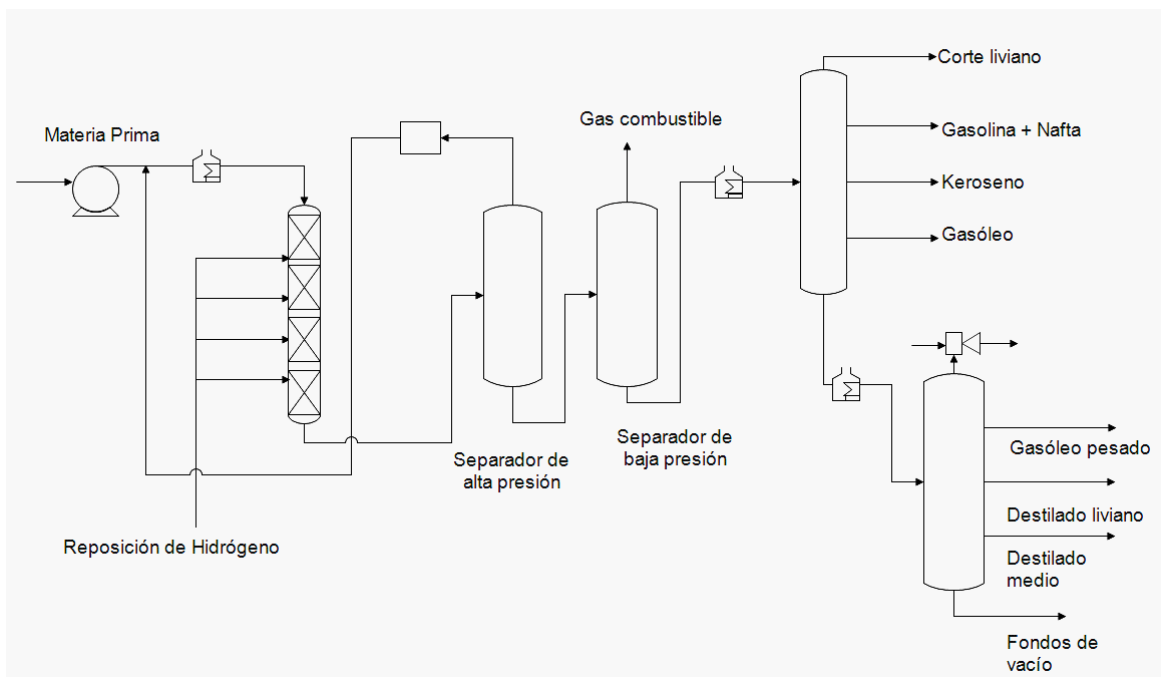


Figura 19. Proceso de producción Tecnología IFP. Adaptado de: (Lynch, 2008)

**Gulf Technology: Sun's Yabacoa, Puerto Rico, Plant (Lynch, 2008)** En este proceso con el fin de mejorar la calidad de los productos se realiza una extracción leve antes de llevar a cabo el proceso de hidrocraqueo figura 20. Posterior a esto se realiza una destilación atmosférica donde se separan los componentes livianos y se obtiene un fondo que se lleva al proceso de desparafinado

con solvente y una posterior estabilización, para finalizar con una destilación al vacío que permite obtener los diferentes grados de bases tipo II.

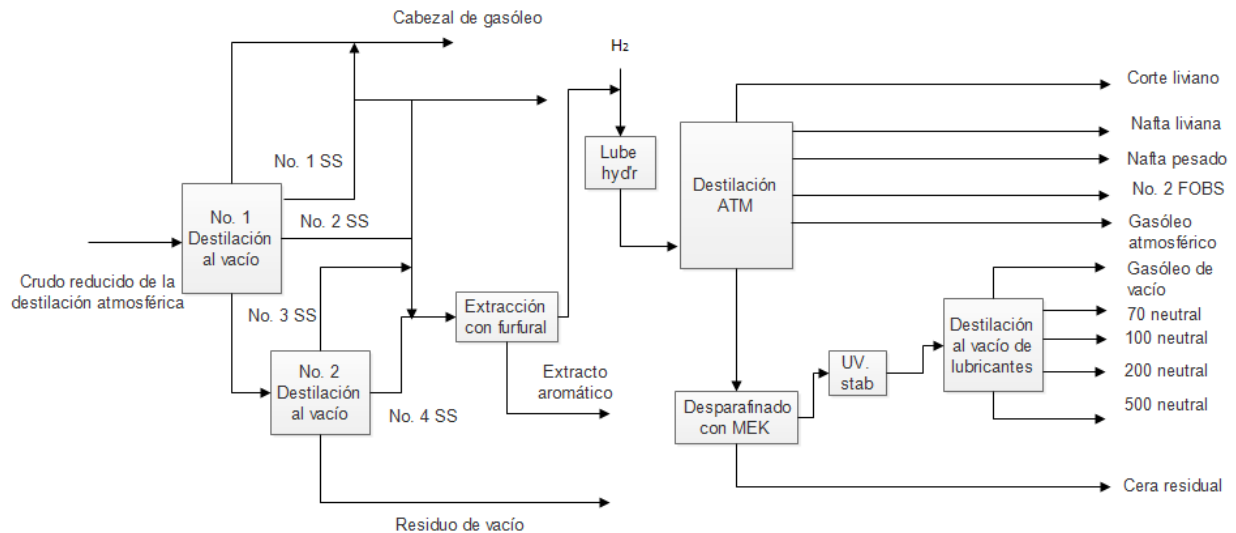


Figura 20. Proceso de producción tecnología Gulf, Puerto Rico. Adaptado de: (Lynch, 2008)

**Shell's Hydroprocessed Lubes (Lynch, 2008)** El proceso desarrollado por Shell mostrado en la figura 21, contempla un solo reactor para hidrocrqueo a severidad moderada. El producto obtenido se lleva a separadores de alta y baja presión, con un posterior desparafinado con solvente. Una vez finalizado el proceso se lleva a una torre de destilación al vacío donde se realiza una separación de tres tipos de productos.

Posteriormente Shell desarrolló un proceso híbrido para fabricar lubricantes de cargas no parafínicas y/o cargas con alto contenido de poliaromáticos y compuestos nitrogenados. En este proceso se toma los productos de la unidad de destilación al vacío y se llevan a una unidad de extracción con solvente, para posteriormente proceder a utilizar una unidad de hidrocrqueo leve seguida por un fraccionamiento y un desparafinado con solvente.

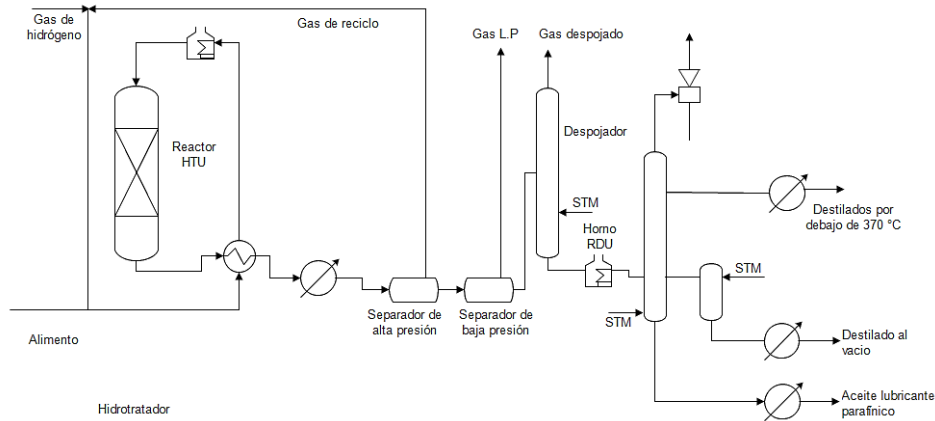


Figura 21. Proceso de producción tecnología Shell. Adaptado de: (Lynch, 2008)

**Gulf Technology: Petro-Canada’s Mississauga Refinery, Canada (Lynch, 2008)** Este proceso incluye una primera etapa de hidrocrqueo seguida por un fraccionamiento que permite retirar los componentes livianos. A continuación, se realiza un desparafinado con solvente, seguido por una sección de hidrotratamiento a alta presión y una separación al vacío para retirar el metano presente y así obtener el producto final como se muestra en la figura 22.

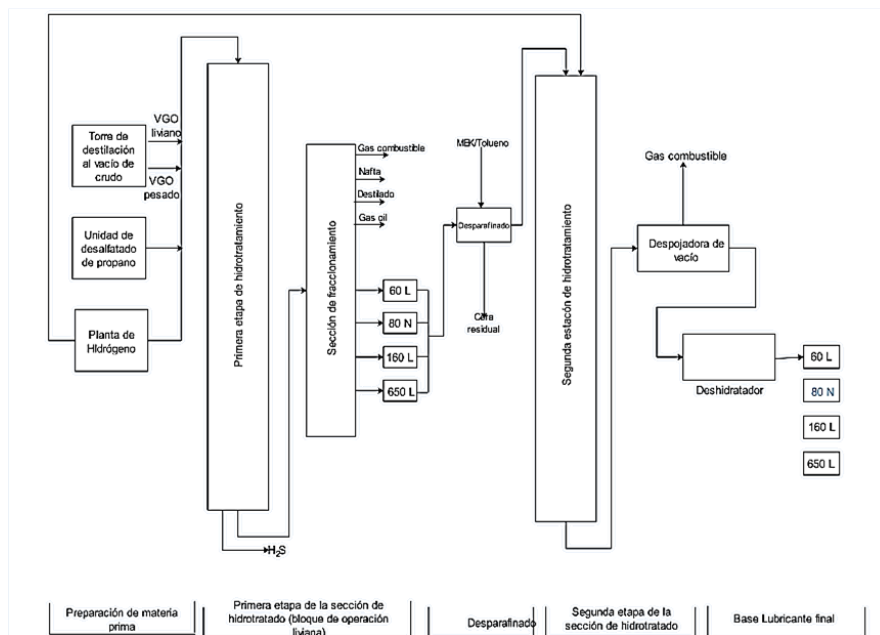


Figura 22. Proceso de producción tecnología Gulf Canadá. Adaptado de: (Lynch, 2008)

**Chevron's Hydrocracking Technology for Its Richmond, California, Refinery (Lynch, 2008)**

Con el fin de obtener el mayor rendimiento posible este proceso contempla dos unidades de hidrocrqueo, una unidad de hidrocrqueo leve y una unidad de hidrocrqueo pesado como se muestra en la figura 23. A continuación se tiene unidades de destilación atmosférica y al vacío, seguidas por una unidad de desparafinado (catalítico para productos livianos y con solvente para productos pesados) y unidades de hidrotreamiento para obtener la calidad de producto final.

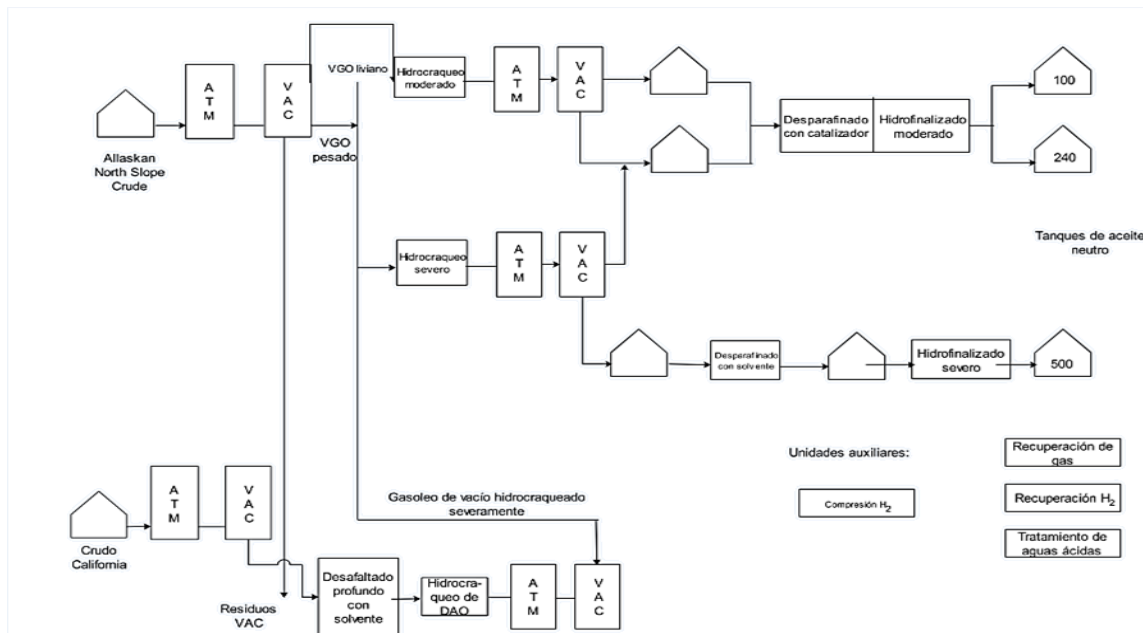


Figura 23. Proceso de producción tecnología Chevron. Adaptado de: (Lynch, 2008)

Exxon ha desarrollado dos tecnologías que permiten producir bases lubricantes. Estas tecnologías producen bases tipo II liviana y pesada mediante un proceso que inicia con un hidrocrqueo producto del proceso de destilación al vacío, seguido de una isomerización de ceras y finalizando con un hidrotreamiento que permite dar la calidad de producto final con un 98% de saturados presentes. Se muestra en la figura 24 el esquema de procesamiento, donde en la 2 etapa se aplica una de las 2 tecnologías; esta dos son:

LHDC (Hidro craqueo de lubricantes) con MSDW (con desparafinado selectivo de Mobil) que convierte los gasóleos en lubricantes mediante una ruta catalítica con hidrógeno. RHC (hidroconversión de Rafinado), que se puede ver como una mejora de una planta de extracción existente.

Este proceso tiene similitud al propuesto por la patente US. Pat. No. 5,911,874 donde se propone un proceso de mejoramiento de una carga con un contenido de cera para producir una base de alto IV y baja volatilidad. El proceso toma el rafinado producido en el proceso convencional y lo lleva a un segundo proceso de extracción y una etapa sencilla de hidroconversión. (U.S Patent Patente nº 5,911,874, 199)

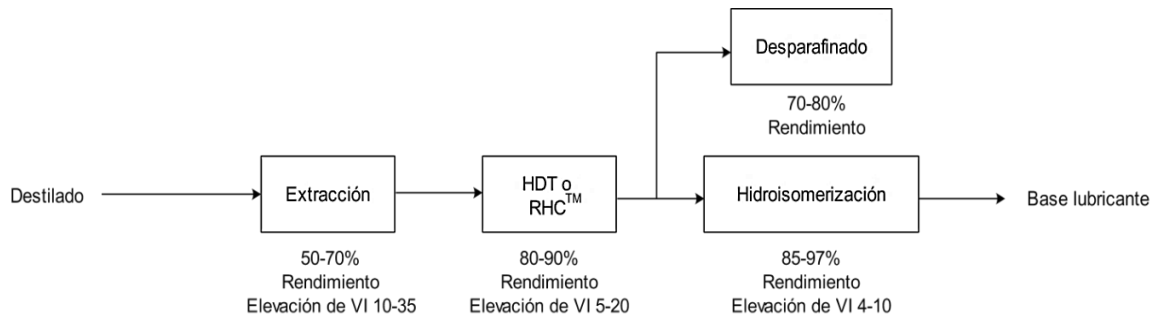


Figura 24. Proceso de producción tecnología ExxonMobil. Adaptado de: (Lynch, 2008)

## 6. Metodología de Evaluación de Catalizadores

### 6.1 Selección de Proveedores de Catalizadores para Pruebas en Planta Piloto

De acuerdo al planteamiento del problema donde se estableció la disponibilidad de la unidad de Hidrotratamiento naftenico y el desarrollo del marco teórico donde se muestra que para la

producción de bases lubricantes es necesario promover las reacciones de HDA, lo cual requiere la utilización de catalizadores de Níquel - Molibdeno con sitios ácidos diseñados para favorecer dichas reacciones, se realizó el proceso que se describe a continuación para la selección del mejor catalizador para la obtención de bases lubricantes.

El punto de partida del desarrollo consistió en un proceso de selección de proveedores de catalizador de hidrotratamiento disponibles en el mercado internacional, incluyendo los proveedores que suministran catalizador a las unidades de hidrotratamiento de diésel y Nafta e hidrocrqueo Moderado en la Refinería de Barrancabermeja e hidrocrqueo en la Refinería de Cartagena.

Para este proceso de selección se desarrollado como parte del presente trabajo el alcance técnico requerido y se complementó con los requerimientos legales definidos por la dirección de Abastecimiento de ECOPETROL.

El alcance técnico comprendió los siguientes requerimientos:

- Entregar propuesta de diseño de lechos de catalizador para hidrotratamiento de gasóleos de vacío para la producción de bases lubricantes detallando distribución y tipo de catalizador, inertes y lechos guarda para los dos (2) Reactores R-1111 A y R-1111 B, utilizando como carga DPM.
- Presentar un informe de resultados mínimos esperados a comprometer por el proveedor del lecho diseñado en cuanto a índice de viscosidad IV, % Saturación de Aromáticos, % de Azufre del producto hidrogenado y rendimientos

- Entregar un informe de las condiciones de operación a utilizar con el diseño de catalizador, en planta piloto y planta industrial y un balance de masa de cargas y productos y el cálculo de tiempo de corrida del lecho catalizador

Como criterios de selección se definieron el tiempo de corrida, porcentaje de Saturación de Aromáticos, índice de viscosidad de la base producto y el porcentaje de conversión de Aceite calculados en cada una de las propuestas. A las 2 primeras propuestas del Ranking se les solicitaron muestras de catalizador para realizar corridas en planta piloto del instituto colombiano del petróleo ICP y verificar el cumplimiento de los datos calculados en las propuestas.

Como cargas para la evaluación a nivel piloto, se seleccionó el producto de la sección de vacío de la unidad de destilación de crudos de la Refinería de Barrancabermeja, Destilado Parafínico Medio que corresponde a MVGO (Gasóleo medio de vacío) debido a que como se mencionó en el planteamiento del problema, esta es una de las 2 cargas disponibles para el tren de producción de bases lubricantes y de acuerdo a las caracterizaciones disponibles en ECOPETROL es la de mayor densidad y mayor contenido de aromáticos.

Paralelamente también se realizó evaluación como carga del Aceite Desparafinado Medio el cual es el producto de la unidad de desparafinado con MEK, debido a que si se presentaban resultados positivos con esta carga, el esquema operacional de producción de bases lubricantes presentado en la sección del planteamiento del problema, tendría cambios menores para el manejo de inventarios ya que los tanques de almacenamiento de aceite desparafinado cuentan actualmente con facilidades para cargar directamente a la U1110 Tratamiento Naftenico. Esta evaluación no

hizo parte del proceso de selección. Los siguientes criterios fueron aplicados para realizar la selección del proveedor a partir de los resultados de las pruebas de planta piloto con DPM:

Tabla 5.

*Resultados de las pruebas de planta piloto con DPM*

<b>Criterio</b>	<b>Peso %</b>
Cumplimiento mínimo Índice de viscosidad del Aceite Desparafinado separado del DPM Hidrotratado (95)	30
Mayor Índice de viscosidad del Aceite Desparafinado separado del DPM Hidrotratado	20
Mayor Rendimiento de Aceite Desparafinado separado del DPM Hidrotratado	30
Cumplimiento mínimo % de Azufre de Aceite Desparafinado separado del DPM Hidrotratado (30 ppm en peso)	10
% Aromáticos en aceite de Aceite Desparafinado separado del DPM Hidrotratado	10
<b>Total</b>	<b>100</b>

**6.1.1 Procedimiento de Evaluación de los Catalizadores en Plantas Piloto.** Con el fin de obtener la mejor propuesta técnica para el suministro de catalizador y realizar el mínimo de pruebas a nivel piloto, se realizó un sondeo de mercado que comprendió la pre-selección de las dos mejores propuestas a partir de los criterios mencionados anteriormente.

Se presentaron tres (3) proponentes al sondeo de mercado, de los cuales se pre-seleccionaron dos (2) de ellos que cumplieron con los términos y condiciones del proceso en cuanto a experiencia comprobada, menor precio del catalizador, mayor tiempo de corrida, menor tiempo de entrega de catalizador en GRB y mayor % Saturación de aromáticos calculado<sup>8</sup>, índice de viscosidad de la base producto y el porcentaje de conversión de Aceite calculados. Las compañías pre-seleccionadas proporcionaron las muestras de catalizador fresco al ICP para realizar el estudio a nivel piloto utilizando Destilado Parafínico Medio, así como las condiciones operacionales para

<sup>8</sup> % Saturación de aromáticos calculado es igual al contenido de aromáticos que son convertidos por la reacción de HDA cuantificados con el Método Shell UV.

su procesamiento. Para el procesamiento del aceite desparafinado medio, se solicitó a los proveedores las condiciones operacionales recomendadas, sin embargo los resultados de esta corrida no hacían parte del proceso de selección.

El ICP aplicó los protocolos pertinentes para la recepción de estas muestras de catalizador y las codificó para mantener la confidencialidad y la transparencia en el proceso de evaluación.

**6.1.1.1 Recibo y Cargue de Catalizadores.** Las muestras de catalizador recibidas en el ICP están constituidas por una fase activa de níquel (Ni) y molibdeno (Mo), tal como se observa en la tabla 4. Cada proveedor hizo entrega del catalizador con sus respectivas hojas de especificaciones técnicas, diagramas de cargue, condiciones de operación, resultados esperados y procedimientos de activación y estabilización. Se firmaron los respectivos acuerdos de confidencialidad entre las firmas y Ecopetrol para mantener en reserva la información suministrada.

Tabla 6.

*Identificación de los catalizadores a evaluar*

Proponente	Referencia	Metales
A	KF-848 1.3Q	NiMo
B	HRK 1448 1.6QL	NiMo

**6.1.1.2 Descripción de las Unidades Piloto de Hidrotratamiento.** Las plantas de hidrotratamiento de bioaceites, fueron diseñadas y fabricadas por XYTEL. Pueden manejar diversidad de gases y líquidos para hacer pruebas en un reactor de lecho fijo y flujo continuo, calentado por un horno con resistencias eléctricas. Los gases que se manejan proceden de líneas de alta y baja presión, y son controlados dentro del proceso a través de un sistema de regulación

colocado en la entrada de la unidad; la masa de estos que ingresan al proceso se regula a través de un sistema de control de flujo másico, el cual se puede ajustar por medio de un sistema electrónico. Este sistema está protegido contra sobrepresiones por válvulas de alivio y discos de ruptura que disparan a tanques de alta y baja presión que a su vez están conectados a la línea de venteo de gases. La presión del sistema de reacción se puede controlar mediante una válvula de control neumático. La temperatura en las diferentes zonas de la planta, se pueden ajustar con unidades de control electrónico. El objetivo de las plantas es procesar combustibles de origen fósil y/o de origen vegetal o renovable (diésel, ALC, aceite crudo de palma, aceite refinado de palma, bioaceite de pirolisis o mezclas entre ellos), para obtener productos de mayor valor agregado. Para ello se utilizan catalizadores bimetálicos de Hidrotratamiento y/o hidrodeshidrogenación, o bifuncionales (Hidroisomerización e hidrocrackeo).

La planta piloto de hidrotratamiento de bioaceites U-8900, tiene como capacidad:

Presión = atmosférica – 2800 psig.

Temperatura = ambiente – 932°F.

Flujo carga líquida = 0 – 100 ml/min.

Flujo carga gaseosa = 0 – 100 Litros/h.

La planta de Hidrotratamiento U-740 de Destilados Medios permite simular la hidrodeshidrogenación de naftas, DMO, diésel, gasóleos, ceras, bases parafínicas y aceites vegetales. Esta planta cuenta con un reactor de 180 cm<sup>3</sup> de capacidad que reproduce lo que sucede a nivel industrial. En ella se pueden simular operaciones en un rango amplio de presión 290 – 2697 psi, temperatura hasta 752°F y velocidad espacial (0.2-4 h<sup>-1</sup>).

**6.1.1.3 Procedimiento de Cargue y Activación del Catalizador A.** Se cargó la unidad U8900 con 90 cm<sup>3</sup> de catalizador A con densidad determinada en el laboratorio y se realizó dilución 1:1 con arena malla 16-20 que corresponde a 1190 micras en tamaño de partícula. Antes de tomar el catalizador, se realizó prueba de calcinación tomando 3g de catalizador con el fin de determinar sus componentes volátiles. La muestra se calentó en una mufla con una rampa de temperatura programada de 77°F/h hasta alcanzar 1112°F y dejar durante 1 hora. Seguido, la muestra fue transferida a un desecador para el enfriamiento y posterior medición en balanza. El valor de pérdidas por ignición es considerado durante el cálculo real del peso a cargar del catalizador.

Después del cargue, la unidad fue sometida a pruebas de fugas a 2000 psig. Seguido, fue realizaron purgas con flujo de N<sub>2</sub> a presión menor de 14,5 psig, temperatura ambiente, durante 30 minutos a un flujo de 200 Litros/h/litro de catalizador. Para 90 cm<sup>3</sup> de catalizador 18 Litros/h de N<sub>2</sub>. Para garantizar un completo despojo de aire se cambió de N<sub>2</sub> por H<sub>2</sub>, con un aumento de presión a la unidad a 650 psig a una velocidad de 15 psi/min a temperatura ambiente con flujo de 18 Litros/h H<sub>2</sub> durante 30 minutos.

**Humectación:** Los catalizadores entregados por los proveedores, se encontraban en forma oxidica, es decir Los metales activos se encontraban en forma de óxidos metálicos los cuales son inactivos, debido a que en este estado los catalizadores son de segura manipulación, sin embargo se requierio de un proceso de humectación y activación con azufre para convertir estos óxidos en sulfuros metálicos, en este caso Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub>, los cuales son los metales activos para promover las reacciones de Hidrotratamiento.

Se dosificó mezcla Dimetil Disulfuro DMDS (Agente para sulfurización) + Diesel a condiciones de presión de 650 psig, durante 3 horas a una LHSV:  $3 \text{ h}^{-1}$ . La muestra de diésel de la unidad de destilación de Refinería U-250 se caracteriza por no contener componentes craqueados, destilación del 95% menor a  $698^{\circ}\text{F}$ , y un contenido de azufre  $> 0.3\%$  en peso. La cantidad de DMDS adicionado fue del  $1.3\% \text{ w}$ . Después de 3 horas de impregnación, a temperatura ambiente, se inició la inyección de hidrógeno a una relación de hidrógeno/carga de 300 Litros/Litro de carga manteniendo una velocidad espacial de LHSV:  $3 \text{ h}^{-1}$ .

**Activación:** El procedimiento de activación inició con el incremento de temperatura de  $77^{\circ}\text{F}$  hasta  $482^{\circ}\text{F}$  a una razón de  $86^{\circ}\text{F/h}$ . Manteniendo esta temperatura a  $482^{\circ}\text{F}$  durante 9 horas. Posteriormente, se incrementó la temperatura de  $482^{\circ}\text{F}$  a  $608^{\circ}\text{F}$  a una rata de  $68^{\circ}\text{F/h}$ , manteniendo el sistema durante 7 horas. Luego se realizó el descenso de la temperatura a un valor de  $482^{\circ}\text{F}$ .

**Envejecimiento:** Para el desarrollo de las pruebas se realizó un procedimiento de envejecimiento debido a que los catalizadores en su inicio de corrida presentan la más alta actividad, la cual incluso puede ocasionar excesivo consumo de hidrogeno, por encima del disponible para reacción lo que puede genera un riesgo de coquización del lecho; así mismo los resultados que se obtendrían en corrida con catalizador nuevo no serían representativos por su alta reactividad inicial.

Se procedió a establecer las condiciones de la corrida con un incremento de presión de 75 psig cada 15 minutos hasta alcanzar una presión de 1500 psig, manteniendo las condiciones de DMDS+diésel a LHSV:  $3 \text{ h}^{-1}$ . Con las condiciones estables de presión se procedió a cambiar la

relación H<sub>2</sub>/carga a un valor de 5312 PCE/Barril y la mezcla DMDS+ diésel por destilado parafinico medio (DPM) a una velocidad espacial de 0.5 h<sup>-1</sup>, permaneciendo 3 horas a las condiciones preestablecidas. Posteriormente, se incrementó la temperatura a una razón de 50°F/hora hasta temperatura de 651°F, durante 2 horas. Seguido se realizó rampa hasta llegar a la temperatura de 651°F (a una razón de 33°F/hora). Las condiciones se mantuvieron hasta completar 72 horas de envejecimiento.

**6.1.1.4 Procedimiento de Cargue y Activación del Catalizador B.** Se procedió a cargar 80 cm<sup>3</sup> de catalizador B con densidad determinada en el laboratorio y se realizó dilución 1:1 con arena malla 16-20.

**Secado:** El proceso de secado se realizó con H<sub>2</sub> a un flujo de 280 Litros H<sub>2</sub>/litro catalizador/h a una presión de 435 psi e incremento de la temperatura de T ambiente hasta 320°F a razón de 77°F/h.

**Humectación y activación:** A temperatura de 320°F, se inició la inyección de la mezcla Diesel+DMDS (98% w/w diésel +2% w/w de DMDS), LHSV: 1h<sup>-1</sup>, es decir 80 ml/h. Se mantuvo la temperatura en 320°F durante 5h y luego se fue incrementando a una razón de 170°F/h hasta alcanzar 446°F. Posteriormente, se aumenta la temperatura hasta 662 °F a la misma velocidad (170°F/h), permaneciendo a 662°F durante 12 horas. Una vez cumplió este tiempo se disminuyó la temperatura a 572°F y permaneció durante 12 horas a esta condición.

**Envejecimiento:** Se cambió la mezcla Diesel+DMDS por DPM, ajustando la condición a LHSV: 0.5 h<sup>-1</sup>. Simultáneamente, se incrementó la presión a 1500 psig a una razón de 75 psig cada 15 minutos. Se cambió la relación H<sub>2</sub>/carga a 5312 PCE/Barril y se incrementó la temperatura a una rampa máxima de 50°F/hora hasta temperatura de 651°F. Manteniendo esta condición por 2 horas o hasta que estabiliza temperatura. Luego, se aumentó la temperatura hasta alcanzar 669°F (a una rata de 34°F/h). Se mantuvo las condiciones de relación H<sub>2</sub>/carga: 5312 PCE/Barril, carga: DPM, LHSV: 0.5 h<sup>-1</sup>, T: 669°F durante 24 horas.

**6.1.1.5 Caracterización de Cargas a Planta Piloto.** En la tabla 6 se encuentra la caracterización de las muestras utilizadas para el proceso de hidrotratamiento en plantas piloto, las cuales fueron muestreadas por personal directo de Ecopetrol en Junio de 2017 de los siguientes puntos:

- Destilado Parafínico Medio (DPM): Tanque K-1274.
- Aceite Desparafinado Medio (ADM): Salida de intercambiador E-1216

Tabla 7.

*Caracterización de las cargas para hidrotratamiento*

Propiedad	Unidad	Método	DPM	ADM
Densidad	kg/m <sup>3</sup>	ASTM D4052	911.3	921.82
Gravedad API	°API	ASTM D4052	23.7	22
Azufre	Ppm %Peso	ASTM D4294	7159	6800
Viscosidad cinemática a 100°C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D445	7.74	7.5
Color	N.A.	ASTM D1500	7.5	2.5
Aromáticos	%peso	Análisis SAR	13.2	15,4

**6.1.1.6 Procesamiento de Cargas en Planta Piloto<sup>9</sup>.** Los experimentos del hidrotratamiento del destilado parafínico medio (DPM) se realizaron en la unidad piloto U8900 y para el

<sup>9</sup> Una planta piloto es una unidad experimental de proceso utilizada para simular, a pequeña escala, las condiciones reales de una planta industrial, permitiendo el control y la adquisición de datos de evaluación de catalizadores, rendimientos, calidad de los productos y el escalamiento.

hidrotratamiento del aceite desparafinado medio (ADM) en la U740. Cada unidad consta de un reactor de lecho fijo, un separador de alta y un separador de baja presión y tanque de producto. Están equipadas con un controlador de temperatura y presión e instrumentación para el seguimiento de los gases. Posterior al hidrotratamiento se realizó un proceso de desparafinado, destilación y separación de corrientes en el caso del DPM y separación de corrientes en el caso de ADM. En las figuras 25 y 26 se sintetiza el esquema de procesamiento de cada una de las cargas.

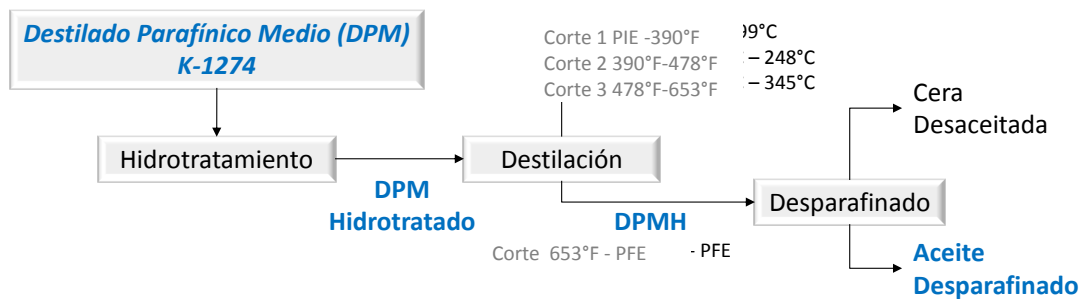


Figura 25. Esquema de procesamiento DPM en Plantas Piloto

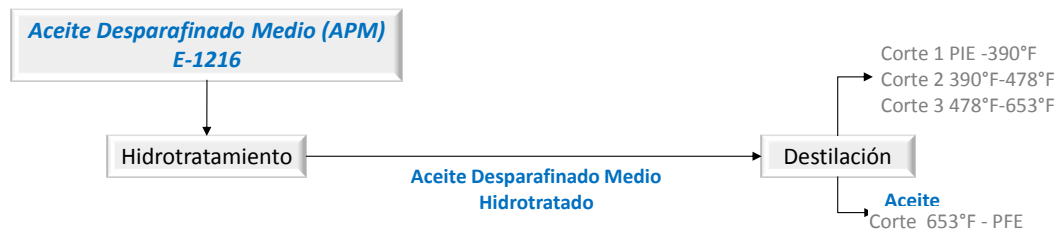


Figura 26. Esquema de procesamiento ADM en Plantas Piloto

**6.1.1.7 Condiciones de Operación Destilado Parafínico Medio.** El hidrotratamiento del Destilado Parafínico Medio (DPM) se llevó a cabo en la planta piloto U8900 variando las temperaturas de reacción en tres niveles para una duración de 15 días tanto con el catalizador A como con el catalizador B. Una vez se alcanzó cada una de las temperaturas de reacción se realizó toma de muestras, registro de seguimiento de los datos de operación, caracterización de los

productos hidrotratados y el balance de masa. Las condiciones operacionales de temperatura, la velocidad espacial, la presión parcial de hidrógeno y la relación hidrógeno/carga, se consideraron en forma conjunta para lograr una operación óptima.

Se desarrollaron corridas con los 2 catalizadores para evaluar su desempeño a las mismas condiciones propuestas por los proveedores, es decir la corrida 1 correspondiente al catalizador A, se realiza a las condiciones propuestas por el proveedor del catalizador B que corresponde a la corrida 4; la corrida 5 correspondiente al catalizador B, se realiza a las condiciones propuestas por el proveedor del catalizador A que corresponde a la corrida 2. Finalmente las corridas 3 y 6 se realizaron para evaluar el desempeño de los catalizadores a la máxima temperatura de operación que se puede obtener industrialmente debido a los límites de diseño de los equipos de la unidad. En la tabla 7 se presentan las condiciones operacionales aplicadas a cada lecho catalítico.

Tabla 8.

*Condiciones operacionales para corridas de hidrotratamiento en Planta Piloto*

Catalizador	No	Carga	T** (°F)	P (psig)	LHSV (h <sup>-1</sup> )	Relación PCE/Barril	H <sub>2</sub> /carga	Planta Piloto
A	1	DPM	669	1500	0.5	3500		U8900
	2*	DPM	721	1702	0.63	3500		
	3	DPM	750	1702	0.63	3500		
B	4*	DPM	669	1500	0.5	3500		
	5	DPM	721	1702	0.63	3500		
	6	DPM	750	1702	0.63	3500		

\*Condiciones definidas por los proveedores para el proceso de selección

\*\*Los valores de temperatura corresponden a valores de WABT debido a la naturaleza adiabática del reactor de planta piloto

**Temperatura:** se considera la variable más importante para controlar el nivel de progresión de las reacciones. Un incremento de la temperatura conlleva a un mayor nivel de remoción de azufre y nitrógeno así mismo hace que la saturación de compuestos aromáticos se incremente hasta un

límite a partir del cual el equilibrio se desplaza hacia la deshidrogenación. Por otra parte, la desactivación del catalizador puede darse a la formación de coque debido al craqueo térmico por altas temperaturas. Las corridas de hidrotratamiento del DPM se realizaron a 669°F, 721°F y 750°F de acuerdo con la información de desempeño del catalizador suministrada por los proveedores y teniendo en cuenta el rango de diseño de las vasijas de los reactores R-1111A y R-1111B de la unidad de hidrotratamiento U-1110.

**Velocidad Espacial (LHSV):** Definida como la relación entre el flujo volumétrico de la corriente de alimentación al reactor por hora (mezcla carga más hidrógeno) y el volumen de lecho catalítico. Cuando se manejan fracciones ligeras se tienen tiempos de residencia menores, comparados con los necesarios para las fracciones pesadas. En una unidad operativa el volumen del lecho de catalizador tiende a ser fija, por lo que la velocidad espacial se puede variar al modificar el flujo de alimentación. Para el caso de estudio la velocidad espacial fue de  $0.5\text{h}^{-1}$  y  $0.63\text{h}^{-1}$ . Una reducción del LSHV implica un mayor tiempo de contacto entre la carga y el catalizador por lo que aumentan los niveles de conversión de todas las reacciones, así como el consumo de hidrógeno y la deposición de coque.

**Presión parcial de Hidrógeno:** La elección de la presión de operación depende principalmente del tipo de carga y la pureza de la corriente de hidrógeno. En términos generales, conforme el rango de ebullición de la carga se incrementa, los compuestos indeseados se tornan más complejos y se requiere de presiones más altas para hacerlas reaccionar y para prevenir la desactivación del catalizador por depósito de carbón. Tal como se muestra en la tabla 6, la presión varió entre 1500 psig y 1702 psig.

**Relación Hidrógeno/Carga:** corresponde al flujo volumétrico de hidrógeno entre el flujo volumétrico de carga alimentada al proceso. Esta variable se mantuvo en 5500 PCE/Barril.

De acuerdo con la tabla 6, se seleccionó el DPM hidrotratado de las corridas No. 2 (Catalizador A) y No. 4 (Catalizador B) para su procesamiento en la unidad piloto de destilación Pilodist para la separación de corrientes, esto debido a que estas corridas corresponden a las condiciones definidas por los proveedores para el procesamiento y con las cuales se evaluarían los criterios del proceso de selección.

Las fracciones de destilación fueron: corte 1 Nafta (PIE-390°F), corte 2 Jet (390°F - 478°F), corte 3 Diesel (478°F – 653°F) y Fondo (653°F - PFE). El Fondo producto de destilación (653°F - PFE) denominado Destilado Parafínico Medio Hidrogenado (DPMH), se envió a la Unidad de Desparafinado.

Posteriormente, en la planta piloto de Desparafinado con MEK la carga se somete a un proceso de enfriamiento, cristalización y filtración con el fin de separar la cera del aceite. El aceite producto es llamado Aceite Desparafinado y la cera se identifica como Cera Desaceitada. Para obtener la cantidad de aceite desparafinado requerido para realizar los análisis de punto de fluidez, índice de viscosidad y color requeridos para la Base Parafínica Media de Ecopetrol y tipo II según API; se llevaron a cabo 10 corridas experimentales con los productos de destilación (653°F - PFE) provenientes de las corridas No. 2 (Catalizador A) y No. 4 (Catalizador B). En la Tabla 8 se encuentran las condiciones operacionales de desparafinado para las dos cargas, las cuales corresponden a las utilizadas en la planta industrial de desparafinado.

Tabla 9.

*Condiciones de operación en Planta Piloto de Desparafinado*

Parámetro	Temperatura (°F)	Relación S/C
Dilución 1	176	2.5
Dilución 5	10	1.5
Relación Solvente/Carga		4.0
ETAPA DESPARAFINADO	5	
Lavado torta	5	0.8
Solvente de dilución	15	1.5
ETAPA REPULPA	15	
Lavado torta	15	0.6
Solvente de dilución	50	0.8
ETAPA RESIDUAL	50	
Lavado torta	50	0.8
CONCENTRACIÓN MEK 53%		

**6.1.1.8 Condiciones de Operación Aceite Desparafinado Medio.** De acuerdo con la tabla 8, el hidrotratamiento de esta carga se realizó a una temperatura de 721°F con el catalizador A y a 669°F con el catalizador B, primero atendiendo las recomendaciones de cada uno de los proveedores y segundo porque con el Destilado Parafínico Medio a estas condiciones operacionales se logró obtener el mayor IV del corte 653°F-PFE y el menor rendimiento de cortes livianos. De igual forma durante la corrida experimental se hizo el seguimiento de los datos de operación, caracterización de los productos hidrotratados y el balance de masa.

Tabla 10.

*Condiciones operacionales para el hidrotratamiento del Aceite Desparafinado Medio*

Catalizador	No	Carga	T** (°F)	P (psig)	LHSV (h <sup>-1</sup> )	Relación H <sub>2</sub> /carga PCEB	Planta Piloto
A	1	ADM	721	1702	0.63	3500	U740
B	2	ADM	669	1500	0.5	3500	U8900

Se seleccionó el ADM hidrotratado de la corrida experimental realizada con el catalizador A y B para el procesamiento en la unidad piloto de destilación Pilodist para la separación de corrientes, de acuerdo a las condiciones entregadas por los proveedores

Las fracciones de destilación fueron: corte 1 Nafta (PIE-390°F), corte 2 Jet (390°F - 478°F), corte 3 Diesel (478°F – 653°F) y Fondo (653°F - PFE). El Fondo producto de destilación (653°F - PFE) denominado Destilado Parafínico Medio Hidrogenado (DPMH), se envió a la Unidad de Desparafinado.

## 7. Analisis de Resultados Evaluación de Catalizadores en Planta Piloto

### 7.1 Hidrotratamiento y Destilación del DPM Hidrotratado (Catalizador A)

En la tabla 9 se presentan los resultados de caracterización del DPM Hidrotratado de acuerdo a la figura 25 (Salida del reactor sin separación de corrientes) obtenido con el catalizador A.

Tabla 11.

*Caracterización del DPM Hidrotratado Catalizador A*

TIPO MUESTRA	UNI.	DPM	CORRIDA 1	CORRIDA 2*	CORRIDA 3
TEMPERATURA	°F	NA	669	721	750
PRESIÓN	PSIG	NA	1500	1702	1702
LHSV	h <sup>-1</sup>	NA	0.5	0.63	0.63
AZUFRE	Ppm %Peso	7159	102	52	48
COLOR ASTM	CLASIFICACIÓN	NA	0.5	1.5	2.5
GRAVEDAD API	Grados API	23.7	34.2	36.2	38.9
DENSIDAD A 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	911.3	853.8	843.1	829.6

VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 100°C	mm <sup>2</sup> /s	7.74	3.027	3.481	1.824
PTO INICIAL DE EBULLICIÓN	°F	NA	212,2	165,4	161,6
5% vol. RECOBRADO	°F	NA	349,9	282,2	275,0
10% vol. RECOBRADO	°F	NA	428,4	368,8	360,5
50% vol. RECOBRADO	°F	NA	762,6	708,4	694,4
90% vol. RECOBRADO	°F	NA	895,6	882,3	877,1
95% vol. RECOBRADO	°F	NA	923,0	910,9	901,4
PTO FINAL DE EBULLICION	°F	NA	978,6	972,3	968,7

En la Tabla 10 se muestran los rendimientos obtenidos en la etapa de destilación del producto obtenido en el hidrotreamiento de la corrida No 2 realizada con el Catalizador A.

Tabla 12.

*Balace de corridas de destilación unidad de 100 platos teóricos para el Catalizador A*

<b>BALANCE CORRIDAS DPM CATALIZADOR A</b>			
<b>CORTES</b>	<b>PESO EN g</b>	<b>% DESTILADO</b>	<b>% Normalizado</b>
PIE - 390°F	173.3	11.80%	12.11%
390°F - 478°F	162.3	8.20%	8.41%
478°F - 653°F	580.8	23.04%	23.65%
653°F +	2773	54.38%	55.83%
TOTAL DESTILADO	3689.4	97.41%	100.00%

## 7.2 Hidrotreamiento y Destilación del DPM Hidrotreamido (Catalizador B)

En la tabla 11 se presentan los resultados de caracterización del DPM Hidrotreamido de acuerdo a la figura 25 (Salida del reactor sin separación de corrientes) obtenido con el catalizador B.

Tabla 13.

*Caracterización del DPM Hidrotreamido Catalizador B*

<b>TIPO MUESTRA</b>	<b>UNIDAD</b>	<b>DPM</b>	<b>CORRIDA 4*</b>	<b>CORRIDA 5</b>	<b>CORRIDA 6</b>
TEMPERATURA	°F	NA	669	721	750
PRESIÓN	PSIG	NA	1500	1702	1702
LHSV	h <sup>-1</sup>	NA	0.5	0.63	0.63
AZUFRE	Ppm % Peso	7159	0	33	101.8

COLOR ASTM	N.A	NA	0.5	L1.5	L1.5
GRAVEDAD API	Grados API	23.7	33.2	36.3	38.3
DENSIDAD A 15 C	kg/m <sup>3</sup>	911.3	859.1	843.26	832.4
VISCOSIDAD CINEMATICA A 100°C	mm <sup>2</sup> /s	7.74	3.211	2.227	1.655
PTO INICIAL DE EBULLICION °C	°F	NA	221,5	165,4	150,4
5% vol. RECOBRADO	°F	NA	358,2	279,0	243,1
10% vol. RECOBRADO	°F	NA	429,8	367,2	305,8
50% vol. RECOBRADO	°F	NA	765,7	709,5	625,8
90% vol. RECOBRADO	°F	NA	901,4	883,4	860,0
95% vol. RECOBRADO	°F	NA	928,6	910,9	891,1
PTO FINAL DE EBULLICION	°F	NA	979,5	973,2	960,3

En la Tabla 12 se muestran los rendimientos obtenidos en la etapa de destilación del producto obtenido en el hidrotreamiento de la corrida No 4 realizada con el Catalizador B.

Tabla 14.

*Balace de corridas de destilación unidad de 100 platos teóricos para el Catalizador B*

<b>BALANCE CORRIDAS DPM CATALIZADOR B</b>			
<b>CORTES</b>	<b>PESO EN g</b>	<b>% DESTILADO</b>	<b>% Normalizado</b>
PIE - 390°F	173.3	4.55%	4.70%
390°F - 478°F	162.3	4.26%	4.40%
478°F - 653°F	580.8	15.26%	15.74%
653°F +	2773	72.84%	75.16%
TOTAL DESTILADO	3689.4	96.91%	100.00%

### 7.3 Desparafinado del DPM Hidrotreamado (Catalizador A y B)

Con el objeto de eliminar las parafinas presentes en el producto de reacción se realizó un proceso de desparafinado, en este se realiza una dilución con solvente de la carga, el cual está compuesto por MEK (Metil etil cetona) y Tolueno al 50% en volumen, una vez diluida la carga, somete a un proceso de enfriamiento hasta los 0°F y se realiza una primera etapa de filtración. El material que queda sobre el filtro se diluye 2 veces más con solvente y se filtra a 0°F y 60°F. El filtrado de la 1era etapa se llama base lubricante, el de la segunda Repulpa y el de la tercera Residual. El material

atrapado por el filtro en la tercera etapa se conoce como cera. Mediante este proceso se ajusta el punto de fluidez de la base lubricante, eliminando las ceras contenidas en el.

Para el estudio se empleó como carga el producto de destilación (+653 °F) de la unidad de hidrotratamiento del Catalizador A. En las Tabla 13 se aprecian los resultados a nivel piloto de la evaluación de las dos cargas y en la Tabla 14 la velocidad de filtración.

Tabla 15.

*Resultados Desparafinado*

<b>Balance</b>	<b>DPM +653 °F CAT A</b>	<b>DPM +653 °F CAT B</b>
Base lubricante	69.39	71.2
Repulpa	5.55	6.3
Cera	20.83	18.6
Aceite residual	4.23	3.9
Total	100.00	100.00

Tabla 16.

*Velocidades de filtración*

<b>ETAPA VEL (SEG)</b>		<b>DPM +653 °F CAT A</b>	<b>DPM +653 °F CAT B</b>
Desparafinado	Filtración	115	103
	Lavado	66	65
Refiltrado	Filtración	197	201
	Lavado	129	122
Fraccionamiento	Filtración	88	92
	Lavado	102	100

En la tabla 15 se muestra un cuadro comparativo de las propiedades de la carga de Destilado Parafínico Medio K-1274 y el Aceite Producto Final obtenido con el esquema de procesamiento Hidrotratamiento + Destilación + Desparafinado con los dos catalizadores bajo las condiciones suministradas para el proceso de selección.

Tabla 17.

*Resultados producto final planta piloto*

	UNIDAD	MÉTODO	DPM CARGA	Evaluación con CAT A 721°F	Evaluación con CAT B 669°F
INDICE DE VISCOSIDAD	N/A	ASTM D2270	—	111	85
VISCOSIDAD CINEMATICA A 100°C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D445	7,74	4,792	6.535
VISCOSIDAD CINEMAT 40 C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D445	—	25,170	47,280
GRAVEDAD API	Grados API	ASTM D4052	23,7	32,5	29,35
DENSIDAD A 15 C	kg/m <sup>3</sup>	ASTM D4052	911,3	862,2	879,2
AZUFRE EN PPM	mg/kg	ASTM D4294	7159	66	100
% AROMÁTICOS EN DESPARAFINADO	%peso	AROMÁTICOS MET. SHELL	13,2	5,64	7,43
<b>RENDIMIENTO GLOBAL</b>	<b>%</b>		<b>—</b>	<b>39%</b>	<b>51%</b>

De los resultados obtenidos para las corridas con DPM con los dos catalizadores se concluye lo siguiente:

- Con las condiciones propuestas por cada proveedor, solo el catalizador del proveedor A cumple con la especificación de Índice de Viscosidad (IV) requerido (Mínimo 95).
- El rendimiento global para la corrida con el catalizador A es de un 39%, mayor al que se presenta en el esquema actual de producción de bases lubricantes el cual es del 20%. El rendimiento para el catalizador de B fue del 51%, mayor al del otro proponente, sin embargo el incumplimiento del Índice de viscosidad (VI) implica que para la producción de bases a nivel industrial se debe realizar procesamiento adicional del producto de reacción, de acuerdo al esquema actual en la unidad de extracción con Fenol, donde se espera una disminución considerable de su rendimiento global, debido a la baja eficiencia de este proceso.
- Ninguna de las propuestas en planta piloto cumplió con el requerimiento de contenido de azufre  $\leq$  a 30 ppm, el cual se había definido para lograr especificaciones de producto dentro

de la clasificación API tipo II, sin embargo los valores obtenidos por los dos catalizadores cumplen para la producción de Bases tipo I la cual se produce actualmente en la unidad.

- Al realizar el comparativo de las propiedades obtenidas de los productos de las corridas de los 2 catalizadores a las mismas condiciones, se identifica que con el catalizador A en los tres puntos de temperatura se obtiene una reducción mayor en la densidad, lo que indica indirectamente un mayor carácter parafinico y una mayor conversión de moléculas complejas tipo poli-aromáticos

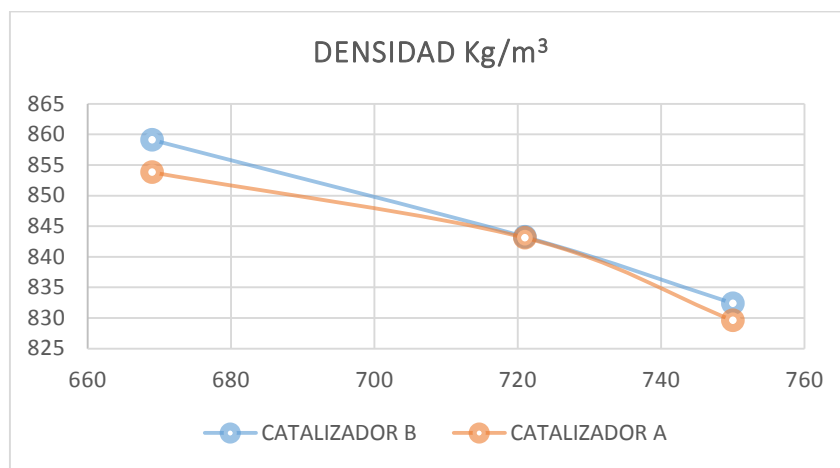


Figura 27. Curva de densidad de las corridas con los catalizadores A y B

- Del comparativo a las mismas temperaturas de los 2 catalizadores, se observa a realizar el cálculo de rendimiento a partir de la curva de destilación un mayor rendimiento con el catalizador A en la corrida a mayor temperatura e iguales rendimiento en los otros dos puntos, esto sumado a la mayor reducción en la densidad en la corrida con el catalizador A en el punto de mayor temperatura indica que con este catalizador se genera una mayor conversión a compuestos parafinicos que se puede relacionar a reacciones de HDA, las cuales son mejoran el índice de viscosidad del producto como se señaló en el marco teórico.

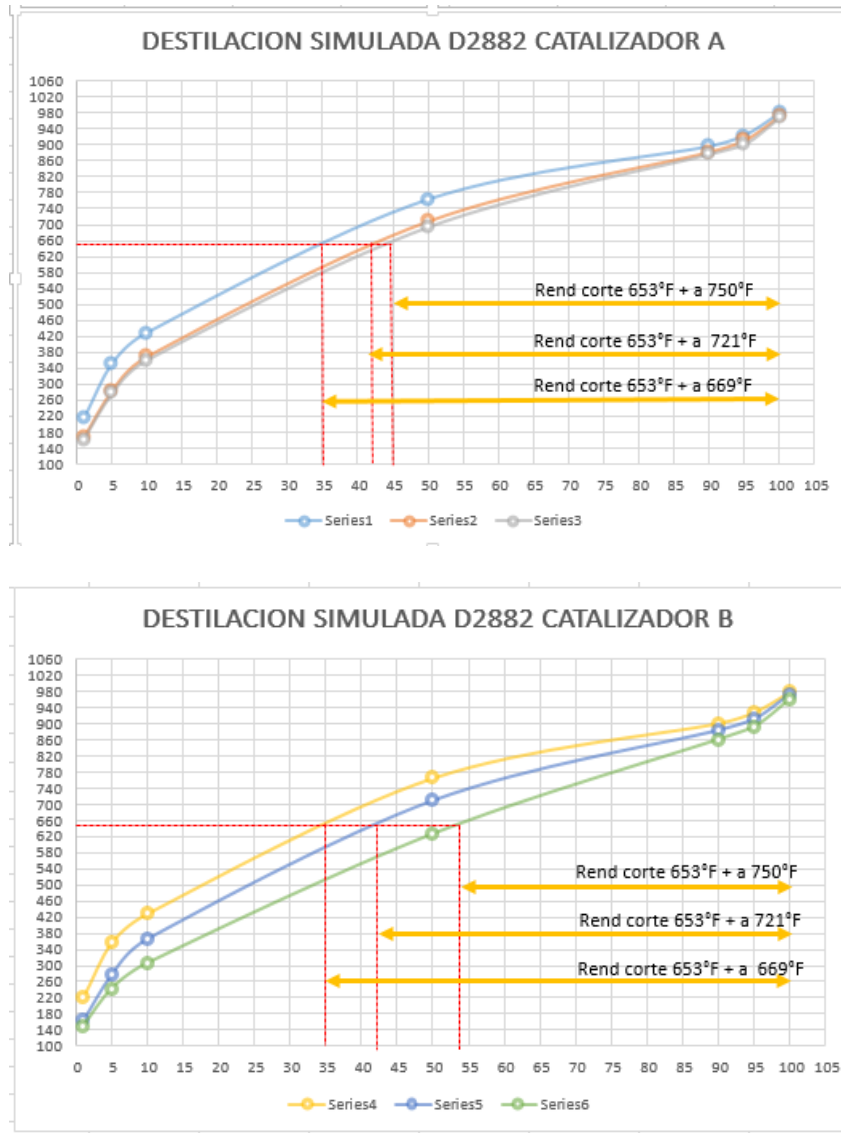


Figura 28. Rendimiento según curva de destilación para las corridas con los catalizadores A y B

- Chandak y George en el artículo titulado “Optimización de una planta piloto de hidrocrqueo para la producción de Bases Parafínicas” presentan un estudio a partir de la realización de pruebas de hidrotratamiento en planta piloto utilizando como carga un destilado pesado de Vacío HVGO de crudo Parafínico Abu Dhabi, en presencia de un catalizador comercial de hidrocrqueo de Niquel-Molibdeno para producir bases lubricantes. La carga procesada en este estudio fue de menor densidad  $904 \text{ Kg/m}^3$  versus  $911,3 \text{ Kg/m}^3$ , mayor contenido de azufre

14400 ppm en peso versus 7159 ppm en peso y un mayor contenido de aromáticos de 38,5% en peso versus 17% en peso y se utilizaron unas condiciones operacionales de mayor severidad 1900 psig y 740°F versus 1700 psig y 721°F; el producto de reacción fue sometido a un proceso de separación y desparafinado similar al desarrollado en el presente trabajo; como resultado el producto obtenido fue una base lubricante con un índice de viscosidad de 121 y un rendimiento del 50%. (N. Chandak, 2016) De lo anterior se concluye que en los 2 estudios es posible obtener bases lubricantes con índice de viscosidad mayor a 95, utilizando procesos de hidrotratamiento en reemplazo del proceso de extracción con solvente y que el incremento en la temperatura de reacción (WABT) y la presión de operación traen como resultado un incremento en el índice de viscosidad del producto.

#### 7.4 Hidrotratamiento y Destilación Del ADM (Catalizador A y B)

Los resultados del producto final obtenido utilizando como carga ADM con los 2 catalizadores se muestran en la tabla 16.

Tabla 18.

*Resultados ADM planta piloto*

	UNIDAD	MÉTODO	ADM	Evaluación con CAT A	Evaluación con CAT B	con
INDICE DE VISCOSIDAD	N/A	ASTM D2270	—	111	103	
VISCOSIDAD CINEMATICA A 100°C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D445	7,5	4,67	4,83	
VISCOSIDAD CINEMAT 40 C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D445	—	23,141	23,650	
GRAVEDAD API	Grados API	ASTM D4052	22	33,4	32	
DENSIDAD A 15 C	kg/m <sup>3</sup>	ASTM D4052	921,82	861,22	865,44	
AZUFRE EN PPM	mg/kg	ASTM D4294	6800	29,7	33,5	
% AROMÁTICOS DESPARAFINADO	EN %peso	AROMÁTICOS MET. SHELL	15,4	3,24	5,34	

RENDIMIENTO GLOBAL	%	46%	45%
CORTES	PESO EN g	% DESTILADO	
PIE - 390°F	173,3	3,65%	
390°F - 478°F	162,3	5,26%	
478°F - 653°F	580,8	17,6%	
653°F +	2773	73,49%	
TOTAL DESTILADO	3689,4	100,00%	

De los resultados obtenidos para las corridas con ADM con los dos catalizadores se concluye lo siguiente:

- Con los 2 catalizadores se logró obtener el valor de índice de viscosidad por encima de la especificación requerida de 95 para una carga de aceite desparafinado, sin embargo a las temperaturas propuestas por los proveedores, con el catalizador A se tiene un mayor rendimiento y una mayor reducción en la densidad, a pesar de procesarse a mayor temperatura, con lo que se corrobora su reactividad hacia conversión mediante reacciones tipo HDA como se identificó en la corrida con DPM.
- Los resultados positivos utilizando como carga aceite desparafinado, muestran que el esquema de producción de bases puede modificarse reemplazando el proceso de extracción con fenol con el proceso de Hidrotratamiento, manteniendo el proceso inicial de desparafinado con MEK, lo cual implica menos cambios de equipos y facilidades en las unidades de proceso.

### 7.5 Parámetros de Control de Reacción

La Figura 29 presenta la remoción de aromáticos totales del producto hidrotratado con respecto a los aromáticos de la carga para cada uno de los oferentes. Los resultados muestran que el catalizador A presenta mayor reactividad comparado con el catalizador B debido a que en 2 de los 3 niveles de temperatura en los que se realizaron las corridas la conversión de Aromáticos fue

mayor, es decir se presentó una mayor conversión de aromáticos polinucleares a Mono aromáticos y naftenos por medio de reacciones de hidrodearomatización HDA.

A la temperatura de 721°F el producto obtenido con el catalizador presenta un mayor contenido de aromáticos al obtenido con el catalizador B, sin embargo a esta temperatura se obtuvo un mayor índice de viscosidad, esto puede asociarse a que a esta temperatura el producto del catalizador A tiene un mayor contenido de mono-aromáticos, los cuales, como se mostró en el marco teórico enlazados con cadenas lineales tienen altos índices de viscosidad ( $IV > 100$ ), mientras que los poli-aromáticos, que se encuentran en cantidades casi iguales en los 2 productos, tiene un valor muy bajo de IV y como consecuencia reducen el valor del IV producto.

	Aromaticos % Peso						
	CARGAS DPM	CATALIZADOR A			CATALIZADOR B		
		669°F	721°F	750°F	669°F	721°F	750°F
Monoaromaticos	4,62	1,03	1,97	2,95	1,67	1,82	3,91
Diaromaticos	2,88	0,12	0,33	0,62	0,19	0,3	0,63
Triaromaticos	3,66	0,03	0,08	0,13	0,04	0,07	0,14
Tetraaromaticos +	2,24	0,08	0,18	0,25	0,07	0,15	0,24
Tetraaromaticos	1,62	0,04	0,1	0,19	0,06	0,1	0,17
Pentaaromaticos	0,4	0,02	0,04	0,04	0,01	0,03	0,04
Hexaaromaticos	0,16	0,01	0,01	0,01	0	0,01	0,02
Hepta+aromaticos	0,06	0,01	0,03	0,01	0	0,01	0,01
<b>total Aromaticos</b>	<b>13,4</b>	<b>1,26</b>	<b>2,56</b>	<b>3,95</b>	<b>1,97</b>	<b>2,34</b>	<b>4,92</b>

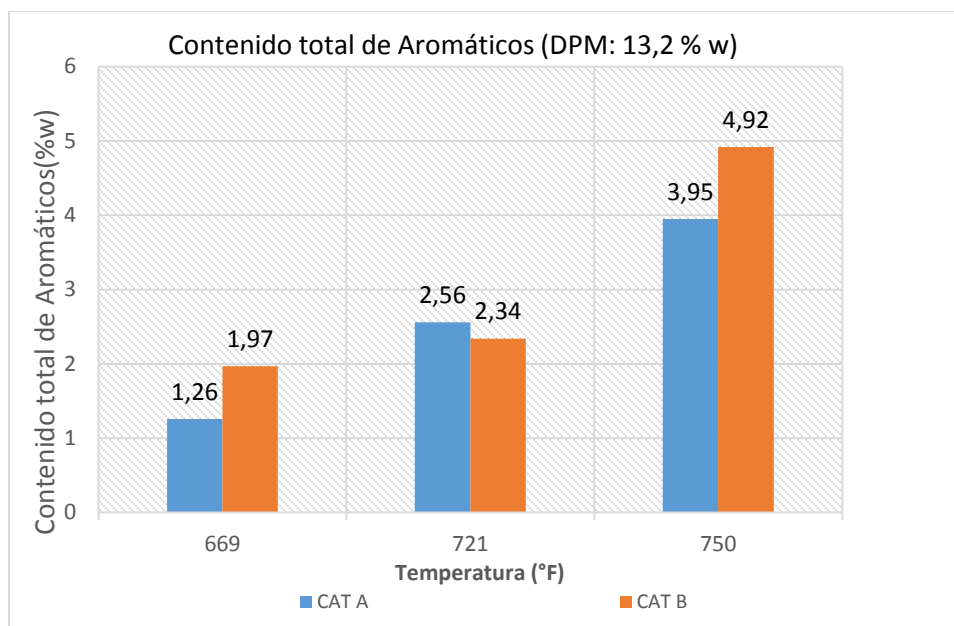


Figura 29. Saturación de aromáticos totales a tres niveles de temperatura para el catalizador A y B.

La Figura 30 presenta el consumo de hidrógeno esperado para el DPM hidrotratado con el catalizador A y B, este fue calculado mediante el método de contribución porcentual de las reacciones de HDS, HDA, HDN, HCK (Archeyta, 2006). Se observa como los mayores consumos se presentan en las condiciones de menor temperatura y van disminuyendo a medida que la temperatura incrementa mostrando el final de la corrida. En concordancia con la mayor conversión de aromáticos mostrada en el gráfico anterior, el catalizador A presenta mayor consumo de hidrógeno comparado con el catalizador B en dos de los tres puntos, evidencia de su mayor reactividad.

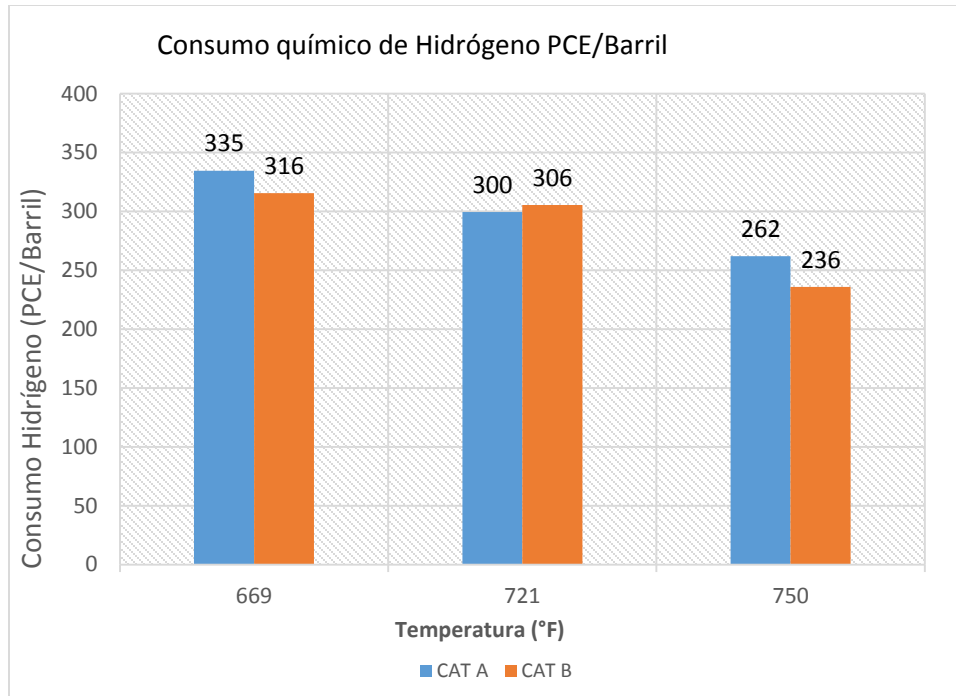


Figura 30. Consumo químico de Hidrógeno (excluyendo consumo de hidrógeno por conversión y desnitrificación)

## 8. Definición del Diagrama de Flujo del Proceso Mediante Modelo de Simulación

La unidad de Hidrotratamiento Nafténico U1110 está compuesta por un sistema de carga a alta presión, un horno para calentamiento, 2 reactores de hidrotratamiento, una sección de despojo con un tambor de alta y otro de baja presión y finalmente una sección de despojo al vacío con 2 torres para la separación y estabilización de productos.

En la tabla 17 se presentan las condiciones de diseño de cada uno de los equipos mencionados.

Paralelamente el suministro de hidrógeno se realiza mediante 2 compresores recíprocos, el primero realiza la inyección de Hidrógeno de reposición para suplir el consumo de la reacción y

la purga que se realiza al sistema de gas combustible y el segundo es un compresor de reciclo el cual mantiene una circulación constante de hidrógeno en la unidad. La capacidad y condiciones de operación del compresor se presentan en la tabla 18.

Tabla 19.

*Condiciones de diseño equipos principales de la U1110*

	DESCRIPCIÓN	PRESIÓN [PSIG]	DISEÑO	TEMPERATURA [°F]	DISEÑO
<b>H1111</b>	HORNO DE CARGA	1690		810	
<b>R1111A</b>	REACTOR HIDROTRATAMIENTO	1850		825	
<b>R1111B</b>	REACTOR HIDROTRATAMIENTO	1850		825	
<b>D1111</b>	TAMBOR PRESIÓN	SEPARADOR ALTA	1735	650	
<b>D1113</b>	TAMBOR PRESIÓN	SEPARADOR BAJA	90	650	
<b>T1111A</b>	TORRE DE SEPARACION AL VACÍO	15 Y FULL VACUUM		625	
<b>T1111B</b>	TORRE DESPOJADORA	20 Y FULL VACUUM		625	

Tabla 20.

*Condiciones de diseño sistema de compresión de la U1110*

	DESCRIPCIÓN	PRESIÓN DISEÑO [PSIG]	TEMPERATURA DISEÑO [°F]	CAPACIDAD [MPCED]
<b>C1101</b>	COMPRESOR MAKE UP (1ERA/2DA ETAPA)	850/2100	480	3,683
<b>C1102</b>	COMPRESOR RECICLO	2100	480	6,984

De acuerdo con la revisión del estado del arte de los diagramas de flujo de proceso, se concluyó que la U1110 de hidrotratamiento nafténico coincide en la configuración, ruteo de corrientes y equipos principales con la tecnología de *Shell's Hydroprocessed Lubes* como se muestra en la figura 31 y la descripción posterior; a partir de esto la evaluación técnica se direccionó a verificar la factibilidad de operar la U1110 bajo este esquema.

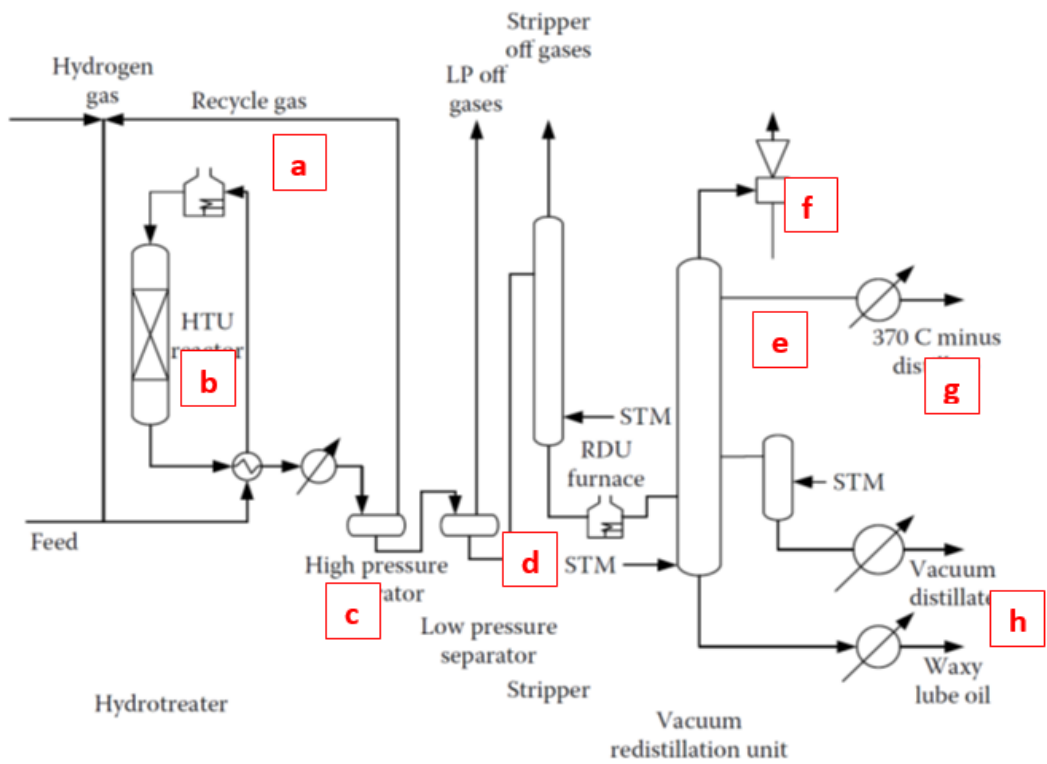
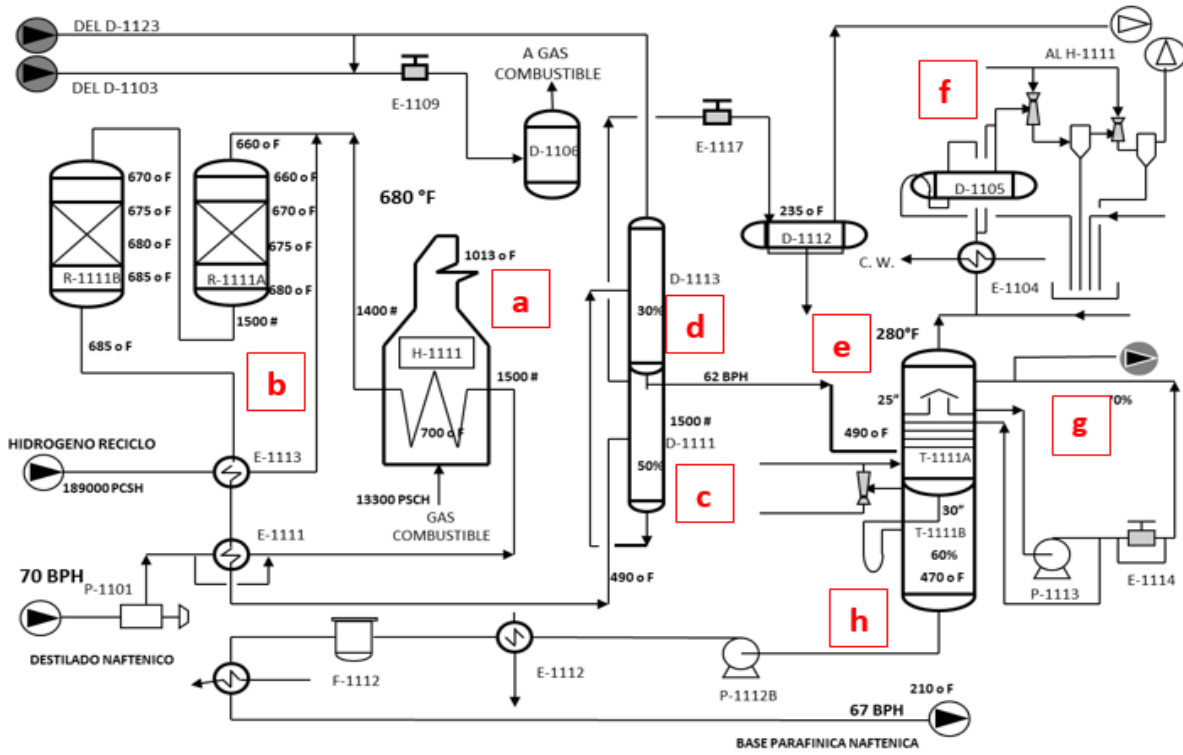


Figura 31. Comparativo U1110 con tecnología Shell's Hydroprocessed Lubes

- a) La U1110 y la tecnología de Shell utilizan un horno tubular para el suministro de energía para la reacción, este tiene la opción de manejar flujo de líquido de carga o flujo de la mezcla líquido de carga e hidrogeno
- b) La U1110 cuenta con 2 reactores de hidrot ratamiento sin puntos de inyección de hidrogeno, mientras que la tecnología de Shell cuenta con solo un reactor similar al de la U1110
- c) Las 2 tecnologías cuentan con un separador de 2 fases de alta presión aguas debajo de la etapa de reacción
- d) Las dos tecnologías cuentan con un separador de 2 fases de baja presión aguas debajo del separador de alta presión
- e) Las dos tecnologías cuentan con una torre de separación con salidas laterales para la separación de corrientes efluentes del reactor
- f) En las dos tecnologías se encuentra un sistema de vacío para la separación de corrientes en la torre de separación
- g) En los dos diagramas de proceso la torres de separación cuenta con Facilidad de salida de ACPM como subproducto
- h) En los dos diagramas de proceso la torres de separación cuenta con Facilidad de salida de Base parafinica como producto principal del proceso

### **8.1 Modelo Simulación**

El desarrollo del modelo de simulación tiene el objetivo de determinar la capacidad de la U1110 para operar de acuerdo con los resultados obtenidos de las pruebas en planta piloto y la configuración de la *tecnología Shell's Hydroprocessed Lubes*.

**8.1.1 Descripción del Proceso Simulado.** La Unidad de Tratamiento Nafténico con Hidrógeno, hace parte de los hidrotratamientos de parafinas, los cuales fueron diseñados para procesar en forma simultánea tres tipos de carga: aceites parafínicos, destilados nafténicos y parafinas. En la unidad se obtienen dos tipos de bases nafténicas: base nafténica media y base nafténica pesada.

La carga de destilados nafténicos, ALC y ACPM se almacena en los Tanques de Almacenamiento de Destilados Nafténicos K-664/665/666/667/693 y es impulsada por las Bombas de Carga a la Unidad P-1111 hacia el lado del casco del Intercambiador de Calor E-1111. En el E-1111 se intercambia calor con el aceite efluente que fluye por el lado tubos desde el E-1113.

La carga precalentada en el E-1111 se envía hacia el Horno de Carga al Hidrotratamiento H-1111. En caso de que no se tenga flujo de destilados nafténicos a través de los serpentines del horno, el H-1111 recibe un flujo de hidrógeno de reciclo de la descarga de los C-1102A/B en el área de compresores. El flujo de hidrógeno es suministrado al H-1111 a través de la MOV-1111. Posteriormente, el flujo continúa hacia la sección de reacción de destilados nafténicos. La carga previamente precalentada ingresa al Horno de Carga al Hidrotratamiento H-1111. El horno quema gas combustible para producir calor. Después que el flujo sale del horno y alcanza la temperatura adecuada para la reacción, se une con una corriente de hidrógeno de reciclo de la descarga del C-1102A/B en el área de compresores. Posteriormente, la mezcla hidrógeno y aceite continúa e ingresa a los Reactores de Hidrotratamiento R-1111A/B. La carga que proviene del H-1111 con la temperatura adecuada para la reacción ingresa por la parte superior del Reactor de Hidrotratamiento R-1111A, donde ocurre la primera parte de las reacciones de hidrogenación. El

flujo que sale del fondo del R-1111A se une con una corriente de hidrógeno de reciclado (quenched) proveniente de la descarga de los C-1102A/B en el área de compresores. Se inyecta el hidrógeno de quenched para evitar reacciones severas en el Reactor de Hidrotratamiento R-1111B. El flujo continúa e ingresa al segundo R-1111B.

El aceite nafténico con hidrógeno proveniente del primer reactor de hidrotratamiento entra al Reactor de Hidrotratamiento R-1111B, donde continúan las reacciones de hidrogenación (saturación de los enlaces dobles y productos azufrados). Para estas reacciones es necesario este otro reactor ya que la carga tiene mayor concentración de azufre.

El flujo que sale del reactor es enfriado en el lado tubos del E-1113. Allí se enfría con la corriente de hidrógeno de reciclado de la descarga de los C-1102A/B ubicados en el área de compresores, fluyendo por el lado casco. El flujo continúa enfriándose por el lado tubos del Intercambiador de Calor E-1111, donde se enfría con la carga a la unidad, fluyendo por el lado casco. El flujo sigue hacia la sección de separación.

La carga hidrotratada que proviene del R-1111B ingresa al Drum Separador de Alta Presión D-1111 donde se produce una separación. El aceite nafténico hidrotratado sale por el fondo (es importante mantener mínimo 45% de nivel para sello) y el gas rico de hidrógeno con azufre sale por la cima.

El gas rico en hidrógeno con azufre que proviene del D-1111 se enfría en el Enfriador por Aire ME-1117 que baja la temperatura de 440°F a 120°F para condensar y diluir los contaminantes. El

flujo continúa y es suministrado al Drum Separador de Baja Temperatura y Alta Presión D-1112. En el D-1112 existen dos fases: fase gaseosa y fase agua agria. A la salida de la fase gaseosa, la corriente se divide en tres flujos. El primer flujo es una facilidad para enviar el gas por medio de la MOV-11103 al sistema de tea en caso de emergencia. El otro flujo se envía a través del Eyector Atmosférico J-1103, el cual se utiliza en procedimiento de arranque para inertización de los sistemas. El otro flujo de gas rico en hidrógeno con azufre (S) es enviado Tambor de Succión Compresor de Reciclo C-1102A/B, D-1107. En la unidad, se dispone de la facilidad para enviarlo al sistema de tea y al Eyector Atmosférico J-1113.

La fase de agua agria es enviada hacia el D-1170 por diferencial de presión y posteriormente es succionada por medio de la Bomba de Fondo de D-1170, P-1107, al D-338 de la Unidad Modelo IV. El flujo de destilado nafténico que proviene del D-1111 ingresa al Drum Separador de Baja Presión D-1113. Por la cima del D-1113, sale gas de hidrógeno de baja presión, el cual es enfriado en el Enfriador de Aire E-1109 e ingresa al Tambor de Gas de Desecho D-1106. De la cima del D-1106 se envía gas hacia el sistema de gas combustible y del fondo se envían aguas agrias hacia el D-1170. El flujo de aguas agrias es succionado por medio de la Bomba de Fondo de D-1170, P-1107, al D-338 de la Unidad Cracking Modelo IV. Por el fondo del D-1113 sale el aceite nafténico que va hacia la Torre Despojadora T-1111<sup>a</sup>

El aceite nafténico entra a la Torre Despojadora T-1111A a una temperatura de 440°F para nafténico medio. Para el nafténico pesado, se requiere una temperatura de 520°F, la cual se consigue habilitando el E-1116 con ALC para asegurar la viscosidad final. Para el despojo, se utiliza una corriente de vapor sobrecalentado de 50 psig. El flujo de vapor de 50 psig se une con

la corriente de descarga del J-1111, el cual succiona los vapores no condensables de la cima de la Torre Secadora al Vacío T-1111B antes de ingresar por el fondo de la T-1111A.

Los vapores de cima salen de la T-1111A y son enfriados por el lado casco del E-1104 con agua de enfriamiento fluyendo por el lado tubos. Los vapores no condensables del lado del E-1104 son succionados por el sistema de eyectores para ser condensados en los JE-1102 y enviados al pozo caliente. Los condensables del E-1104 son enviados hacia el Separador de la Torre de Vacío D-1105, de donde sale una corriente de aguas agrias hacia el Drum de Aguas Agrias de Baja Presión D-1276.

Del plato de chimenea N° 12 de la T 1111A, se saca una corriente lateral, la cual da reflujos hacia dos sitios de la T 1111A. La primera corriente asegura el paso de reflujos fríos por el Enfriador de Aire E 1114 y entra por el plato N° 16 de la torre. La otra corriente de reflujos calientes ingresa por el plato N° 11 de la torre. El aceite nafténico sale de la Torre Despojadora T-1111A y se envía hacia la Torre Secadora al Vacío T-1111B.

El flujo de aceite nafténico que proviene de la Torre Despojadora T-1111A ingresa por el plato N° 4 de la Torre Secadora al Vacío T-1111B. Para retirar los productos incondensables, se dispone de un eyector de vacío que los succiona por la cima de la T-1111B y los descarga por el fondo a la T-1111A.

El producto de fondo pasa al Generador de Vapor E-1112, donde transfiere calor para vaporizar agua de calderas. El flujo continúa hacia los Filtros F-1111A/B y se enfría en el lado casco del

Intercambiador de Calor E-1115 con agua de enfriamiento fluyendo por los tubos. Luego continúa hacia los Tanques de Almacenamiento de Productos Intermedios K 685/686/751 y posteriormente se envía hacia los Tanques de Almacenamiento de Producto Terminado K 646/649. En el caso de que la carga sea ALC y ACPM, el producto terminado se envía al pool de ACPM.

En el Anexo se encuentran los P&IDs <sup>10</sup>de la unidad de tratamiento nafténico U1110 (ECOPETROL-GRB, 2008)

### **8.1.2 Notas de Simulación**

**8.1.2.1 Alcance del Modelo de Simulación.** A partir de los resultados de las pruebas de planta piloto, con los resultados del procesamiento de ADM, se desarrolló el modelo de simulación para la sección de separación de corrientes aguas abajo del reactor R1111B, el cual incluye el sistema de hidrógeno, los separadores D1111, D1112, D1113, D1106, T1111A, T1111B y todos los intercambiadores que hacen parte de esta sección. Fueron utilizados los resultados de Aceite Desparafinado Medio (ADM), debido al menor rendimiento presentado hacia compuestos livianos en la etapa de destilación en planta piloto (PIE – 653°F), esto debido a que se espera que se requieran menos modificaciones de la planta cuando se producen menos livianos.

Una vez creados todos los equipos en el ambiente de simulación, fueron ajustados los valores de flujo de hidrógeno, temperatura de salida del reactor y temperatura de carga y cima a T1111A

---

<sup>10</sup> Diagrama de instrumentación y proceso

de acuerdo con las condiciones aguas abajo del reactor que se obtuvieron en planta piloto con las cuales se generaron las reacciones que incrementaron el IV del producto.

El objeto del desarrollo del modelo de simulación es el de determinar la capacidad de procesamiento de todos los equipos de la unidad agua abajo del reactor. Así mismo se realizó evaluación del horno y los intercambiadores de carga dentro del mismo modelo para determinar su capacidad de intercambio de calor. En la figura 32 se resaltan en rojo los equipos y sistemas incluidos en la simulación.

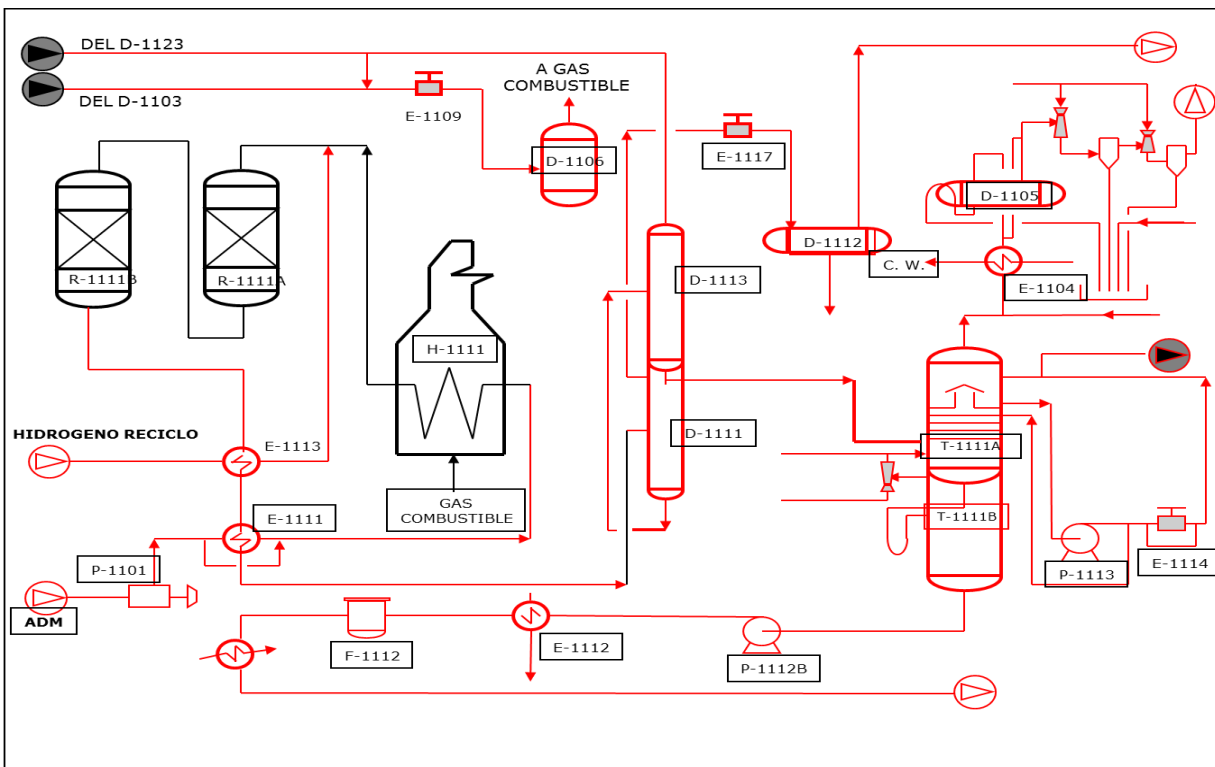


Figura 32. Alcance de simulación del proceso (ECOPETROL-GRB, 2008)

**8.1.2.2 Componentes.** En el ambiente de simulación de PRO/II la generación de pseudocomponentes propone representar una fracción del petróleo compuesta por un gran número de componentes con una mezcla equivalente compuesta por un número pequeño de componentes

hipotéticos, a los cuales se les puede definir las propiedades físicas y termodinámicas; estos componentes se representan por rangos de ebullición predefinidos sobre la TBP<sup>11</sup> del fluido y usan la temperatura de ebullición promedio de dicho rango para asignar las propiedades de cada pseudocomponente que permite que éstos tengan la característica de ser tratados como compuestos puros. Los pseudocomponentes se generan realizando cortes sobre la TBP del fluido, de fracciones iguales de volumen o masa, o a intervalos regulares de temperatura, la literatura recomienda estos últimos ya que reflejan mejor la distribución relativa de los componentes conservando el comportamiento de la TBP. El número de cortes usados depende del rango de temperatura del producto, el uso de un gran número de cortes generalmente no se justifica debido a las inexactitudes de la curva TBP, sin embargo, el uso de pocos cortes da como resultado un modelo incompleto por lo que es necesario estudiar el número óptimo de cortes, como se referencia en el software de simulación PRO II. Para el modelo de simulación desarrollado se utilizó el número de cortes propuesto por el software.

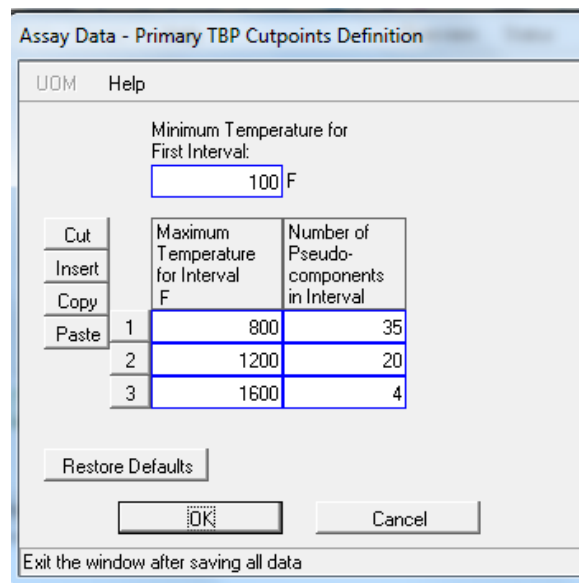


Figura 33. Definición de pseudo-componentes

<sup>11</sup> TBP: True Boiling Point, Curva destilación de crudos y productos del petróleo obtenida mediante la norma ASTM 2892

**8.1.2.3 Método Termodinámico.** Se seleccionó como paquete termodinámico para esta nueva versión del modelo de simulación, la ecuación de estado Peng Robinson PR01 y se trabaja con el sistema de cálculo de propiedades de transporte según las correlaciones del Petróleo (opción PETRO).

**8.1.2.4 Secuencia De Cálculo.** Se utilizó una secuencia de cálculo generada automáticamente por PRO/II que permitió el desarrollo de la simulación considerando la complejidad del proceso especialmente por la integración energética y volumétrica entre las corrientes de las torres. Para resolver el diagrama de flujo se usaron como algoritmos de solución de las columnas el método Inside-out que trae el simulador.

Existen tres opciones de ejecutar el método de secuencia de cálculo que son: *Minimum Tear Streams*, este es la más aconsejable porque incluye el mínimo número de reciclos en la ejecución de los cálculos; *Alternate*, en este los cálculos se ejecutan de acuerdo a la secuencia del flow sheet; y el *Explicitly Defined by User*, esta secuencia es especificada por el usuario de acuerdo a su conveniencia la secuencia de cálculo empleada fue la de *Minimum Tear Streams*, como se puede observar en la figura 34 donde se muestra en el ambiente de simulación

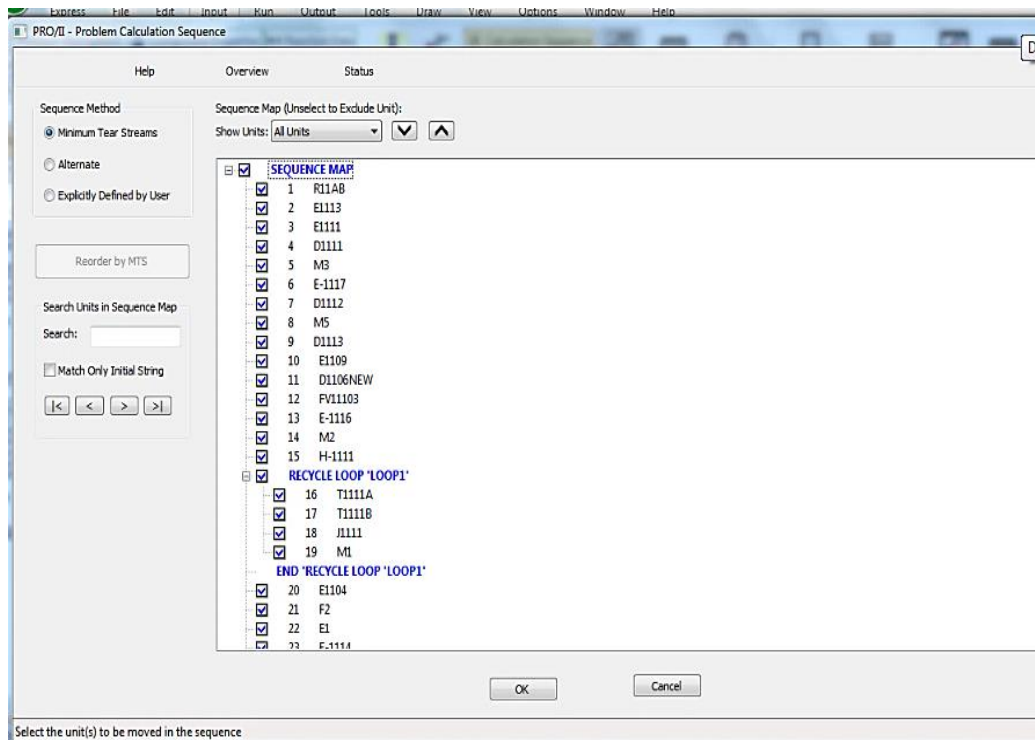


Figura 34. Secuencia de cálculos PRO II

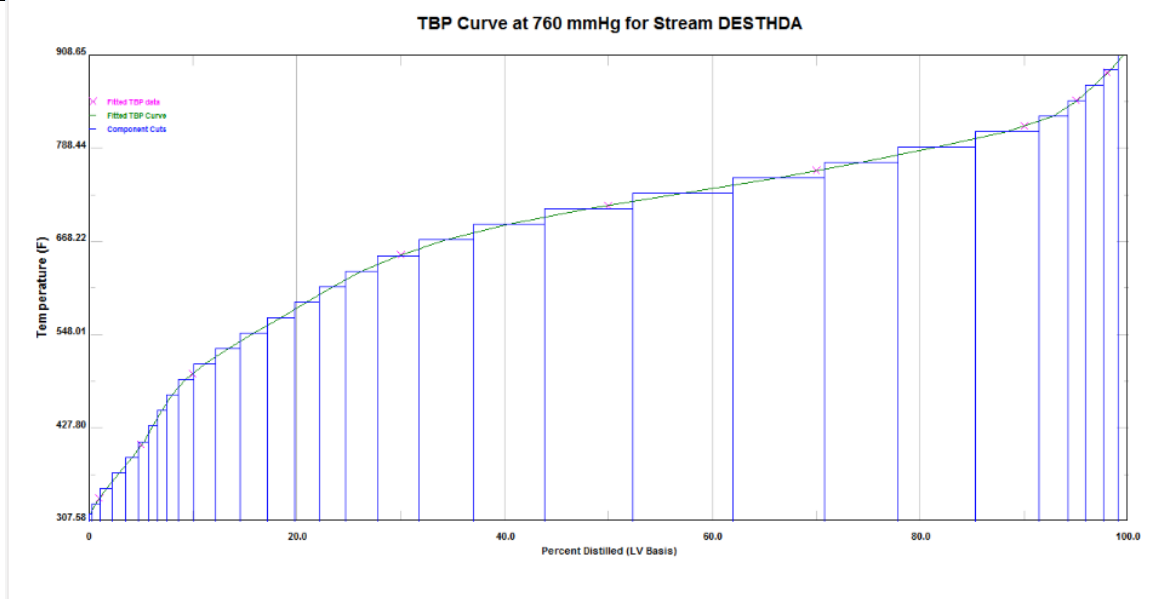
**8.1.3 Caracterización de la Carga.** Como dato de entrada para la simulación se ingresó la caracterización de la corriente del efluente de reacción obtenida en planta piloto, la cual incluye destilación simulada ASTM D2887, gravedad API y las diferentes propiedades de refinería útiles en planta. En el ámbito de la simulación se asumió la curva de destilación simulada como TBP. La gravedad API y las propiedades de refinería se insertaron como valores promedios.

Tabla 21.

*Caracterización efluente de reacción HDA Planta piloto*

ADM [Peso%]	ASTM D2887
1	338
5	405
10	499
20	582
30	652

50	715
70	758
80	786
90	814
95	849
99	899
<b>GRAVEDAD API</b>	<b>33,4</b>



La corriente de hidrógeno efluente del reactor se simuló de acuerdo con el balance másico de hidrógeno y el consumo químico obtenido en planta piloto.

#### *Hidrogeno efluente*

$$= \text{Hidrogeno reciclado} - (\text{Hidrogeno por HDS} + \text{HDN} + \text{HDA} + \text{HCK})$$

El flujo de hidrógeno reciclado por diseño al R1111A es de 6.8 MMPCED, este corresponde a la relación de Hidrógeno carga de 3500 PCE/Barril (utilizada en planta piloto) para una carga de 1920 Barriles /día a nivel industrial, el consumo por reacción fue estimado en 300 PCE/Barril, lo equivale para la carga mencionada a 0,576 MMPCED, por tanto el flujo efluente de hidrógeno del R1111A es de 6.224 MMPCED. La corriente de salida del reactor se simuló como una mezcla del efluente líquido caracterizado de planta piloto y el efluente de hidrógeno calculado como se muestra en la figura 35.

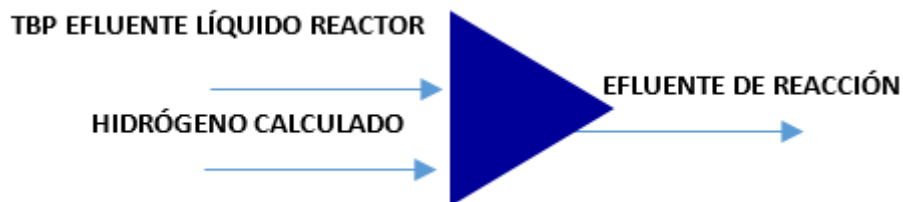


Figura 35. Simulación corriente efluente del reactor.

Con la corriente de efluente del reactor simulada (Ver tabla 20) se desarrolló el modelo de simulación de las secciones aguas abajo del reactor que se presenta en el anexo 13.4.

Tabla 22.

*Efluente del reactor simulado*

Descripción de la corriente	Salida del reactor
Fase	Mezcla
Temperatura (F)	744,2
Presión (psig)	1600,0
Flujo Molar total (lb-mol/hr)	1231,1
Flujo Másico Total (lb/hr)	27806,3
Flujo total de líquido estándar (Barriles/hora)	175,8
Flujo total de vapor estándar (PCE/hr)	467181,2
<b>Porcentajes molares totales por componentes</b>	
WATER	0,0664
AIR	0,0000
H <sub>2</sub>	93,4018
H <sub>2</sub> S	1,0153
AMMONIA	0,1082
METHANE	0,0586
ETHANE	0,0370
PROPANE	0,0332
BUTANE	0,0173
PENTANE	0,0000
C5-430F (Naphtha)	0,1998
430-655F (Diesel)	0,2967
655F + (Gas Oil)	4,7657

**8.1.4 Corrientes del Modelo.** En la tabla 21 se presentan las corrientes incluidas en el modelo de simulación.

Tabla 23.

*Corrientes simuladas en el modelo*

CORRIENTE	DESCRIPCIÓN
Salida del reactor	Corriente de Salida R1111B
H2AD1112	Hidrógeno hacia D1112
NAFTAD1112	Efluente líquido D1112
CARGAD1113	Carga de D1113 del D1111
CIMAD1113	Gases de cima D1113
NAFTAD1106N	Efluente líquido D1106
AGCOMB	Gases de cima D1106
Cima	Cima T1111A
NOCONDENSA	No condensables sistema cima T1111A
NAFTAPTO	Condensables producto cima T1111A
Flujo Total P1113	Flujo P1113
ACPMHDA	ACPM Producto T1111A a enfriamiento
ACPMPTO	ACPM Producto T1111A
C1102-QUENCH	Hidrógeno Quench a R1111B
DESTPDTO	Fondo T1111A a T1111B
BASEPTO	Fondo T1111B producto
VAPORTOTALD	Vapor despojo T1111A
Purga	Purga de Hidrógeno
H2-RECICLO	Hidrógeno de Reciclo
CARGA	Carga de P1111
H2-MAKE_UP	Hidrógeno Make Up

**8.1.5 Especificaciones y Estimados Iniciales del Modelo.** Para ajustar el modelo con la data operativa de planta se configuraron 4 especificaciones en la T1111A que se muestran en la Tabla 22, para el resto de los equipos se ajustaron de acuerdo a las condiciones operacionales y límites de diseño de los mismos.

Los valores de 5% de la destilación fueron usados para las especificaciones de la base parafínica producto definido en el certificado de calidad de ECOPETROL.

Los estimados iniciales son valores para ciertas variables como temperatura, reflujo, composición de etapas, que definen los puntos iniciales para el cálculo del modelo de la columna de destilación. Se definieron los siguientes valores:

Método de estimación Inicial: Refinería

Flujo de ACPM Producto: 12 Barriles /hora

Tabla 24.

*Especificaciones T1111A*

Especificación	Valor	Variando
TEMPERATURA PLATO 1 T1111A	290F	TEMPERATURA DE CARGA
5% D2887 DESTPDTO	653°F	FLUJO DE VAPOR DESPOJADOR
*PRODUCCIÓN DE ACPM	12 Barriles/Hora	NA
*Estimado Inicial de flujo de ACPM		

**8.1.6 Diagrama de Flujo de Proceso de La Simulación.** En la figura 36 se presenta el diagrama de flujo de proceso de la simulación de la U1110, desarrollado en el software PRO II.

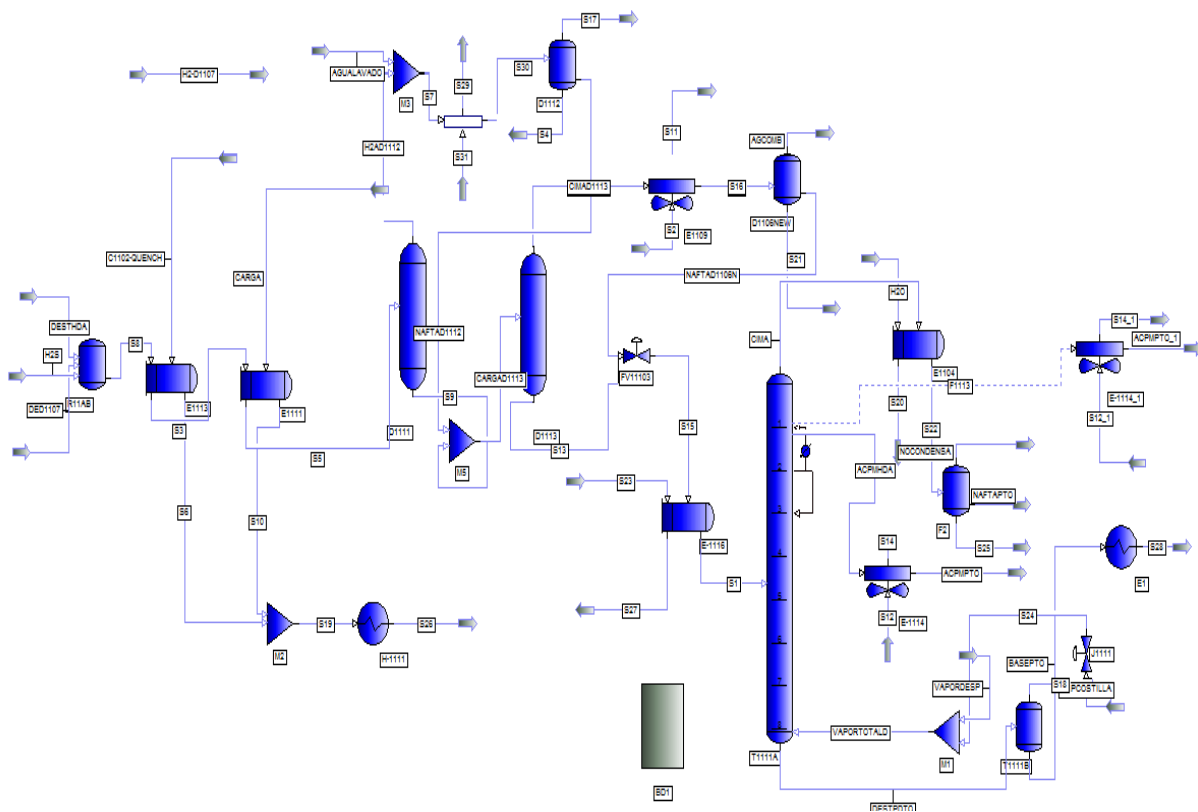


Figura 36. Diagrama flujo de proceso simulación U1110

### 8.1.7 Análisis de la Simulación y Resultados

**8.1.7.1 Cargas, Productos y Rendimientos.** En la tabla 23 se presentan los resultados de la simulación para la carga y productos en estado líquido.

Tabla 25.

#### *Balance carga y productos líquidos*

Corrientes	UOM	EFLUENTE R111B	ACPM PRODUCTO	BASE PRODUCTO	NAFTA D1106	NAFTA PRODUCTO
Fase		Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
Flujo Total	Másico libras / hr	24037,74	4121,99	16806,24	187,77	3043,22
Temperatura	F	763,00	112,00	354,00	112,31	85,97
Presión	psig	1600,00	-14,00	-14,00	60,00	-14,00
Flujo volumétrico Estándar	Barriles/Hr	80,00	14,03	54,82	0,68	10,90
<b>Composición total del líquido</b>	fracción					
WATER		0,00E+00	7,64E-05	2,42E-04	7,73E-05	8,74E-04
AIR		0,00E+00	6,38E-09	1,46E-19	4,31E-05	2,38E-08
H <sub>2</sub> S		0,00E+00	3,41E-06	6,72E-15	1,71E-02	5,79E-05
H <sub>2</sub>		0,00E+00	4,24E-07	3,68E-18	2,38E-03	8,45E-07
METHANE		0,00E+00	2,71E-07	1,98E-17	2,26E-03	2,09E-06
ETHANE		0,00E+00	1,81E-07	1,43E-16	1,17E-03	2,88E-06
PROPANE		0,00E+00	6,54E-07	2,54E-15	3,77E-03	1,86E-05
BUTANE		0,00E+00	3,03E-06	5,42E-14	1,48E-02	1,54E-04
PENTANE		0,00E+00	7,11E-06	5,59E-13	2,69E-02	6,08E-04
NBP 839		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
BLND 1 316	NBP	4,92E-03	2,50E-04	6,02E-09	4,48E-02	1,99E-02
BLND 1 330	NBP	1,67E-02	1,05E-03	3,69E-08	1,39E-01	7,07E-02
BLND 1 350	NBP	2,12E-02	1,84E-03	1,14E-07	1,50E-01	9,36E-02
BLND 1 370	NBP	2,29E-02	2,78E-03	3,02E-07	1,35E-01	1,03E-01
BLND 1 390	NBP	2,10E-02	3,64E-03	6,95E-07	1,02E-01	9,55E-02
BLND 1 410	NBP	1,65E-02	4,15E-03	1,39E-06	6,52E-02	7,45E-02
BLND 1 430	NBP	1,34E-02	4,99E-03	2,90E-06	4,25E-02	5,93E-02
BLND 1 450	NBP	1,34E-02	7,53E-03	7,55E-06	3,37E-02	5,71E-02

BLND 470	1	NBP	1,61E-02	1,38E-02	2,38E-05	3,20E-02	6,44E-02
BLND 490	1	NBP	2,12E-02	2,72E-02	8,23E-05	3,29E-02	7,63E-02
BLND 510	1	NBP	2,74E-02	5,09E-02	2,74E-04	3,28E-02	8,33E-02
BLND 530	1	NBP	3,12E-02	7,86E-02	7,74E-04	2,86E-02	7,39E-02
BLND 550	1	NBP	3,21E-02	1,01E-01	1,86E-03	2,24E-02	5,41E-02
BLND 570	1	NBP	3,04E-02	1,09E-01	3,78E-03	1,60E-02	3,32E-02
BLND 590	1	NBP	2,74E-02	1,01E-01	6,52E-03	1,07E-02	1,77E-02
BLND 610	1	NBP	9,67E-02	1,13E-02	2,76E-02	7,98E-03	9,75E-03
BLND 630	1	NBP	9,73E-02	2,02E-02	3,22E-02	6,81E-03	5,71E-03
BLND 650	1	NBP	9,58E-02	3,59E-02	4,07E-02	6,24E-03	3,30E-03
BLND 670	1	NBP	8,37E-02	5,93E-02	5,18E-02	5,70E-03	1,69E-03
BLND 690	1	NBP	6,06E-02	8,85E-02	6,43E-02	5,02E-03	7,19E-04
BLND 710	1	NBP	3,55E-02	1,20E-01	7,80E-02	4,28E-03	2,46E-04
BLND 730	1	NBP	1,59E-02	1,41E-01	8,62E-02	3,28E-03	6,36E-05
BLND 750	1	NBP	4,90E-03	1,27E-01	7,63E-02	2,00E-03	1,13E-05
BLND 770	1	NBP	1,18E-03	9,90E-02	5,88E-02	1,04E-03	1,53E-06
BLND 790	1	NBP	3,49E-04	1,01E-01	5,98E-02	7,12E-04	2,52E-07
BLND 810	1	NBP	7,51E-05	7,98E-02	4,72E-02	3,72E-04	2,96E-08
BLND 830	1	NBP	8,59E-06	3,53E-02	2,09E-02	1,08E-04	1,82E-09
BLND 850	1	NBP	1,24E-06	2,07E-02	1,23E-02	4,08E-05	1,39E-10
BLND 870	1	NBP	2,83E-07	2,01E-02	1,19E-02	2,51E-05	1,64E-11
BLND 890	1	NBP	5,28E-08	1,67E-02	9,86E-03	1,31E-05	1,56E-12
BLND 908	1	NBP	7,98E-09	1,06E-02	6,24E-03	5,31E-06	1,23E-13

Como variación en la composición de las corrientes de diseño de la unidad, se encuentra una producción de hidrocarburo líquido liviano, en dos corrientes; el fondo del D1106 (0,68 Barriles/Hora) y el fondo del tambor de cima de la T1111A (10,9 Barriles/Hora), los cuales tienen

un rango de destilación correspondiente a Nafta (C5 – 430°F). En el diseño original de la planta en las 2 corrientes mencionadas se tiene contemplada la presencia de hidrocarburo líquido más pesado que el encontrado en la simulación, con un punto inicial de destilación mayor a los 655°F, el cual es enviado al tambor de Gasóleo D1276 y de allí a tanques de almacenamiento de gasóleo. Por tanto, se identifica la necesidad de adecuar los equipos y facilidades asociadas al D1106 y D1105 (Tambor de cima T1111A) para manejo de estas corrientes.

Adicionalmente se encuentra una producción de hidrocarburo líquido liviano, en la corriente de retiro lateral de la T1111A de 14 Barriles/Hora con un rango de destilación correspondiente a ACPM (430 – 700°F); el diseño de la planta contempla en esta corriente la presencia de hidrocarburo líquido más pesado que el encontrado en la simulación, con un punto inicial de destilación mayor a los 655°F. Por tanto, se identifica la necesidad de adecuar los equipos y facilidades asociadas a la T1111A para manejo de esta corriente.

La base parafínica producto tiene un rendimiento del 68,52% para la sección de separación, como se muestra en la figura 37, mientras que en planta piloto este rendimiento fue del 73,5%, debido a que en el modelo de simulación se maximizó la producción de ACPM a costa de tener un menor rendimiento de base para evitar inundación de la zona superior de la torre.

En el anexo 13.4 se presenta el reporte detallado de corrientes y equipos resultado de la simulación del proceso propuesto.

### ***8.1.7.2 Evaluación de Equipos de Proceso con El Modelo***

**Intercambiadores de calor:** A partir del balance de corrientes se identificó que los intercambiadores que pueden tener cambios considerables en su transferencia de calor son los E1104, E1111, E1113 y E1116 debido a que las corrientes de intercambio modificarían su composición en el esquema propuesto, para estos se realizó simulación rigurosa con los datos de diseño de cada equipo cuyos resultados se presentan en la tabla 24.

E1104: En este equipo se presenta un cambio en la composición y flujo de los condensables de la cima de la T1111A, de la simulación se obtiene una temperatura de salida del lado casco de 91°F con lo cual se asegura el cambio a estado líquido de los condensables de cima de la torre, el flujo de agua de enfriamiento por el lado tubo necesario definido por la simulación es de 120.000 Lb/h versus 148.500 Lb/h de diseño. Con esta evaluación se estima que el equipo tiene la capacidad para trabajar en modo HDA

E1111: En este equipo el flujo de carga (Aceite desparafinado) que pasa por su lado casco se mantiene de acuerdo al diseño, mientras que el flujo por el lado tubo (Efluente del R1111B) se incrementa debido al incremento en el flujo de hidrógeno a reacción que trae como consecuencia un incremento en el flujo total efluente del R1111B, a partir de esto se obtuvo en la simulación una temperatura de salida lado tubo de 441°F y lado casco 499°F versus temperaturas de diseño de 585°F y 800°F respectivamente, las presiones de entrada y salida y caída de presión en los dos lados no presentan variaciones por fuera del diseño con lo cual se estima que el equipo tiene la capacidad para trabajar en modo propuesto.

E1113: En este equipo el flujo de Hidrógeno a reacción que pasa por su lado casco se incrementa, así mismo el flujo por el lado tubo (Efluente del R1111B) debido al incremento en el flujo de hidrógeno a reacción que trae como consecuencia un incremento en el flujo total efluente del R1111B, a partir de esto se obtuvo en la simulación una temperatura de salida lado tubo de 669°F y lado casco 685°F versus temperaturas de diseño de 780°F y 800°F respectivamente, las presiones de entrada y salida y caída de presión en los dos lados no presentan variaciones por fuera del diseño con lo cual se estima que el equipo tiene la capacidad para trabajar en modo propuesto.

E1116: En este equipo el flujo de carga a la T1111A que pasa por su lado casco permanece dentro de su valor de diseño y no presenta cambio, así mismo el flujo por el lado tubo Aceite caliente se incrementa para obtener la temperatura requerida de entrada a la T1111A para realizar la separación, a partir de esto se obtuvo en la simulación una temperatura de salida lado tubo de 534°F y lado casco 490°F versus temperaturas de diseño de 650°F y 700°F respectivamente, las presiones de entrada y salida y caída de presión en los dos lados no presentan variaciones por fuera del diseño con lo cual se estima que el equipo tiene la capacidad para trabajar en modo propuesto.

**Torre de separación T1111A:** Esta torre tiene 16 platos reales, su plato de carga es el número 8. En el simulador los cálculos para torres de destilación se realizan utilizando platos ideales. Por tanto, para determinar los platos ideales se utilizó una eficiencia de plato típica para despojadoras por secciones, del plato de carga hacia abajo se utilizó una eficiencia del 30% que equivalen a 5 platos ideales y sobre el plato de carga se utilizó una eficiencia del 60% que equivalen a 3 platos ideales. Se configuró un reciclo interno en la torre (pumparound) con el cual se simula los reflujos intermedios que tiene la T1111A por diseño, en el fondo de la torre se inyecta el vapor de despojo

a las condiciones de operación 50 psig y 550°F, en la cima de la torre se simuló un intercambiador y un tambor acumulador de cima.

A partir de los planos mecánicos de la T1111A se configuraron las propiedades de los platos en el modelo de simulación, con el objeto de tener una mayor exactitud en los resultados del modelo.

Especificaciones: Para la simulación de la torre, se definieron como especificaciones la temperatura de cima de la torre en 292°F y el 5% de la destilación D2887 en 345°C del producto de fondo y como variables el flujo de vapor despojador y temperatura de la corriente de carga para llevar a cero los grados de libertad. Con este escenario al correr la simulación se alcanzaron las especificaciones definidas. En la tabla 25 se presenta el reporte resumido de la simulación de la torre.

Inundación: Al realizar la evaluación de los factores de inundación de la T1111A se encontró que del plato de carga hacia arriba se presenta inundación como se encuentra en la tabla 26 (Flooding factor >100%), esto debido a que la corriente de carga es más liviana (Producto de la reacción de HDA), generando un alto flujo de vapores al interior de la torre. Bajo esta evaluación de desempeño se hace necesario evaluar la modificación de los internos o altura de la torre actual.

Tabla 26.

*Intercambiadores de calor*

HxRig (Summary)	UOM	E1104	E1111	E1113	E-1116
Shell Side Feed Stream(s)		CIMA T1111A	CARGA	HIDRÓGENO REACCIÓN	A CARGA T1111A
Tube Side Feed Stream(s)		H <sub>2</sub> O	EFLUENTE R1111B	CARGA	HOT OIL

Number of Shells in Series(User Input)		1	1	1	1
Number of Shells in Parallel(User Input)		1	1	1	1
Number of Tube Passes per Shell(User Input)		2	6	2	8
Tube Side Fouling Resistance(User Input)	hr-ft <sup>2</sup> -F/BTU	0,00	0,00	0,00	0,00
Shell Side Fouling Resistance	hr-ft <sup>2</sup> -F/BTU	0,00	0,00	0,00	0,00
Duty	BTU / hr	729426,91	5380605,08	2518284,32	809248,17
LMTD	F	50,10	231,77	225,70	92,10
LMTD Correction factor (Ft)		0,23	0,62	0,76	0,95
U Value with Fouling	BTU/hr-ft <sup>2</sup> -F	13,25	43,97	86,13	38,38
U Value without Fouling	BTU/hr-ft <sup>2</sup> -F	14,08	62,93	210,17	52,08
Exchanger Area	ft <sup>2</sup>	4800,00	850,33	169,99	240,19
U*A	BTU/hr-F	63608,99	37386,43	14640,84	9219,04
Tube Bundle Weight	lb	23383,41	4723,07	1067,52	3196,03
Empty Shell Weight	lb	16736,16	15670,51	7312,54	5625,96
Tube Side product temperature	F	94,82	441,20	669,09	534,23
Tube Delta T	F	4,82	-227,88	-93,91	-45,77
Tube Side pressure drop per shell	psi	0,18	10,00	10,00	5,94
Tube Side Feed Pressure	psig	60,00	1590,00	1600,00	150,00
Tube Side Product Pressure	psig	59,82	1580,00	1590,00	144,06
Shell Side Product Temperature	F	91,22	499,62	685,24	490,00
Shell Delta T	F	-200,78	359,62	510,24	50,46
Shell Side Pressure Drop per Shell	psi	0,01	0,94	3,93	0,47
Shell Side Feed Pressure	psig	-14,00	1700,00	1600,00	0,00
Shell Side Product Pressure	psig	-14,01	1699,06	1596,07	-0,47
Area per shell	ft <sup>2</sup>	4800,00	850,00	170,00	557,00

Tabla 27.

*Resumen de desempeño de la T1111A del modelo de simulación*

T1111A							
Plato	Temperatura	Presión	Flujo Neto de líquido	Flujo Neto de vapor	Carga al plato	Producto de plato	Calor transferido
	F	psig	lb-mol / hr	lb-mol / hr	lb-mol / hr	lb-mol / hr	BTU / hr
1	292,00	-14,00	63,45	29,95	37,07	29,95	-1254839,41
2	342,90	-14,00	4,51	56,34		61,08	
3	397,16	-14,00	11,15	58,48	8,72		
4	419,99	-14,00	9,14	56,40			
5	436,37	-14,00	54,11	54,39	79,17		
6	429,37	-14,00	51,21	20,19			
7	424,15	-14,00	49,37	17,29			
8	415,76	-14,00	46,20	15,44	12,28	46,20	

Tabla 28.

*Factores de inundación T1111A*

PLATO	VAPOR [PCE/SEG]	LIQUIDO [GPM]	VLOAD [PCE/SEG]	DIAM [IN]	FF [%]	CAIDA DE PRESIÓN [PSI]
1	193,1	42,59	3,276	48	91,8	0,124
2	214	47,51	3,76	48	104,2	0,148
3	211,9	9,23	3,718	48	117,1	0,148
4	<b>PLATO DE CARGA</b>					
5	202	50,80	3,465	48	97,2	0,234
6	65,4	48,46	0,82	48	28,8	0,075
7	57,9	46,87	0,642	48	24,4	0,074
8	50,4	44,02	0,255	48	15,7	0,073

**Horno H1111:** En la simulación se configuro el horno como un intercambiador de calor solamente para determinar el calor requerido por el modo propuesto y cotejarlo frente al diseño del Horno. La corriente de carga al horno por diseño es destilado nafténico medio y pesado, los cuales tienen un alto peso molecular; en el modo propuesto la corriente de carga al horno es una mezcla en 2 fases de hidrógeno y aceite desparafinado, la cual tiene un peso molecular mucho más bajo al de los destilados nafténicos.

Al realizar la simulación con el flujo de hidrogeno requerido mezclándose con el líquido a la salida del horno, la máxima temperatura obtenida de entrada a reacción fue de 620°F con la máxima transferencia de calor entregada por el horno, versus 721°F necesarios para obtener los mejores resultados de acuerdo a las pruebas de planta piloto, por tanto se simulo realizar la inyección del hidrogeno a la entrada del horno, con lo cual si se obtuvo la temperatura de 721°F; sin embargo es necesario realizar un análisis detallado de hidráulica del horno debido a que se presentara flujo en 2 fases dentro de sus tubos, contrario a su diseño en el cual hay una sola fase.

## 9. Análisis de Riesgos

El objetivo primario de un análisis HAZOP es el de identificar riesgos potenciales y problemas operativos en una planta de proceso. El desarrollo de este análisis se realiza por un grupo multidisciplinario el cual aplica una técnica estructurada de *brainstorming*<sup>12</sup>. La unidad de proceso se divide en secciones las cuales son llamadas nodos, a continuación, se realiza una evaluación de desviación de parámetros como son flujo, presión y temperatura, para posteriormente determinar sus posibles causas y consecuencias, definiéndose las recomendaciones necesarias para mitigar el riesgo. En la tabla 27 se presentan los riesgos más relevantes encontrados en el HAZOP.

Tabla 29.

*Riesgos relevantes análisis de riesgos*

CAUSA	CONSECUENCIA	VALORACION	RECOMENDACIONES
BAJO FLUJO O CORTE DE FLUJO DE HIDROGENO A REACCION	1.COQUIZAMIENTO DEL CATALIZADOR DEL REACTOR R-1111A, CON POTENCIAL DE EXCURSION DE TEMPERATURA QUE GENERE ESCAPE O FUGA DEL REACTOR	ALTA	1.INSTALAR TERMOPARES EN EL FONDO DE LOS REACTORES ENTRE EL LECHO DE CATALIZADOR Y DE PIEL DEL REACTOR PARA CONTROL 2.IMPLEMENTAR ESTRATEGIA DE CONTROL PARA APAGADA DEL HORNO EN CASO DE BAJO FLUJO DE HIDROGENO CON LO CUAL SE RETIRA ENERGIA A LA REACCION 3.IMPLEMENTAR UN NUEVO PROCEDIMIENTO DE RESPUESTA A EMERGENCIA
CARGA CON INCREMENTO SUBITO DE CONTENIDO DE AZUFRE, AROMATICOS Y NITROGENO	1.COQUIZAMIENTO DEL REACTOR R-1111A, CON POTENCIAL DE EXCURSION DE TEMPERATURA QUE	ALTA	1. IMPLEMENTAR UN PLAN DE MONITOREO DE COMPOSICION DE CARGA PARA TOMAR ACCION ANTE LOS CAMBIOS EN LAS CORRIENTES

<sup>12</sup> Metodología de lluvia de ideas para la resolución de problemas.

GENERE ESCAPE O FUGA DEL REACTOR		
OBSTRUCCION PARCIAL DEL DISTRIBUIDOR DE LOS REACTORES DE HIDROTRATAMIENTO	1. CANALIZACION, CON POTENCIAL DE EXCURSION DE TEMPERATURA LOCALIZADA QUE GENERE ESCAPE O FUGA DEL REACTOR	1. INSTALAR UN SSITEMA DE FILTRACION DE LA CARGA PARA EVITAR LLEGADA DE RESIDUOS DE CORROSION Y/O OTROS SOLIDOS QUE PUEDAN OBSTRUIR EL PLATO DISTRIBUIDOS

En el anexo 10.2 se presenta el ejercicio completo del análisis de los riesgos identificados en el HAZOP para el esquema propuesto.

## 10. Definición del Esquema de Procesamiento

A partir de los resultados de las pruebas de planta piloto, el análisis de corrientes y equipos realizados en la simulación y los riesgos identificados en el HAZOP, se elaboró el esquema de procesamiento propuesto para la producción de bases lubricantes a partir de destilados de vacío, a continuación se presenta las soluciones propuestas a las restricciones identificadas, la filosofía de operación del esquema y el diagrama de flujo de proceso final.

### 10.1 Filosofía Operacional

La carga de diseño para el esquema de operación propuesto en la U1110 son aceites desparafinados liviano y medio, con los cuales se obtuvieron los mejores resultados de calidad de producto en las corridas de planta piloto, estos son productos de la unidad de desparafinado U-1200 MEK los cuales son almacenados en los tanques K647, K648, K663, K664, K665.

Las bombas de carga a la unidad P1101B y P1111 conservan su filosofía de operación y su presión de descarga será ajustada de acuerdo con la presión de operación del sistema el cual por diseño está definido en 1400 psig. El flujo de diseño de carga a la unidad fue definido en 80BPH con el cual se obtiene una relación hidrógeno/carga óptima, así como una velocidad espacial máxima en los R1111AB LHSV de 0,63 [ $\text{hr}^{-1}$ ]

En la descarga de las bombas de carga se instalarán los F1113AB los cuales estarán uno en modo operación normal y el otro en modo disponible. Estos filtros tienen la función de eliminar sólidos presentes en la carga, producto de corrosión de tubería y de lodos de los tanques de almacenamiento los cuales se pueden depositarse en el plato distribuidor del R1111A como se definio en el HAZOP, generando obstrucción y flujo canalizado a través del mismo; estos filtros cuentan con las facilidades para monitoreo de caída de presión, cuando se supere su valor de ajuste, los filtros deben someterse a un procedimiento de retrolavado en línea, para esto los filtros cuentan con facilidades para realizar retrolavado con el mismo flujo de carga y para enviar el producto del retrolavado a el cabezal de gasóleo; durante este procedimiento el filtro que se encuentra en parada (disponible) entrará en operación.

El flujo de hidrógeno hacia la reacción debe ajustarse para obtener una relación mínima de hidrógeno/ carga de 3500 PCE/Barril definida en planta piloto y una pureza del hidrógeno mínima del 90%, por tanto se instalara facilidad para muestreo del hidrógeno a reacción y para inyección de hidrógeno fresco Make up proveniente de la unidad de cera a la entrada del E1113, la cual tendrá control y medición de flujo. Para ajustar la presión de Hidrógeno Make up por encima de

la presión de la U1110 de manera que permita su flujo (Aproximadamente 1500 psig), se instalará un control de presión en el D1122 para su ajuste.

Para mantener un consumo óptimo de gas y alcanzar la temperatura requerida de operación se realizará montaje de una línea para inyección del hidrógeno a la carga líquida después del E1113, el sistema queda diseñado para enviar un porcentaje del hidrógeno por el H1111 y otra parte, directo hacia el R1111A, el flujo de hidrógeno por el horno contará con medición de flujo y será controlado con el ajuste de una válvula globo sobre la línea de hidrógeno hacia el reactor.

La reacción se llevará a cabo en los R1111AB, para esto se ajustará una temperatura de entrada al R1111A de 720°F a 1500 psig, la reacción es exotérmica por tanto a la salida del 1er reactor se espera una temperatura de salida de 760°F, a la salida del R1111A se dispone de una línea con hidrógeno de quench la cual se debe ajustar para obtener una temperatura de entrada al R1111B de 720°F, en este reactor también se presentará un incremento de temperatura a la salida hasta 750°F. Los R1111AB contarán con medición de temperatura de proceso y de piel en 4 puntos a lo largo del reactor con el objeto de monitorear y controlar posibles eventos de excursiones de temperatura identificados en el HAZOP.

El efluente del reactor será separado en sus 3 fases agua, hidrocarburo e hidrógeno en los D1111, D1112, D1113 y D1106A tal como se encuentra en el esquema operacional actual, como resultado de la reacción se producirá un hidrocarburo liviano en el D1112 como se identificó en la simulación, para lo cual se instalará una línea para la re-inyección de este hidrocarburo al D1113,

el agua separada en el D1112 será enviada a aguas agrias mediante el montaje de tuberías y válvulas de control necesarias

A las condiciones de operación del D1113 (60 psig – 450°F) se presentará arrastre de hidrocarburo liviano (nafta) en la corriente de hidrógeno de cima hacia el D1106A como se identificó en la simulación, en este tambor el hidrocarburo separado se enviará junto al producto a la entrada del E1116 para posterior separación en la T1111A. El agua separada en este tambor será enviada hacia el D1170 como agua agria.

En la T1111A se realizara la separación del efluente de la reacción en las corrientes no condensables, nafta, ACPM y Base Parafínica, las condiciones de operación de la torre serán 28 Pulgadas Hg y 520°F de temperatura de carga, a estas condiciones la nafta producto se condensara en el tambor de cima D1105 como se identificó en la simulación, de donde será bombeada con las nuevas P1114AB al cabezal de nafta de aromáticos que va para el K965 el cual pasa por el límite de la planta de parafinas, el ACPM se retirara por la corriente lateral de la torre ubicada en el plato 8, haciendo uso de las P1113AB y se enviara al cabezal de ACPM por la línea existente de parafinas a la matriz de mezcla de ACPM. La base producto estabilizada será bombeada por las P1112AB hacia tanques de almacenamiento.

Para el lado agua del D1105 se conectarán las nuevas P1105CDE las cuales bombearan el agua agria hacia el D1170 para posterior envío al D338.

Para el control de las emisiones y correcto funcionamiento del sistema de vacío de la T1111A, se instalarán medidores de temperatura en cada una de las corrientes que van al pozo caliente y a las piernas barométricas para monitoreo y control, las temperaturas de estos efluentes no deben superar los 120°F en ningún momento para evitar emisiones por alta temperatura, igualmente se instalarán transmisores de presión de vacío al D1105, cima y fondo de la T1111A con señal a DCS, la presión debe ser controlada siempre en 28 Pulgadas Hg. La presión de agua de enfriamiento a los condensadores y post condensadores será monitoreada mediante un sensor transmisor sobre la línea de agua con señal a DCS. En el pozo caliente se realizará ruteo de su efluente de manera independiente hacia la SE3010 mediante la instalación de línea nueva, retirándolo del sistema de aguas aceitosas de la planta y minimizando las emisiones en el área. Adicionalmente se instalará un eductor en la línea de venteo del pozo caliente hacia la atmósfera para eliminar posibles emisiones en el pozo, este eductor funcionará con vapor de 50 psig como fuerza motriz.

## 10.2 Restricciones de la Planta Actual

A continuación, se presentan las soluciones planteadas a nivel de ingeniería para las restricciones identificadas en la U1110 para implementar el proceso de hidrodearomatización mediante la simulación y el análisis de riesgos desarrollado.

- **Obstrucción y taponamiento del lecho de catalizador:** Con el objeto de eliminar sólidos de residuos de corrosión que generen obstrucción en el plato distribuidor de carga del R1111A, que puede traer como consecuencia canalización del flujo, se propone instalar sistema de filtración dual de cartuchos tipo retrolavado en la línea de descarga de la P-1111, después de

la FV11101 y antes de la TV11103, con medición y alarma de caída de presión Ver P&ID VA1111-H1

- **Baja temperatura de entrada a Reacción:** Debido a que la inyección de hidrógeno a reacción se realiza a la corriente de carga a la salida del reactor, la temperatura de entrada al lecho máxima alcanzada encontrada en la simulación es de 620°F, la cual está por debajo de la temperatura con la que se obtuvieron los mejores resultados en la planta piloto 721°F, por tanto se propone realizar montaje de línea nueva para conexión de la línea de hidrógeno a la salida del E1113 con la línea de carga a la entrada del H-1111 con el fin de enviar un porcentaje del flujo de hidrógeno mezclado con la carga líquida por el H1111 de manera que se obtenga la temperatura mínima de reacción con un consumo óptimo de gas. Sobre esta línea instalar platina de medición y sensor-transmisor de flujo con señal a DCS para determinar el flujo de hidrógeno por el horno Ver P&ID VA1111-H1. Instalar válvula de globo sobre la línea de hidrógeno hacia el R1111A con el objeto de controlar el flujo por el H1111. Ver P&ID VA1111-H1. Desmantelar y montar nueva línea desde salida del H1111 a R1111A, utilizando el trazado existente y realizando cambio de diámetro de 3" a 4" para manejar el flujo en 2 fases a la salida del Horno por debajo de la velocidad erosional.
- **Presencia de hidrocarburos livianos en el tambor separador de alta presión D1112:** Realizar montaje de línea nueva para envío de hidrocarburo separado en D1112 para conexión con la línea de fondo del D1111 hacia tambor de baja D1113 después de la LV11102. Este alcance está incluido en la ingeniería GRB-GTE-IC-2014-018 la cual se encuentra en fase montaje.

Instalar válvula de control con su respectivo by pass, sobre la línea de envío de Hidrocarburo del D1112 hacia D1113 para control de nivel del lado hidrocarburo. Este alcance está incluido en la ingeniería GRB-GTE-IC-2014-018 la cual se encuentra en fase montaje.

Instalar 2 Sensor-transmisores de nivel redundantes del lado Hidrocarburo del D1112 utilizando las tomas disponibles del tambor, uno de los Sensor-transmisores debe ser de tecnología tipo DP (Diferencial de presión) y el otro tipo GWR (Onda guiada) y enviar señal a sistema DCS y ESD. Mantener el medidor instalado LT11103. Con las 3 señales se debe configurar un sistema de alarma y corte por bajo nivel del D1112, con esta configuración se busca proteger el D1113 de un evento de sobrepresión ante una pérdida de sello del D1112. Ver P&ID VA1111-H1

- **Incremento de agua de lavado de gases de tambor separador de alta presión:** Realizar montaje de línea nueva para envío de agua separada en D1112 para conexión con la línea entrada al D1170.

Instalar válvula de control con su respectivo by pass, sobre la línea de envío de agua del D1112 hacia D1170 para control de nivel del lado agua.

Instalar 2 Sensor-transmisores de nivel redundantes del lado agua del D1112 utilizando la toma disponible del tambor, uno de los Sensor-transmisores debe ser de tecnología tipo DP (Diferencial de presión) y el otro tipo GWR (Onda guiada) y enviar señal a sistema DCS con alarma por alto y bajo. Mantener el medidor instalado LT11105, esto con el fin de minimizar la posibilidad de paso

de agua hacia el lado hidrocarburo o pérdida de sello del tambor que puede generar incidentes aguas abajo. Ver P&ID VA1111-H1

- **Presencia de 3 fases, hidrocarburo, agua y gas en el tambor separador D1106:** De la simulación se estima la presencia de hidrocarburos livianos en el tambor separador hacia gas combustible D1106, el cual en el diseño actual es de 2 fases, agua –gas; por tanto se propone Instalar el actual tambor separador de 3 fases D1102 (Tambor a ser reemplazado en Parada de planta por tambor nuevo) e identificar con nuevo tag D-1106A en lugar del D-1106 del sistema de baja presión para permitir la separación de Hidrocarburo liviano, agua e hidrógeno que vienen en la corriente de salida del E1109; modificar la facilidad existente del E1109 al D1106 para conexión con una de las boquillas superiores del nuevo D1106A. Ver P&ID VA1101-H1

Realizar montaje de línea nueva para envío de hidrocarburo separado en D-1106A con conexión a la línea de entrada al E1116 después de la FV11103 para envío hacia T1111A para separación y estabilización. Ver P&ID VA1101-H1

Instalar válvula ON-OFF con su respectivo by pass, sobre la línea de envío de hidrocarburo del D1106A hacia E1116 para control de nivel del lado Hidrocarburo del separador. Ver P&ID VA1101-H1

Instalar 2 Sensor-transmisores de nivel redundantes del lado hidrocarburo del D1106A utilizando la toma disponible del tambor, uno de los Sensor-transmisores debe ser de tecnología tipo DP (Diferencial de presión) y el otro tipo GWR (Onda guiada) y enviar señal a sistema DCS,

esto con el fin de minimizar la posibilidad de paso de hidrocarburo hacia el lado agua que puede generar incidentes en el sistema de aguas agrias de refinería. Ver P&ID VA1101-H1

Realizar montaje de línea nueva para envío de agua separada en D-1106A con conexión a línea de entrada de D1170 para su envío a torres de aguas agrias de GRB. Ver P&ID VA1101-H1

Instalar válvula ON-OFF con su respectivo by pass, sobre la línea de envío de agua del D1106A al D1170 para control de nivel del lado agua del separador. Ver P&ID VA1101-H1

Instalar 2 Sensor-transmisores de nivel redundantes del lado agua del D1106A utilizando la toma disponible del tambor, uno de los Sensor-transmisores debe ser de tecnología tipo DP (Diferencial de presión) y el otro tipo AGAR y enviar señal a sistema DCS, esto con el fin de minimizar la posibilidad de paso de agua hacia el lado hidrocarburo que puede generar incidentes aguas abajo. Ver P&ID VA1101-H1

Realizar montaje de línea nueva para envío de hidrocarburo separado en D-1106A con conexión al manifold de entrada de D1122B para su envío en caso de emergencia. Ver P&ID VA1101-H1

Realizar montaje de línea nueva para envío de la corriente de salida el E1109 con conexión a la boquilla superior de entrada del D1106A para separación de la corriente en este tambor. Ver P&ID VA1101-H1

Realizar montaje de línea nueva desde una de las boquillas superiores de salida del D1106A con conexión a la línea existente para envío a gas combustible del actual D1106. Ver P&ID VA1101-H1

Realizar montaje de línea nueva desde una de las boquillas superiores de salida del D1106A con conexión a la línea existente de entrada a la válvula de seguridad PSV1D1106. Ver P&ID VA1101-H1

- **Flujo en 2 fases en la línea de carga a la torre de separación T1111A:** Debido a las reacciones de HDA y HCK se generan hidrocarburos livianos, los cuales tienen un punto de ebullición dentro de los rangos de la nafta, estos al pasar por el precalentador E1116 cambian de fase, por tanto en la línea de salida de este equipo se presenta flujo en dos fases; ante lo anterior se propone desmantelar y montar nueva línea desde salida del E1116 a T1111A, utilizando el trazado existente y realizando cambio de diámetro de 3" a 4" para manejar flujo en 2 fases por debajo de la velocidad erosional.
- **Inundación de la torre de separación T1111A:** En la simulación se identificó un 14,57% de rendimiento de Nafta en el proceso, la presencia de este hidrocarburo liviano genera un alto flujo de vapores al interior de la torre lo cual hace que la sección de platos por encima del plato de carga permanezca inundada para esto se propone dividir el flujo de carga en dos mitades, una mitad se cargara a la T1111A y la otra a la torre disponible T1101A, al bajar el flujo de carga disminuye la generación de vapores y la inundación en la torre
- **Control manual de la presión de cima de la torre de separación:** En el análisis de riesgo se identificó que no hay un control estricto de la presión de cima de la torre, lo cual puede generar arrastres en los productos que generen incumplimiento de especificaciones, por tanto

se propone instalar Sensor-Transmisor de presión de vacío en la cima y fondo de la T1111A, llevar señal a DCS e implementar bloque de cálculo para el diferencial de estas presiones. Ver VA1111-H2

- **Producción de ACPM y Nafta:** En los resultados de simulación se muestra que se producirá Nafta y ACPM como resultados de las reacciones de HDA y HCK, por tanto es necesario realizara facilidades para su manejo y envío a tanques, así como facilidades para asegurar la operación por encima del flujo mínimo de las bombas que se utilizaran para este servicio; a partir de esto se propones realizar montaje de línea nueva que conecte la línea de descarga de la P1113 después de la LV11104 con la línea existente para envío de ACPM a blending, con la línea existente para envío de producto a GAO y con la succión de P1113 para recirculación. Ver VA1111-H2

Instalar platina de medición y sensor transmisor de flujo con señal a DCS sobre la línea de recirculación de la P1113. Ver VA1111-H2 Modificar la línea para envío de producto a GAO de la descarga de la P1112. Ver VA1111-H2

Instalar línea nueva que conecte la descarga de la P1112 entre el E1112 y los F1112AB con conexión a la línea de succión de la P1112 para recirculación. Ver VA1111-H2 Instalar platina de medición y sensor transmisor de flujo con señal a DCS sobre la línea de recirculación de la P1112. Ver VA1111-H2. Instalar válvula de control con su by-pass sobre la línea de recirculación de la P1112, implementar estrategia de control en DCS para control de flujo mínimo. Ver VA1111-H2

Realizar montaje de línea nueva que conecte la línea ACPM de Parafinas a la matriz de Blending de ACPM. Ver INS-56617-4015123-PR-PL-E001

Realizar montaje de línea nueva que conecte línea de Nafta P1114 a líneas de naftas aromizados de aromáticos y a línea de Rafinato de Aromáticos. Ver GRB-10000270-211013-ID-PR-PL-001-0 y EF-271.

- **Presencia de hidrocarburo liviano en el tambor de cima de la T1111A:** El sistema de cima de la T1111A cuenta con un condensador y un tambor separador de 3 fases D1105, sin embargo este se encuentra habilitado para la separación de 2 fases; paralelamente de los resultados de la simulación se identifica que en la corriente de cima de la torre, hay presencia de hidrocarburos liviano con rango de ebullición correspondiente a Nafta, por tanto se proponen las siguientes modificaciones para su manejo:

Instalar Sensor-transmisor de nivel del lado agua del D1105 tipo GWR utilizando la toma disponible del tambor, enviar señal a sistema DCS y elaborar estrategia para control de nivel con los variadores de velocidad de las P1105CDE. Ver P&ID VA1101-H2

Instalar 2 Sensor-transmisor de nivel del lado Hidrocarburo del D1105 uno tipo DP y otro tipo GWR utilizando la toma disponible del tambor, enviar señal a sistema DCS y elaborar estrategia para control de nivel con los variadores de velocidad de las P1114AB. Ver P&ID VA1101-H2

Instalar transmisor de presión de vacío del D1105 en la toma actual donde se encuentra instalado PI, llevar señal a DCS con alarma. Ver P&ID VA1101-H2

Reubicar las existentes P1258AB, con sus correspondientes sistemas de tuberías, instrumentación y accesorios en succión y descarga para el servicio de succionar del lado hidrocarburo del D1105, identificar con nuevo tag P1114AB. Ver P&ID VA1101-H2.

Realizar montaje de línea nueva que conecte la línea de salida del D1105 a la actual P1105AB con la succión de las P1114AB para envío de Nafta a cabezal. Ver VA1111-H2

Realizar montaje de línea nueva que conecte la descarga de las P1114AB con el cabezal de Nafta de Aromáticos hacia el K956 (se utilizara un tramo de la línea existente de exportación de CO<sub>2</sub>) y con la entrada al E1116. Ver VA1111-H2

Reubicar las existentes P852 y P853 en planta de agua U850, con sus correspondientes sistemas de tuberías, instrumentación y accesorios en succión y descarga para el servicio de succionar del lado agua del D1105, identificar con nuevo tag P1105CD, de igual manera instalar la bomba disponible en bodega de proyectos idéntica a las P852/3 e identificar con el tag P1105E. Ver P&ID VA1101-H2.

Realizar montaje de línea nueva que conecte la línea de salida del D1105 a la actual P1105AB con la succión de las P1105CDE para envío de Nafta a cabezal. Ver VA1111-H2

Realizar montaje de línea nueva que conecte la descarga de las P1105CDE con la línea de entrada al D1170. Ver VA1111-H2

- **Control del flujo de hidrógeno a reacción e hidrógeno de reposición Make UP:** La actual U1110 cuenta con un control manual de flujo a reacción, sin embargo para el esquema propuesto, es necesario un control estricto del flujo de hidrógeno de manera que se cubra el requerimiento de hidrógeno para consumo químico y para refrigeración del lecho catalítico de manera que se controlen posibles excursiones de temperatura, paralelamente es necesario mantener un flujo de hidrógeno de reposición controlado para compensar el consumo químico de las reacciones de HDA y HCK, por tanto se propone realizar cambio de válvula de control manual flujo de hidrógeno hacia U1110 HICV11004 por válvula de control y diseñar e implementar su estrategia de control de flujo y alarma. Ver VA1101-H3

Realizar montaje de línea nueva que conecte la línea de descarga del C1101 hacia la U1120 antes de las MOV11201/2 con la línea de Hidrógeno hacia U1110 a la entrada del E1113 para asegurar la relación hidrógeno carga mínima a reacción mediante la inyección de Make Up. Ver VA1121-H1

Realizar montaje de línea nueva y toma muestra de hidrógeno después de la inyección del Make Up para monitoreo de la composición del hidrógeno a reacción. Ver VA1111-H1

Realizar montaje de válvula de control de presión para la U1120 en el D1122 con su respectivo cuadro de control, llevar señal a DCS y diseñar la estrategia para controlar presión de manera que permita la inyección de hidrógeno Make Up hacia la U1110. Ver VA1121-H1

- **Sistema de vacío con emisiones de contaminantes a la atmosfera:** Sulfuro de hidrógeno y amoniaco son productos de la reacción de hidrotratamiento, estos son despojados de la corriente líquida en el sistema de cima de la T1111A, este sistema comprende un sistema de eyectores los cuales cuentan con condensadores de contacto directo que enfrían con agua, en este proceso el agua absorbe el sulfuro y el amoniaco y llega al sistema de pozo caliente para sellar el sistema de vacío; en este pozo se presenta separación de los contaminantes los cuales salen a la atmosfera y pueden generar eventos ocupacionales en los operadores de la unidad, por tanto se propone realizar montaje de eductor con su correspondiente vapor motriz en la línea de venteo del pozo caliente del sistema de vacío de los tratamientos con el objeto de asegurar el venteo en el punto más alto a la atmósfera de los posibles gases que se separen en este pozo. Ver VA1101-H2

Realizar montaje de línea nueva enterrada con inclinación para conexión del efluente del pozo caliente al SE3010 con el objeto de eliminar la mezcla de aguas agrias con todo el sistema de aguas aceitosas de la planta de parafinas. Ver VA1101-H2

Instalar Sensor-transmisor para medición de temperatura en todas las líneas que llegan del sistema de vacío al pozo caliente y piernas barométricas para control de las emisiones por alta temperatura en el pozo. Ver VA1101-H2

Instalar Sensor-transmisor para medición de presión de agua al sistema de vacío con el objeto de controlar la correcta operación del sistema. Ver VA1101-H2

Realizar montaje de línea nueva para la inyección de vapor de 50 psig recalentado al venteo del exhosto del JE-1102B para asegurar la dispersión de gases en el venteo. Ver VA1101-H2

Realizar montaje de línea nueva para envío de hidrocarburo del D1170 hacia el D1276 para el evento de emergencia de llegada de hidrocarburo a este tambor. Ver VA1101-H3

En el anexo 10.3 se presentan los P&IDs donde se incluyen todas las modificaciones propuestas para la U1110.

En la figura 38 se presenta el diagrama final de proceso propuesto donde se incorporan los controles a los riesgos, y las modificaciones para mitigar las restricciones identificadas por el modelo de simulación.

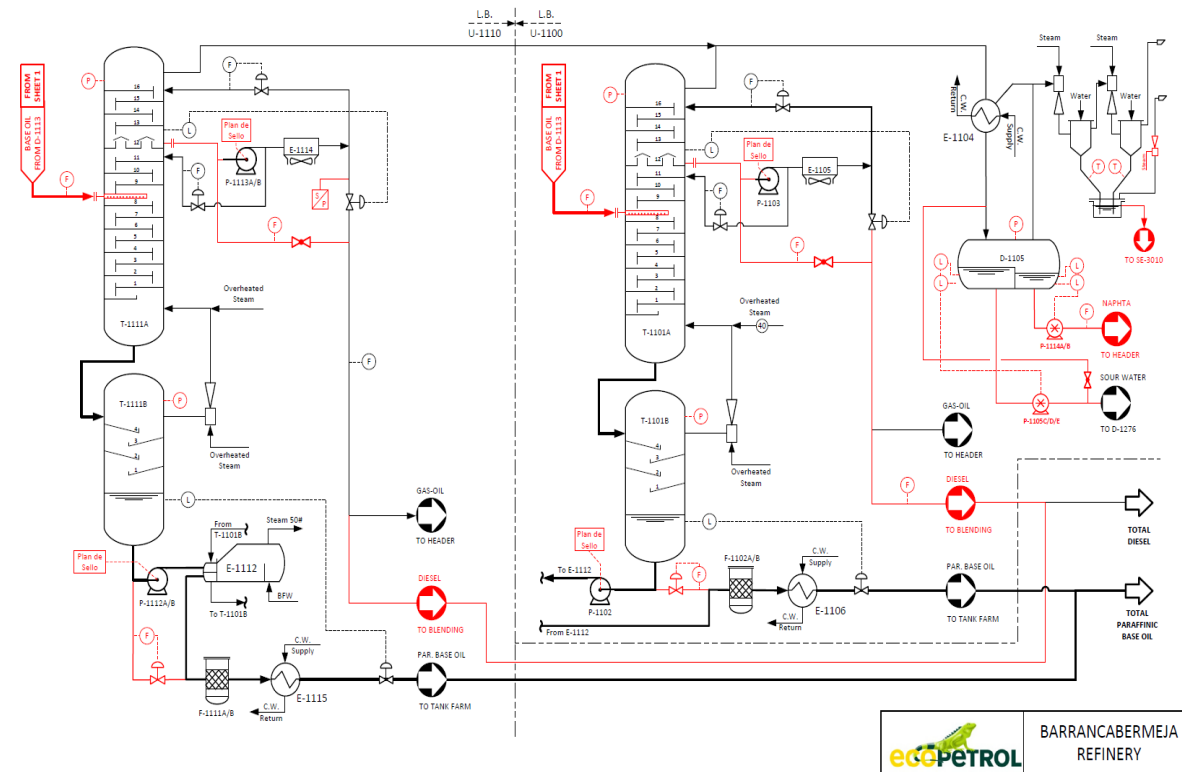
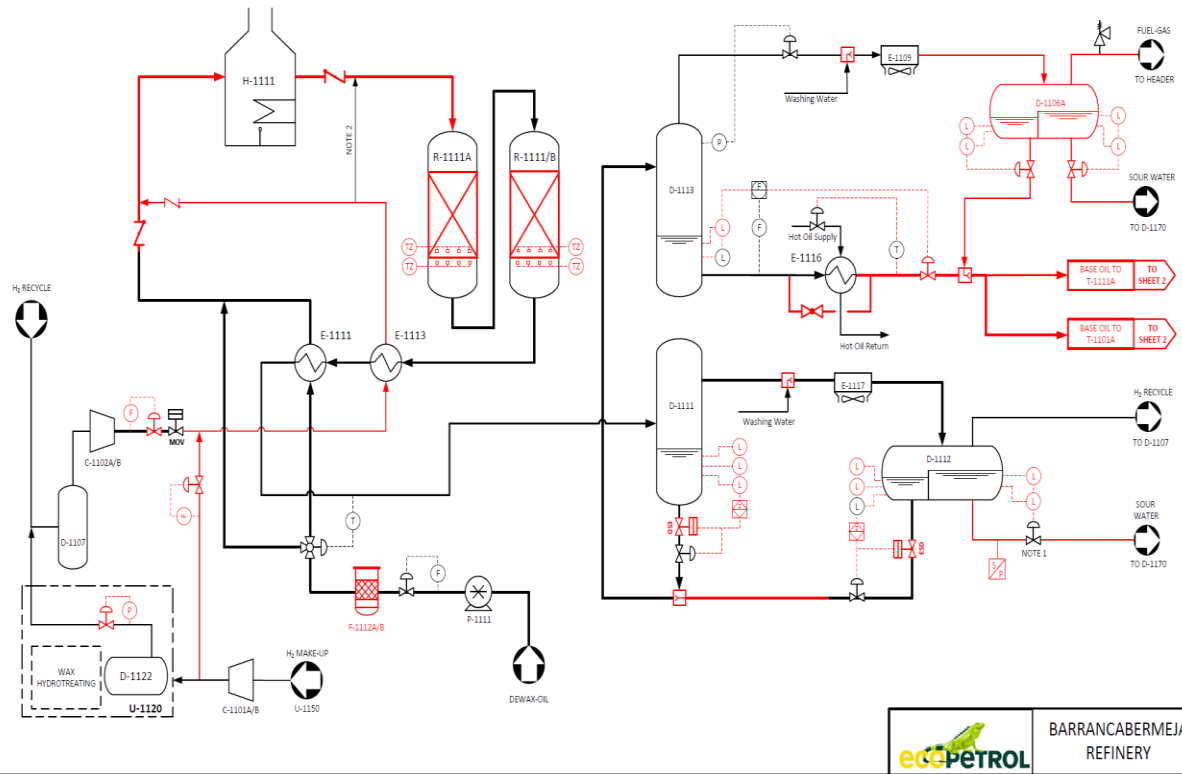


Figura 37. Diagrama de flujo de proceso final propuesto.

### 10.3 Parámetros de Control de la Reacción Calculados

- WABT (Weight average bed temperature): 721°F. Esta fue la temperatura óptima de acuerdo con las pruebas en planta piloto y lo recomendado por el proveedor del catalizador. La temperatura de diseño de los R1111A/B es de 850°F por tanto no existen restricciones para la operación con este WABT.
- Composición de la carga: En la tabla 27 se presenta la composición típica de las cargas disponible a utilizar en el esquema propuesto.

Tabla 30.

*Composición de cargas posibles para el esquema propuesto*

Análisis	Unidades	DPM	DPL
IBP	°F	720	613
10 %	°F	753	673
30 %	°F		692
50 %	°F	827	755
70 %	°F		786
90 %	°F	873	811
IFP	°F	921	856
AROMÁTICOS	% Peso	13,8	11,8
MONOAROMÁTICOS	% Peso	4,5	4
DIAROMÁTICOS	% Peso	3,0	2,5
TRI+AROMÁTICOS	% Peso	6,3	5,3
NITRÓGENO TOTAL	Ppm	420	350
VISCOSIDAD CINEMÁTICA 212°F CST		7-8	3,9-4,6
GRAVEDAD API		23,5	28
COLOR ASTM		<4	<2
CARBÓN CONRADSON, % PESO	% Peso	-	-
METALES, Ni +V, ppm peso	ppm	-	-
PUNTO DE FLUIDEZ	°C	-	-
AZUFRE	% Peso	0,6	0,4

- Capacidad Volumétrica de los reactores

La cantidad de catalizador(es) recomendado deberá distribuirse en dos lechos (dos reactores), cuyas capacidades son:

Lecho	Capacidades	
	(m <sup>3</sup> )	(pies <sup>3</sup> )
Lecho del Reactor 1 (R-1111 A)	6,768	239,024
Lecho del Reactor 2 (R-1111 B)	13,893	490,641
TOTAL	20,661	729,666

- Velocidad espacial líquida horaria LHSV: 0,5 h<sup>-1</sup>. Calculado a partir de las capacidades de los reactores y un flujo de carga propuesto de 80 BPH
- Presión de hidrógeno: 1500 psig. La presión de diseño de la unidad es de 2100 psig
- Flujo de gas de reciclo: El flujo por diseño de hidrógeno de reciclo del compresor de la unidad es de 6'800.000 PCE/Día
- Pureza del Hidrógeno: 95%. Pureza del hidrógeno producido en la U1150

## 11. Conclusiones

- Para la determinación del catalizador de hidrotratamiento a utilizar se desarrolló un procedimiento de evaluación mediante un protocolo de pruebas a nivel piloto en las plantas de hidrotratamiento del Instituto Colombiano del Petróleo, en el cual se consiguió contar con la participación de dos (2) proponentes internacionales como son Axens y Albemarle los cuales cuentan con tecnología de punta probada a nivel mundial en sistemas catalíticos para hidrotratamiento.

- La evaluación en planta piloto para los dos catalizadores utilizando como carga Aceite desparafinado medio ADM, arrojó resultados por encima de las especificaciones de la base parafínica que actualmente comercializa Ecopetrol, en cuanto a las especificaciones de índice de viscosidad (95 Vs 111), contenido de compuestos aromáticos (15.4% Vs 3,24 % en peso) y contenido de azufre (120 Vs 29,7 ppm), los cuales son valores cercanos a las especificaciones de una Base tipo II según norma API 1509. Se recomienda realizar la caracterización de la base lubricante obtenida en planta piloto según los análisis ASTM definidos por la norma en un laboratorio certificado para tal fin.
- El catalizador propuesto por el proveedor A presentó una mayor reactividad hacia las reacciones de Hidrodearomatización HDA e Hidrodesulfurización HDS, las cuales mejoran directamente el índice de viscosidad y contenido de azufre de las bases lubricantes, para las corridas con Aceite Desparafinado Medio ADM con este catalizador el índice de viscosidad fue de 111 y el contenido de azufre fue de 29 ppm. A partir de esto se recomienda el uso de este catalizador el cual tiene una composición de Níquel Molibdeno (Ni-Mo) con base ácida y un diseño propio de sitios activos del proveedor para el proceso de producción de bases lubricantes.
- Los resultados obtenidos en las corridas de planta piloto donde se evidenció la factibilidad de producir bases lubricantes de calidad superior al tipo I mediante hidrotratamiento, coincide con los documentos encontrados en la revisión bibliográfica del presente trabajo como son la patente 5.911.874 “Proceso de hidroconversión de refinato” de Estados Unidos y el artículo de la revista Catalysis Today, “Optimización de la operación de una planta piloto de hidrocrackeo para producción de Bases lubricante”.

- De acuerdo con los resultados de planta piloto, la menor generación de Nafta y ACPM como producto de la reacción de hidrogenación se da cuando se utiliza como carga el Aceite Desparafinado Medio con el catalizador A. Por tanto, para el esquema de procesamiento propuesto se recomienda utilizar como carga ADM ya que implica menores modificaciones en las unidades de proceso para el manejo de subproductos.
- Para el presente trabajo fue desarrollado un modelo de simulación riguroso utilizando el software de simulación de proceso PRO II, el cual comprendió la sección de tambores de despojo, torres de separación al vacío y el sistema de hidrógeno aguas abajo del reactor. Como corrientes de carga al modelo fueron utilizados los datos de los productos de reacción obtenidos en las evaluaciones en planta piloto de los catalizadores de hidrotratamiento. Con este modelo de simulación se evidenciaron las restricciones de los equipos de proceso de la U1110 para poder implementar el esquema de producción de bases lubricantes que se presentaron en la sección de resultados.
- Del modelo de simulación se identificó la necesidad de realizar modificaciones a equipos principales de proceso como fueron el H1111 y la T1111A, así como los tambores separadores de la sección aguas abajo del reactor.
- En el análisis de riesgos bajo la metodología HAZOP de Ecopetrol, se evidenció con la participación de expertos en las especialidades de ingeniería de proceso, operaciones y equipo estático de la Refinería de Barrancabermeja que se necesitaban controles de ingeniería los cuales fueron incorporados en los planos de ingeniería propuestos (P&IDs Process and instrumentation Diagrams) para mitigar los riesgos con valoración alta H (High) determinados en el HAZOP como son los eventos de excursión de temperatura (Runaway) y coquización en los reactores.

- Se evidenció mediante este trabajo que se puede producir bases lubricantes utilizando la planta de hidrot ratamiento Nafténico U1110, para lo cual se requiere el cargue de un catalizador Níquel Molibdeno con sitios ácidos de alta reactividad hacia hidrodearomatización HDA, realizar modificaciones menores en los sistemas de Hidrógeno, despojo y separación y utilizando como carga óptima el aceite desparafinado Medio mostradas en el diagrama de flujo de proceso final, con lo cual es posible llegar a especificaciones de producto muy cercanas a una base parafínica Tipo II según API

### Referencias Bibliográficas

ALBEMARLE, Catalyst Academy, Introducción al hidroprocesamiento. Houston 2016

American Petroleum Institute. API 1509. Engine oil licensing and certification system. 17th edition. September 2012.

Archeyta, J. (2006). Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum. CRC Press

Ashton, W. B., & Morris, H. C. (1972). *U.S. Patent No. 3,691,067*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Belluis Giuseppe, Zeolite science and technology at Eni, New Journal of chemistry, Issue 5, 2016

Bull, S., & Marmin, A. (1979). Lube oil manufacture by severe hydrotreatment PD 19. In 10th World Petroleum Congress.

CB&I – Proces. Process design basis for basic engineering of the unit 110 Hydrocracker – Cartagena Refinery. 2008.

Cody, I. A., & Boate, D. R. (1999). *U.S. Patent No. 5,911,874*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Cody, I. A., Boate, D. R., Murphy, W. J., & Leta, D. P. (1999). U.S. Patent No. 5,935,416. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office

ECOPETROL.[www.ecopetrol.com.co/informe anual/estrategia.htm](http://www.ecopetrol.com.co/informe_anual/estrategia.htm), Estrategia Corporativa, 2007.

ECOPETROL-GRB. (2016). *Balances volumetricos PPG*. Barrancabermeja

ECP-GRB, (2008) Manual de descripción de la unidad de proceso MDUP planta de Parafinas y Lubricantes, ECOPETROL

Gosselink, J. W., Van De Paverd, A., & Stork, W. H. J. (1989). Mild hydrocracking: Optimization of multiple catalyst systems for increased vacuum gas oil conversion. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 53, 385-397.

Jechura, J. (2016). *Hydroprocessing: Hydrotreating & Hydrocracking*.

Jones, D. S., & Pujadó, P. P. (Eds.). (2006). *Handbook of petroleum processing*. Springer Science & Business Media.

N. Chandak, A. G. (2016). Optimization of hydrocracker pilot plant for Base Oil. *Catalysis Today*, 199-206.

S. Gonzalez. Informe con Recomendaciones para la viabilidad de producción de base parafínica media grupo II. Ecopetrol – ICP. 2013.

T Lynch, *Process Chemistry of Lubricant Base Stocks*. CRC Press, Taylos & Francis Group, 2008, 172 – 205

T. H. Fleisch, R. A. Sills, and M. D. Briscoe, “2002-Emergence of the Gas-to- Liquids Industry: A Review of Global GTL Developments,” *Journal of Natural Gas Chemistry* 11:1–14 (2002).