

MODELAMIENTO Y SIMULACION DE LOS REACTORES TIPO TRICKLE BED
DE LA UNIDAD DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIÉSEL
U-4700 DE LA GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA

EDWIN JAVIER TERÁN ALEMÁN

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUIMICA
BUCARAMANGA

2016

MODELAMIENTO Y SIMULACION DE LOS REACTORES TIPO TRICKLE BED
DE LA UNIDAD DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIÉSEL
U-4700 DE LA GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA

EDWIN JAVIER TERÁN ALEMÁN

Trabajo de Grado para optar al título de
Magister en Ingeniería Química

Dirigido por:
Ramiro Martínez Rey,
Ingeniero Químico, PhD.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUIMICA
BUCARAMANGA

2016

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. MARCO TEÓRICO	22
1.1 CONTAMINANTES DE LOS COMBUSTIBLES.	22
1.1.1 Remoción de azufre.	22
1.1.2 Remoción de nitrógeno.	23
1.1.4 Saturación de olefinas.	25
1.1.5 Saturación de aromáticos.	25
1.1.6 Remoción de metales.	26
1.2 HIDRODESULFURACIÓN.....	26
1.3 REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN	26
1.4 PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN	28
1.5 TERMODINÁMICA DE LA HDS.....	28
1.6 CATALIZADORES UTILIZADOS EN LA HIDRODESULFURACIÓN.....	29
1.7 VARIABLES OPERACIONALES	31
1.7.1 Presión parcial de hidrógeno.....	31
1.7.2 Temperatura de reacción.	32
1.7.3 Relación H ₂ /Aceite y flujo de gas recirculado.	33
1.7.4 Espacio-Velocidad.	34
1.8 DISEÑO DE UN REACTOR DE HDS	34
1.8.1 Regímenes de flujo en un reactor de HDS.	36
1.8.2 Mecanismo de transferencia de masa en el reactor... ..	39
1.9 CINÉTICAS PARA LA HDS	40

1.10 CLASIFICACIÓN DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS DEL REACTOR DE HDS.....	42
1.11 ESTUDIOS PREVIOS DE HDS.....	45
2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	54
2.1 SELECCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO	55
2.2 PLANTEAMIENTO DE LOS BALANCES DE MASA, ENERGÍA Y SUPOSICIONES.....	56
2.2.1 Suposiciones para el desarrollo del modelo matemático del reactor catalítico heterogéneo.....	56
2.2.2 Planteamiento de los balances de masa.....	58
2.2.3 Balance de energía.	59
2.2.4 Modelamiento de la zona de enfriamiento.	60
2.3 SELECCIÓN DE CORRELACIONES PARA EL CÁLCULO DE PROPIEDADES Y PARÁMETROS	61
2.3.1 Propiedades Termodinámicas. ...	61
2.3.2 Coeficientes de Transferencia de Masa.....	62
2.4 SELECCIÓN DE LA CINÉTICA	66
2.5 SELECCIÓN DE LA SUBROUTINA DE INTEGRACIÓN DE LAS ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS	67
2.6 DESARROLLO DEL SISTEMA DAE Y APLICACIÓN DE LA FUNCIÓN ODESET DE MATLAB.....	67
2.7 CREACIÓN DE LA INTERFAZ EN MATLAB	70
2.8 ANÁLISIS ESTADÍSTICO ANOVA	71
2.9 SIMULACIÓN.....	72
3. RESULTADOS.....	74

3.1 VALIDACIÓN	74
3.1.1 Datos utilizados en la validación.	74
3.1.2 Datos obtenidos de la simulación... ..	79
3.2 ANÁLISIS ANOVA PARA LA COMPARACIÓN DE LOS DATOS PLANTA VERSUS LOS DATOS DE LA SIMULACIÓN	83
3.2.1 Análisis comparativo de la temperatura de salida del R-4701.	84
3.2.2 Análisis comparativo de la temperatura de salida del R-4702..	85
3.2.3 Análisis comparativo de la cantidad de azufre a la salida del R-4702. :	86
3.3 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN PARA UN CASO DE DISEÑO DONDE SE VARIA LA CARGA Y LA TEMPERATURA DE ENTRADA.	87
3.4 ESTUDIO DEL PERFIL DE LA CONCENTRACIÓN DE AZUFRE Y DE LA TEMPERATURA A LO LARGO DE LOS LECHOS DE LOS REACTORES.	92
4. CONCLUSIONES	94
REFERENCIAS	96
BIBLIOGRAFÍA	102
ANEXOS	108

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Calores de reacción para algunas reacciones de HDS.....	29
Tabla 2. Catalizadores utilizados en los hidropcesos.	30
Tabla 3. Clasificación de modelos de reactores de lecho fijo.	43
Tabla 4. Estructura del ode15s utilizado.	68
Tabla 5. Datos tomados de la U4700 para la simulación y validación.	74
Tabla 6. Datos de las variables de entrada.....	75
Tabla 7. Datos de planta de la U4700 a la salida de los reactores R-4701 y R-4702.	77
Tabla 8. Datos obtenidos de la simulación del programa.	79
Tabla 9. Resultado del análisis en la temperatura de salida del R-4701.	84
Tabla 10. Resultado del análisis en la temperatura de salida del R-4702.	85
Tabla 11. Resultado del análisis en la comparación de la cantidad de azufre en la salida del R-4702.	86
Tabla 12. Comportamiento del reactor ante el aumento de la carga para una temperatura de entrada de 644°F al R-4701.	88
Tabla 13. Comportamiento del reactor ante el aumento de la carga para una temperatura de entrada de 645°F al R-4701.	88
Tabla 14. Comportamiento del reactor ante el aumento de la carga para una temperatura de entrada de 646°F al R-4701.	89
Tabla 15. Comportamiento del reactor ante el aumento de la carga para una temperatura de entrada de 647°F al R-4701.	89
Tabla 16. Comportamiento del reactor ante el aumento de la carga para una temperatura de entrada de 648°F al R-4701.	90
Tabla 17. Comportamiento del reactor ante el aumento de la carga para una temperatura de entrada de 649°F al R-4701.	91
Tabla 18. Comportamiento del reactor ante el aumento de la carga para una temperatura de entrada de 650°F al R-4701.	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de la hidrodesulfuración catalítica para un reactor de un solo lecho	28
Figura 2. Efecto de la presión parcial en la eliminación de azufre	31
Figura 3. Efecto de la temperatura en el grado de hidrodesulfuración para diferentes catalizadores.....	33
Figura 4. Esquema de un reactor de HDS de dos lechos y una zona de enfriamiento intermedia.	35
Figura 5. Regímenes de flujo en reactores trickle-bed.....	37
Figura 6. Mapa de regímenes de flujo	38
Figura 7. (a) Mecanismo de transferencia de masa en el reactor. (b) Representación física de la transferencia.	39
Figura 8. Etapas secuenciales realizadas durante el presente trabajo	54
Figura 9. Perfiles de concentración en la teoría de doble película	56
Figura 10. Representación de la zona de restitución	60
Figura 11. Secuencia de cálculo para las correlaciones utilizadas en el modelo..	65
Figura 12. Sistema DAE presentado en el trabajo.	69
Figura 13. Interfaz gráfica Matlab	71
Figura 14. Diagrama de Flujo de la simulación	73
Figura 15. Dispersión de la temperatura de salida del R-4701 calculada versus temperatura de salida del R-4701 de planta.	81
Figura 16. Dispersión de la temperatura de salida del R-4702 calculada versus temperatura de salida del R-4702 de planta.	82
Figura 17. Dispersión de la concentración de azufre a la salida del R-4702 calculada versus concentración de azufre a la salida del R-4702 de planta.....	82

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. MÉTODO DE LA HOMOTOPÍA.....	105
--------------------------------------	-----

NOTACIÓN

<i>Símbolo</i>	<i>Nombre</i>	<i>Unidad</i>
α	Coeficiente de la correlación de Glaso para estimar la viscosidad del aceite	
a''	Área superficial externa de partícula de catalizador/volumen de empaque	$\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$
a_L	Área interfacial específica gas-líquido	cm^{-1}
a_S	Área interfacial específica líquido-sólido	cm^{-1}
a_0, a_1, a_2, a_3, a_4	Constantes para la correlación que estima a λ_1	
B	Constante de la correlación de Satterfield para estimar a k_{app}	
C_i^f	Concentración del compuesto i en la fase f (líquido o en la superficie externa del catalizador)	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
C_{p_f}	Capacidad calorífica del fluido	$\text{J} \cdot (\text{Kg} \cdot \text{K})^{-1}$
C_{p_g}	Capacidad calorífica del gas	$\text{J} \cdot (\text{Kg} \cdot \text{K})^{-1}$
d_p	Diámetro equivalente de partícula de catalizador	Cm
d_t	Diámetro interno del tubo principal que forma al reactor	Cm
D_m	Difusividad molecular del soluto i en el aceite	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{ei}	Difusividad efectiva del compuesto i	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{eai}	Coeficiente de dispersión efectiva en la dirección axial del compuesto i	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{er}	Coeficiente de dispersión efectiva en la dirección radial del compuesto i	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
E_a	Energía de activación	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

ϵ	Fracción de espacio vacío entre partículas en el lecho catalítico	
F_s	Flujo molar de entrada en el modelo de Paraskos	$\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$
f_w	Eficiencia de humectación del catalizador	
G_L	Velocidad de flujo másico superficial de la fase líquida	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
HC	Hidrocarburo	
H_i	Coeficiente de la ley de Henry para el compuesto i	$\text{MPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
k_i^L	Coeficiente de transferencia de masa gas-líquido para el compuesto i	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
k_i^S	Coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido para el compuesto i	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{app}	Constante de velocidad de reacción química aparente	$(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{0.45} \cdot (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
k_{in}	Constante de velocidad de reacción intrínseca	$(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{0.45}$
K_i	Constante de equilibrio de adsorción del compuesto i en la superficie s	$\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$
L_b	Longitud del lecho catalítico	Cm
LHSV – WHSV	Velocidad espacial	h^{-1}
m_1	Orden de reacción con respecto al compuesto de azufre orgánico	
m_2	Orden de reacción con respecto al H_2	
N_{Pe}	Número de Péclet	
p_i^G	Presión parcial del compuesto i	MPa
PM_i	Peso molecular del aceite	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Q_L	Flujo volumétrico modelo de Paraskos	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Q_w	Calor en la pared del reactor	$J \cdot s^{-1}$
r_c	Velocidad de reacción intrínseca (Modelo cinético generalizado)	$mol \cdot g[cat]^{-1} \cdot s^{-1}$
r_s	Velocidad de reacción (Modelo de Paraskos)	$mol \cdot h^{-1}$
r	Velocidad de reacción	$mol \cdot h^{-1}$
R	Constante de los gases ideales	$MPa \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
R_i	Velocidad de consumo o producción del compuesto i	$mol \cdot h^{-1}$
S	Azufre orgánico	
T	Temperatura del reactor	K
T_s	Temperatura en la superficie catalítica	K
T_{MABP}	Media del punto de ebullición promedio	K
u	Velocidad superficial del fluido modelo pseudo-homogéneo	$cm \cdot s^{-1}$
u_G	Velocidad superficial de la fase gas	$cm \cdot s^{-1}$
u_L	Velocidad superficial de la fase líquida	$cm \cdot s^{-1}$
V	Volumen del reactor	
$v_{C,i}$	Volumen específico crítico del soluto gaseoso i (H_2 y H_2S)	$cm^3 \cdot mol^{-1}$
v_C^m	Volumen específico crítico de los compuesto líquidos	$cm^3 \cdot mol^{-1}$ pies ³ · lb ⁻¹
v_1	Volumen molar del soluto i en su temperatura de ebullición normal	$cm^3 \cdot mol^{-1}$
v_L	Volumen molar del solvente (aceite) en su temperatura de ebullición normal	$cm^3 \cdot mol^{-1}$
v_N	Volumen molar del gas a condiciones estándar	$cm^3 \cdot mol^{-1}$

V_C	Volumen del catalizador activo en el lecho catalítico	cm^3
V_i	Volumen de partículas inertes en el lecho catalítico	cm^3
w_4	Concentración de azufre en el aceite antes de hidrodesulfurar	% peso
x	Exponente de RCH	
y	Exponente de LHSV	
z	Coordenada axial en el lecho catalítico del reactor,	Cm
α_1, α_2	Coeficientes de la correlación de Goto-Smith para estimar $k_i^L a_L$	
ε_s	Porosidad interna de la partícula o gránulo de catalizador	
η	Factor de efectividad del catalizador	
u_L	Viscosidad dinámica del aceite	$\text{mPa} \cdot \text{s} \text{ (cp)}$
λ_i	Coeficiente de solubilidad del compuesto gaseoso i en el aceite	$\text{lstd} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$
$v_S, v_{H_2}, v_{HC}, v_{H_2S}$	Coeficientes estequiométricos	
λ_{ea}	Conductividad térmica axial efectiva del reactor	$\text{J} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$
λ_{er}	Conductividad térmica radial efectiva del reactor	$\text{J} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$
ρ_B	Densidad volumétrica del lecho catalítico	$\text{g}[\text{Cat.} + \text{Inerte}] \cdot \text{cm}^{-3}$
ρ_f	Densidad del fluido	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\rho(P, T)$	Densidad del aceite a condiciones de operación	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

ρ_0	Densidad del aceite a condiciones estándar (15.6°C, 1.0133 bar)	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ $(\text{lb} \cdot \text{pie}^{-3})$
ρ_{20}	Densidad del aceite a 20°C	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ΔH_j	Calor de reacción, de la reacción j	
$\Delta \rho_P$	Dependencia de la densidad del aceite en presión	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ $(\text{lb} \cdot \text{pie}^{-3})$
$\Delta \rho_T$	Corrección por efecto de la temperatura en la densidad del aceite	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ $(\text{lb} \cdot \text{pie}^{-3})$
ζ	Fracción volumen de catalizador en el lecho catalítico diluido con material inerte	$(\text{cm}^3 \text{cat})$ $\cdot (\text{cm}^3 \text{tot})^{-1}$

ABREVIATURAS

API	American Petroleum Institute
DAE	Sistema de ecuaciones diferenciales-algebraicas
HDS	Hidrodesulfuración
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesmetalización
HDO	Desoxidación
ICP	Instituto Colombiano del Petróleo
RHC	Relación hidrógeno-hidrocarburo

RESUMEN

TÍTULO: MODELAMIENTO Y SIMULACION DE LOS REACTORES TIPO TRICKLE BED EN LA UNIDAD DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIÉSEL U-4700 DE LA GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA*

AUTOR: Terán Alemán, Edwin Javier **

DIRECTOR: Martínez Rey, Ramiro

PALABRAS CLAVES: Hidrodesulfuración, hidrotratamiento, reactor trickle-bed.

DESCRIPCIÓN:

El trabajo de investigación presentado a continuación fue desarrollado para simular el comportamiento de los reactores de hidrotratamiento de diésel en la refinería de Barrancabermeja. Se desarrolló un modelo matemático para el reactor de HDS del tipo heterogéneo unidimensional en el balance de masa y energía, seguido de las ecuaciones y correlaciones adecuadas que permitieron solucionar de forma correcta el modelo planteado. Siguiendo la secuencia, se formularon diferentes modelos cinéticos generalizados con el fin de escoger los que representaran los reactores. Debido a la magnitud y complejidad del sistema de ecuaciones resultante, se utilizó **MATLAB** como herramienta computacional y el “**solver ode15s**” para la solución de las ecuaciones.

El modelo fue validado con datos de funcionamiento de la planta a través de una interfaz gráfica en **PI-PROCESSBOOK**, que monitorea los datos de las condiciones de operación en línea, e históricos que son alimentados por los servidores PI de la **GRB**. Se realizó el montaje de dos reactores industriales tipo “trickle bed” con dos lechos cada uno y corrientes de restitución intermedias de hidrogeno en una interfaz gráfica de **MATLAB**.

El modelo puede predecir la calidad del producto y los perfiles de temperatura de los lechos de cada reactor. Lo anterior, es de gran utilidad para los ingenieros de proceso e ingenieros de control debido a que les permite: realizar un análisis periódico del comportamiento del reactor durante los diferentes tiempos de la corrida de la unidad U-4700, efectuar la automatización y control de optimización del proceso de HDS y planear las modificaciones necesarias en las condiciones de operación causadas por cambios en las características de las cargas o por la necesidad de variar la calidad del producto.

* Proyecto de grado.

** Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Maestría en Ingeniería Química. Director: Ramiro Martínez Rey, Ingeniero Químico, PhD.

ABSTRACT

TITLE: MODELING AND SIMULATION OF TRICKLE BED REACTORS AT HYDRODESULFURIZATION UNIT OF DIESEL (U-4700) OF GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA*

AUTOR: Terán Alemán, Edwin Javier **

DIRECTOR: Martínez Rey, Ramiro

KEYWORDS: Hydrodesulfurization , hydrotreating reactor trickle- bed .

DESCRIPTION:

The research presented below was developed to simulate the behavior of diesel hydrotreating reactors in the Barrancabermeja refinery. A mathematical model for the HDS reactor type one-dimensional heterogeneous at the mass balance and energy, followed by the appropriate equations and correlations that enabled correctly solve the proposed model was developed. Following the sequence, different generalized kinetic models in order to select those that represent the reactors were made. Because of the magnitude and complexity of the resulting system of equations, MATLAB was used as a computational tool and " ode15s solver " to solve the equations.

The model was validated using data from the plant operation through a graphical interface PI-ProcessBook , which monitors operating conditions data online, and historical data that are powered by the IP servers GRB. The installation of two industrial reactors type " trickle bed" with two beds each and intermediate streams restitution of hydrogen in a GUI MATLAB was performed.

The model can predict product quality and temperature profiles of the beds of each reactor. This is very useful for process engineers and control engineers because it allows them perform periodic analysis of the behavior of the reactor during different times of the run of the U -4700 unit, making automation process and control HDS optimization process and plan the necessary changes in the operating conditions caused by changes in the characteristics of loads or the need to vary the quality of the product.

* Research Degree Project

** Physicochemical Faculty of Engineering. School of Chemical Engineering. Master of Chemical Engineering. Director: Ramiro Martinez Rey, Chemical Engineer, PhD.

INTRODUCCIÓN

El hidrotratamiento (HDS) es hoy en día una de las tecnologías más importantes en la industria de la refinación de petróleo, ya que permite lograr las exigentes especificaciones con respecto a los contenidos de azufre y aromáticos de productos como diésel y gasolina. Las especificaciones de los combustibles, cada vez más exigentes han despertado el interés de la industria petrolera por la tecnología de hidrotratamiento. El hidrotratamiento consiste en lograr la reacción de una fracción de petróleo con hidrógeno en presencia de un catalizador de tipo sulfuro a condiciones severas de presión y temperatura. Durante este proceso se desarrollan las reacciones de hidrodeshidrosulfuración (HDS), hidrodeshidrogenación (HDN) e hidrodeshidratación (HDA), que permiten la remoción de compuestos de azufre, nitrógeno y la hidrogenación de aromáticos, todos ellos relacionados con las emisiones de SO_x , NO_x en los motores de combustión.

Durante el año 2010, Colombia consumió 110.000 barriles diarios de diésel y la demanda sigue en aumento. En este país, se importan entre 30.000 y 32.000 barriles diarios de diésel, por lo que se reconoce la necesidad de la Empresa Colombiana de Petróleos (Ecopetrol) en aumentar la producción de diésel bajo en azufre. El objetivo del presente trabajo es encontrar las condiciones más favorables para aumentar la producción actual de 60.000 BPD a 70.000 BPD de la unidad U-4700 de la GRB.

Debido a que programas de simulación como HYSYS no poseen un paquete de HDS, es necesario desarrollar una herramienta computacional para el modelado y la simulación de reactores de HDS. Para efectuar la simulación, es necesario realizar primero el modelado del proceso. El modelado no sólo permite representar el comportamiento del proceso, sino también genera un mayor conocimiento de los fenómenos físicos y químicos involucrados; esto permite proponer modificaciones

en las condiciones de operación bajo estudios que hagan su desempeño más eficiente.

Disponer de una herramienta que permite describir de forma adecuada el comportamiento del proceso y las variables de operación es una ayuda que facilita el diseño y la operación de los reactores donde ocurre el HDS. Uno de los trabajos representativos es el elaborado por H.Korsten y U.Hoffmann [1] en 1996, donde describen una cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood y un modelo heterogéneo unidimensional en el balance de masa. El modelo presenta un sistema de ecuaciones diferenciales-algebraicas que es necesario resolver simultáneamente. Adicionalmente se asocia un problema “stiff” y su solución por los métodos clásicos exige una disminución significativa del paso de integración con el fin de evitar inestabilidades numéricas [2].

La HDS es de suma importancia en la industria y por lo tanto varios autores han estudiado este proceso. Por ejemplo, en 1983, Tarhan [3], H.Korsten y U.Hoffmann [1] en 1996, Cotta, Maciel y Filho en el 2000 [4], Chen en 2001 [5], Chowdhury en el 2002 [6], Bellos y otros en 2003 [7], Cheng en el 2004 [8], Mederos, Rodríguez, Ancheyta y Arce en 2006 [9] entre otros. Varios investigadores, han hecho estudios sobre HDS en los últimos años, tanto teóricos como experimentales para diferentes cortes de crudo; las investigaciones han sido cada vez más profundas incluyendo desde vaporización parcial del combustible [10] hasta algoritmos genéticos para describir la cinética [11].

En este trabajo se plantea la estructura de cálculo de un programa que permite predecir el grado de hidrodesulfuración de diésel para dos reactores industriales. La cinética y el modelo matemático del reactor son elegidos a partir de información recopilada en investigaciones disponibles en la literatura, con el fin de establecer un modelo basado exclusivamente en la HDS. El programa para simular la HDS está configurado para condiciones no isotérmicas, la solución será realizada con el

ode15s de MATLAB junto con la función odeset que modifica el solver; este método es el indicado para resolver los problemas stiff que se presentan debido a los cambios repentinos en la curva solución. La validación del modelo se realizará con datos de la planta industrial real donde se simulará el proceso a las condiciones de operación presentadas en la planta; luego de la validación, se extrapolará gradualmente el aumento de la carga hasta encontrar las condiciones adecuadas que permitan hidrodesulfurar 70.000 BPD de forma segura.

Con este trabajo de profundización se logró desarrollar una herramienta digital que le permite al operador de la unidad de hidrotratamiento U-4700, proponer nuevos esquemas de carga y evaluar la capacidad de procesamiento existente para el hidrotratamiento de diésel de alto azufre en la GRB.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 CONTAMINANTES DE LOS COMBUSTIBLES.

En las unidades de hidrotratamiento, dependiendo de las impurezas que contenga la alimentación, ocurren las siguientes reacciones de eliminación de impurezas [12]: (HDS) en la cual los compuestos órgano-azufrados presentes en el combustible son convertidos en ácido sulfhídrico, (HDN) en la cual las moléculas órgano-nitrogenadas son transformadas a amoníaco, hidrodesmetalización (HDM) donde las partículas orgánico-metálicas son transformadas en su respectiva molécula metal-azufrada, saturación de olefinas (HO) aquí se presenta una reacción donde las moléculas que presentan doble enlace son transformadas en su hidrocarburo saturado, y la remoción de oxígeno (HDO) en la cual los compuestos oxigenados son convertidos en agua.

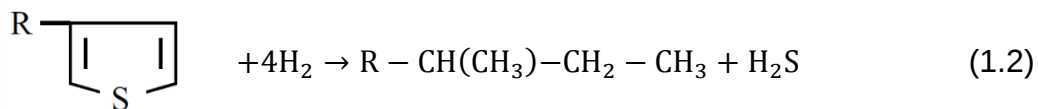
Los primeros tres tipos de compuestos (azufre, nitrógeno y metales) se presentan siempre en diferentes cantidades, dependiendo la procedencia de la materia prima. Por ejemplo, el diésel presenta bajos contenidos de metales, mientras que los gasóleos de vacío contienen un gran porcentaje de estos.

1.1.1 Remoción de azufre. La remoción de azufre se da cuando el azufre presente en los compuestos orgánicos se libera como H_2S . El azufre se encuentra en todo el rango de ebullición del combustible en diversos compuestos, que pueden agruparse en alguno de los seis tipos de compuestos azufrados: mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, y dibenzotiofenos. Las reacciones de algunos grupos se muestran a continuación:

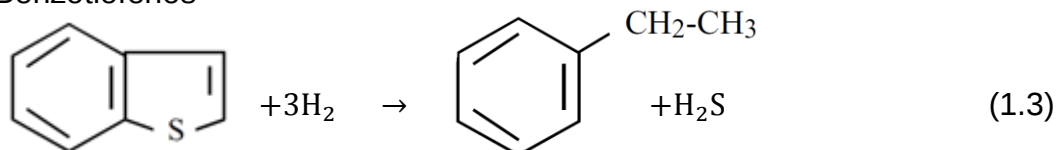
- Mercaptanos



- Tiofenos

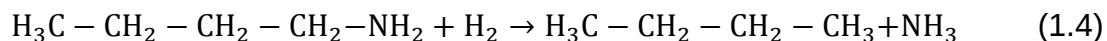


- Benzotiofenos

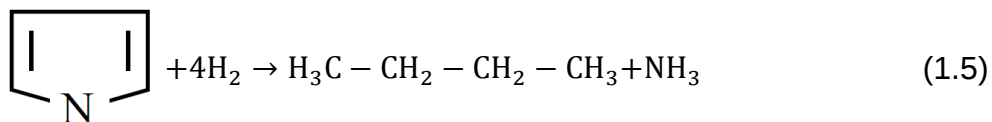


1.1.2 Remoción de nitrógeno. El nitrógeno en las fracciones de crudo se presenta principalmente en anillos aromáticos. La dificultad de removerlos aumenta con el punto de ebullición de la carga. Algunos compuestos nitrogenados son los siguientes:

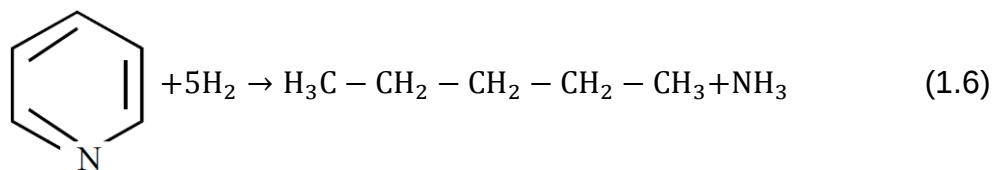
- Amina



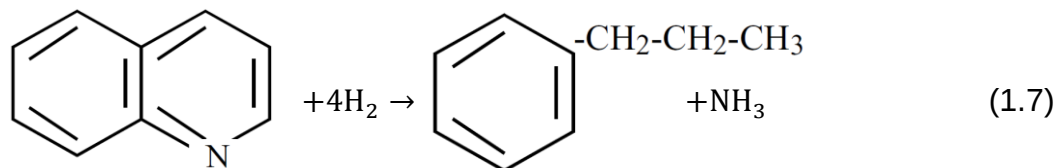
- Pirrol



- Piridina



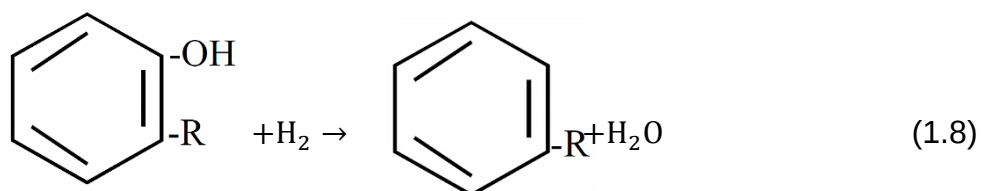
- Quinoleína.



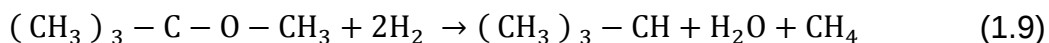
La remoción de nitrógeno es más difícil que la de azufre y consume más hidrógeno, esto se debe a que el mecanismo de reacción incluye la saturación de un anillo aromático para poder remover el nitrógeno.

1.1.3 Remoción de oxígeno. Las fracciones de crudo presentan compuestos oxigenados, estos a través de hidrogenación son convertidos en agua y en su respectivo hidrocarburo. Los compuestos oxigenados con bajo peso molecular son más fáciles de hidrogenar, así como los de alto peso molecular son más difíciles de hidrogenar. A continuación, se presentan los compuestos oxigenados que se pueden encontrar en los combustibles y su respectiva reacción de hidrogenación.

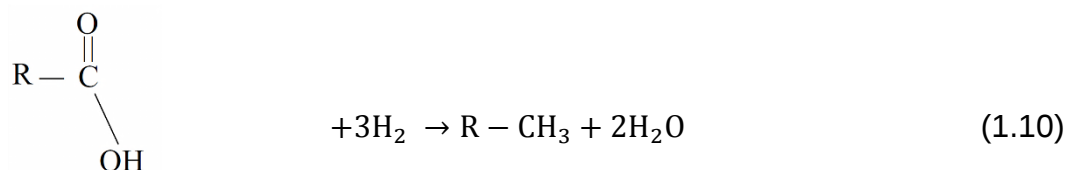
- Fenoles



- Compuestos oxigenados



- Ácidos nafténicos

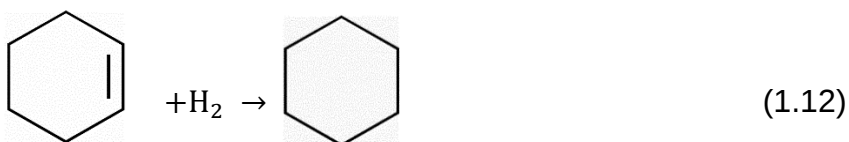


1.1.4 Saturación de olefinas. Las olefinas son formadas en las unidades catalíticas; se debe tener cuidado de colocarlas en contacto con oxígeno antes del hidrotratamiento para evitar la formación de polímeros. Las saturaciones típicas de olefinas son mostradas a continuación:

- Hexeno

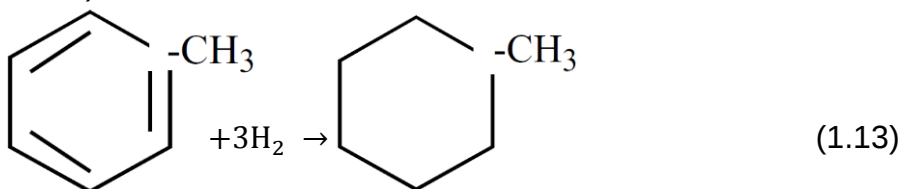


- Ciclohexeno

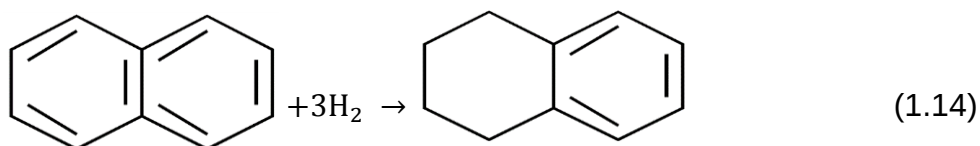


1.1.5 Saturación de aromáticos. La saturación de aromáticos se usa para mejorar las propiedades del combustible, tales como, punto de humo, índice de cetano, etc. Los aromáticos que se presentan principalmente son de uno, dos y tres anillos, las reacciones típicas que se dan se presentan a continuación:

- Tolueno (un anillo)



- Naftalenos (dos anillos)



1.1.6 Remoción de metales. Esta acción ocurre, en parte, cuando los metales como el Ni y Va, se depositan en los poros de la superficie del catalizador empleado. La deposición de estos metales en el catalizador hace que este pierda actividad catalítica.

1.2 HIDRODESULFURACIÓN

La hidrodesulfuración consiste en la remoción de azufre de los compuestos órgano-azufrados de fracciones de petróleo y su conversión específica a H_2S mediante reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis con hidrógeno que en presencia de un catalizador tipo sulfuro. Las razones que hacen importante este proceso son:

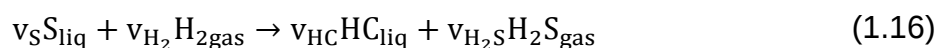
- Disminución de la corrosión en los equipos, producto del azufre a críticas condiciones de presión y temperatura
- Reducción de azufre presente en los combustibles que sirven como carga a los procesos de reformado catalítico, con el fin de evitar el envenenamiento del catalizador.
- Mejoramiento en la calidad de los productos debido a la eliminación de los compuestos azufrados en los combustibles.
- Se disminuye el SO_2 producido en los motores de combustión producto del azufre, que significan una cantidad considerable en la contaminación de la atmósfera.
- Expansión volumétrica en la producción de combustibles hidrodesulfurados.

1.3 REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN

Las reacciones que toman lugar en el mejoramiento de fracciones de crudo pueden ser representadas por la hidrogenación de sus moléculas. Para el caso de la hidrodesulfuración, la hidrogenación y las reacciones de hidrogenólisis consumen

hidrógeno preferiblemente de una fuente externa. Estas reacciones dan como resultado una reducción en el peso molecular de la fracción. La complejidad con la que ocurre cada reacción individual, en la mezcla compleja de hidrocarburo produce una interferencia de productos con otros componentes de la mezcla que hace que el modelado se torne impredecible. Se debe tener precaución cuando se aplican modelos de comportamiento para fracciones crudos, debido a que son escasos y en especial si son fracciones de alto peso molecular. Las reacciones de HDS, tiene en cuenta la hidrogenólisis de los compuestos azufrados encontrados en el hidrocarburo, estos hidroprocesos son exotérmicos ($\Delta H = -251000 \text{ kJ/mol}$) [3] y bajo condiciones normales de operación son termodinámicamente estables. La variedad de moléculas azufradas presentes tiene diferentes reactividades por lo que la estructura de los diferentes compuestos hace impráctica la implementación de una simple cinética para todas las reacciones en la hidrodeshulfuración; esto se debe también a que cada molécula tiene sus propios pasos de equilibrio en la hidrogenólisis.

La reacción para el HDS puede ser descrita en forma general por la siguiente ecuación global:

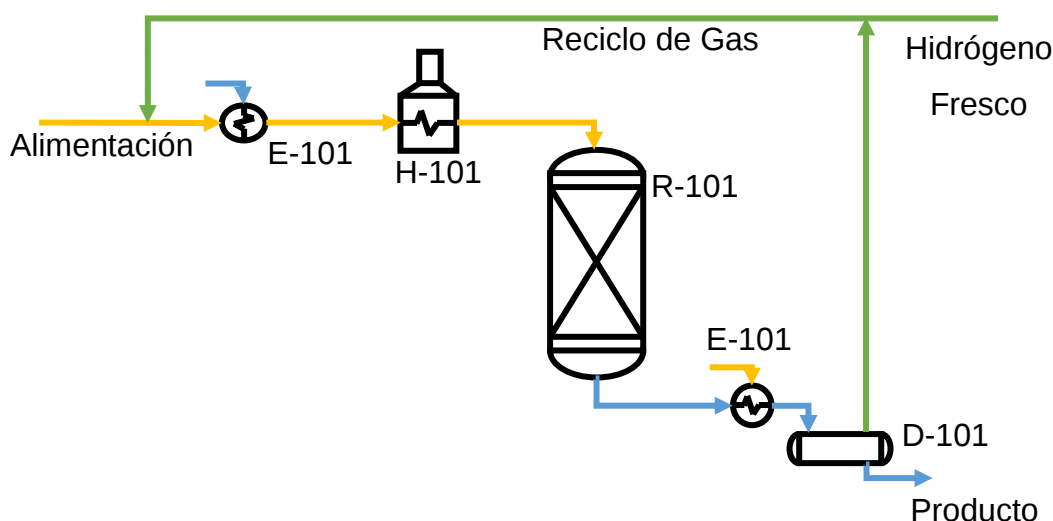


Donde $v_S, v_{H_2}, v_{HC}, v_{H_2S}$ son los coeficientes estequiométricos para el azufre orgánico, hidrógeno, hidrocarburo libre de azufre y ácido sulfhídrico respectivamente. El azufre orgánico se refiere a todos los compuestos azufrados presentes en el hidrocarburo. En la literatura existen varios artículos donde se resume el estado del arte de la reacción, cinética y tecnología de la HDS entre estos tenemos McKinley [13], Schuman and Shalit [14], Weisser and Landa [15], Gates y otros [16], Mitchell [17], Ohtsuka [18], Massoth [19], Delmon [20], Furimsky [21], Grange [22], Ratnasamy, Sivashanker [23] y Vrinat [24], entre otros.

1.4 PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN

El proceso de hidrodesulfuración se realiza en reactores de lecho fijo “trickle-bed”. La carga a reaccionar se mezcla con una corriente de hidrógeno de alta pureza (99,9%); esta mezcla es precalentada en un intercambiador de calor que utiliza el efluente caliente del reactor, rápidamente la alimentación al reactor pasa por un horno de carga donde se alcanza la temperatura de operación deseada para luego reaccionar en el reactor trickle-bed. La corriente de salida del reactor luego de precalentar la alimentación pasa a un separador de alta presión donde se obtienen dos corrientes una líquida y una gaseosa. La línea gaseosa es rica en hidrógeno y es recirculada al proceso. La corriente líquida es enviada a la zona de separación para la eliminación de H_2S . (Ver Figura 1.1)

Figura 1. Esquema de la hidrodesulfuración catalítica para un reactor de un solo lecho



Fuente: Autor

1.5 TERMODINÁMICA DE LA HDS

La hidrodesulfuración de compuestos sulfurados es exotérmica y el calor de reacción varía considerablemente de un compuesto a otro (mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofeno), siendo directamente proporcional al número de hidrógenos

requerido para desulfurar el componente [25]. El calor de reacción influye en el aumento de la temperatura a lo largo del lecho catalítico, dependiendo de la naturaleza de la carga. [24]. En la Tabla 1 se presentan los calores de reacción para la hidrodesulfuración de algunos compuestos azufrados encontrado en fracciones de crudo.

Tabla 1. Calores de reacción para algunas reacciones de HDS.

Reacción	$\Delta H_{300K}/KJ\ kmol^{-1}$
$CH_3 - SH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2S$	-79500
$CH_3 - S - CH_3 + 2H_2$	-133900
$C_4H_8S + 2H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$	-113000
$C_4H_4S + 4H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$	-259400
$C_{12}H_8S + 2H_2 \rightarrow C_{12}H_{10} + H_2S$	-46020

Fuente: Autor

Debido a la cantidad de componentes que presenta el diésel para la reacción de HDS se ha desarrollado un modelo generalizado donde se reporta un calor de reacción global de $-251000\ KJ/kmol$ [3].

1.6 CATALIZADORES UTILIZADOS EN LA HIDRODESULFURACIÓN

En la práctica se pueden encontrar diferentes tipos de catalizadores, los más comunes son los de cobalto-molibdeno (Co-Mo) soportados en alúmina (Al_2O_3), aunque algunas veces se utiliza Níquel en lugar de Cobalto y Wolframio en lugar de Molibdeno (esto se hace de acuerdo al hidropceso que se presente). La comercialización de estos catalizadores siempre se hace en forma de óxidos y dado que la forma activa de los catalizadores es la de *sulfuro* es necesario activarlos mediante reducción y sulfuración [26]. En la Tabla 2 se presentan los diferentes tipos de catalizador, usos, método de activación y actividad de hidrogenación.

Tabla 2. Catalizadores utilizados en los hidroprocesos.

Metales	Usos	Método de Activación	Actividad de Hidrogenación
Co-Mo	HDS	Sulfuración	Moderada
Ni-Mo	HDN, Hidrocraqueo	Sulfuración	Alta
Ni-W	HDN, Hidrocraqueo	Sulfuración	Muy Alta
Pd, Pt	Hidrocraqueo	Reducción por H ₂	La más alta

Fuente: [26].

En los reactores de lecho fijo, el catalizador utilizado debe ser capaz de conducir a la reacción deseada, a la vez que desfavorezca las reacciones laterales indeseadas, el catalizador además debe poseer una gran área de superficie en sus poros ya que en este lugar es donde la reacción toma lugar. Los diámetros de los poros se encuentran dentro del rango de 75 a 85 Å para procesos que involucran fracciones livianas y pesadas, para los catalizadores que se utilizan en los hidroprocesos de residuos de crudo los rangos se encuentran entre 150 y 250 Å [12].

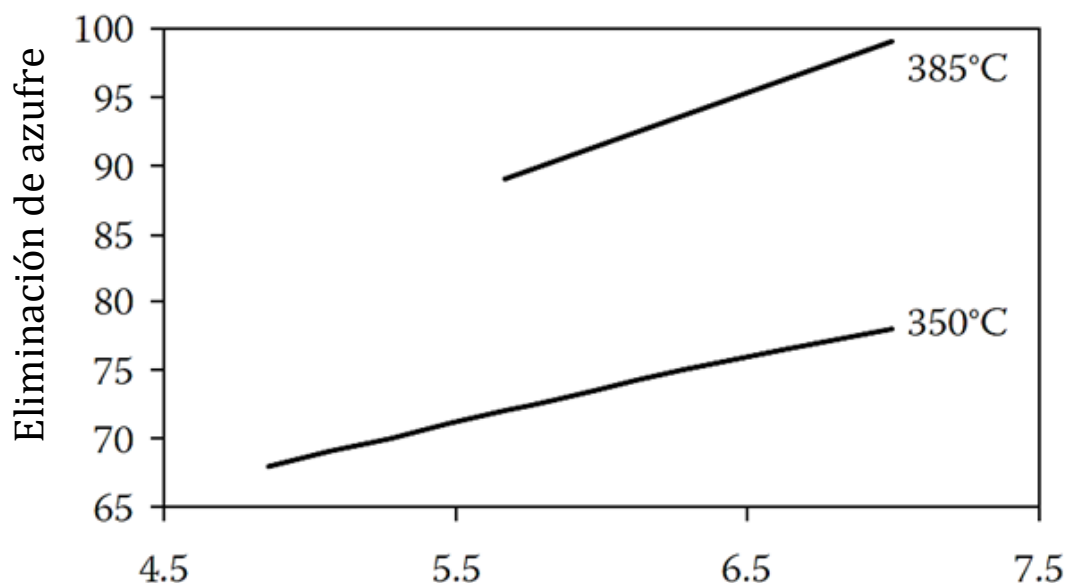
El procedimiento de activación más común es recirculando hidrógeno y alimentando una carga liviana de destilación con alto contenido de azufre que contengan dimetilsulfuros o mercaptanos. Se empieza a trabajar con la presión de operación y a baja temperatura, la temperatura es aumentada gradualmente hasta el punto donde empieza aparecer H₂S en el gas de reciclo, se finaliza cuando la cantidad de H₂S en el gas de entrada es igual al de salida. Durante la operación del proceso el catalizador pierde actividad debido a la acumulación de coque, vanadio, cobre, hierro y níquel en la superficie. El coque y los metales depositados en el sólido impiden el paso del hidrocarburo a los sitios activos del catalizador. Otros cambios que disminuyen el ciclo de vida del catalizador, incluye la formación de compuestos corrosivos en la parte superior del reactor, como lo es el sulfuro de hierro y la

acumulación de coque entre los espacios vacíos del lecho; estos dos fenómenos inciden a un incremento en la caída de presión del lecho [26].

1.7 VARIABLES OPERACIONALES

1.7.1 Presión parcial de hidrógeno. La presión parcial de hidrógeno tiene influencia en el funcionamiento de un reactor de HDS, el efecto general en el incremento de la presión parcial de hidrógeno conlleva a un mejoramiento en la conversión [27]. Esto ha sido confirmado por estudios de HDS, HDN, HDA, con materia prima como: naftas, destilados medios, y crudo pesado en laboratorios y plantas pilotos. En la Figura 2 se muestra el efecto de la presión parcial de hidrógeno y de la temperatura en la eliminación de azufre durante la hidrodesulfuración de aceite liviano de ciclo [8]. Se observa una variación proporcional de ambas variables con la reducción de azufre.

Figura 2. Efecto de la presión parcial en la eliminación de azufre



Fuente: [26]

Por otro lado, el valor de la presión parcial de hidrógeno para la operación es determinada de acuerdo a las especificaciones de la alimentación. Según Mehra y Al-Abdulal [28]; Gruia [29], una operación del reactor con una alta presión parcial de hidrógeno trae los principales beneficios:

- Largo ciclo de vida del catalizador
- Capacidad para procesar fracciones pesadas
- Mayor rendimiento
- Mayor conversión
- Mejor calidad de destilado
- Eliminación de gases de purga

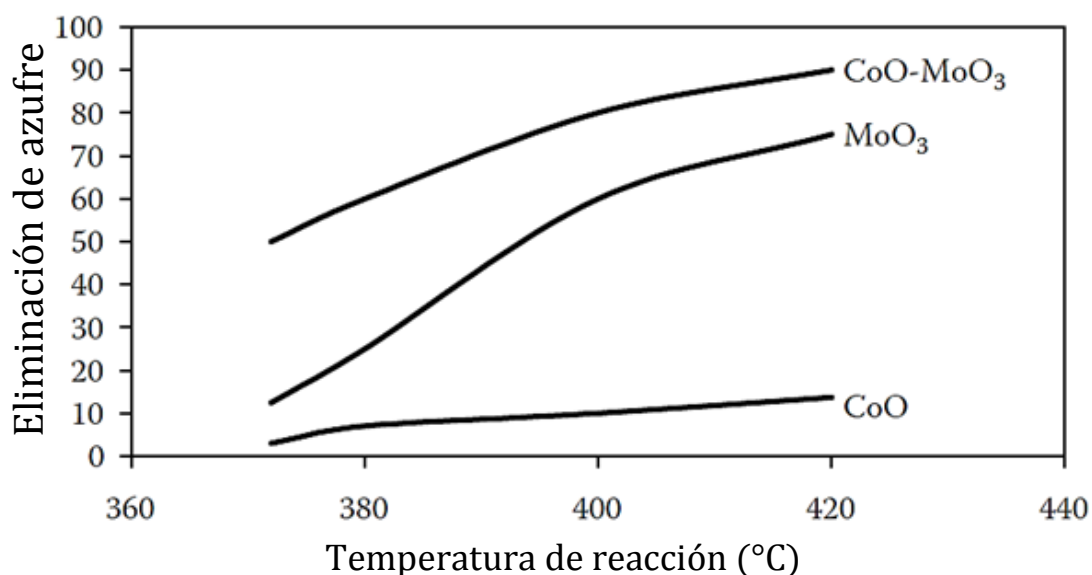
Un reactor de HDS debe ser operado a una presión parcial de hidrógeno cercana al valor de diseño, ya que de otra manera podría incrementar la desactivación del catalizador, debido a la formación de coque [26].

1.7.2 Temperatura de reacción. La temperatura de reacción es proporcional al grado de conversión, porque un incremento en la temperatura del reactor incrementa la velocidad de reacción y por consecuencia, una mayor eliminación de impurezas. En la Figura 3 se presenta la relación de la temperatura con la hidrodesulfuración de un residuo atmosférico para diferentes tipos de catalizadores [25].

En la Figura 3 se confirma lo mencionado anteriormente, que para la HDS el mejor catalizador es el de cobalto-molibdeno. Sin embargo a temperaturas por encima de 410 °C, el craqueo térmico del hidrocarburo se hace más prominente, lo que conduce a formaciones de hidrocarburos líquidos y gaseosos de bajo peso molecular [25]; esto ayuda a la desactivación temprana del catalizador y producción de olefinas que cuando son hidrogenadas liberan calor, incrementando la temperatura y aumentando aún más las velocidades de reacción de ruptura térmica.

Finalmente, estas condiciones no son deseadas, ya que la temperatura que se puede alcanzar puede ser superior a la que puede soportar el equipo trayendo consigo problemas de seguridad.

Figura 3. Efecto de la temperatura en el grado de hidrodesulfuración para diferentes catalizadores



Fuente: [26].

1.7.3 Relación H_2 /Aceite y flujo de gas recirculado. La cantidad de flujo másico de gas fresco utilizado depende de consideraciones económicas. El reciclo utilizado además de ser un ahorro, se utiliza para mantener la presión parcial de hidrógeno y el contacto adecuado entre el gas, el líquido y el sólido (hidrógeno, hidrocarburo y catalizador), con el fin de aumentar la conversión y minimizar la formación de coque. El aumento en la recirculación de gas incrementa la relación H_2 /Aceite en el reactor, dando un incremento en la presión parcial de hidrógeno que permite reducir las temperaturas del SOR (start-of-run) y así aumentar el ciclo de vida del catalizador en el proceso [26]. La relación H_2 /Aceite es determinada por la siguiente expresión:

$$H_2/\text{Aceite} = \frac{\text{Gas total al reactor, SCF/día}}{\text{Hidrocarburo total al reactor, BPD}} [=] \frac{\text{SCF}}{\text{Bbl}} \quad (1.17)$$

Igual que la presión parcial de hidrógeno, la relación H_2/Aceite debe mantenerse cerca al valor de diseño ya que cualquier reducción por debajo del mínimo de diseño traerá consecuencias adversas a la vida del catalizador.

1.7.4 Espacio-Velocidad. El espacio-velocidad es una variable de proceso que relaciona la cantidad de catalizador utilizado con la cantidad de alimentación fresca de combustible y puede expresarse en términos de volumen o de masa:

$$\text{LHSV} = \frac{\text{Flujo volumétrico total al reactor}}{\text{Volumen total de catalizador}} [=] \text{h}^{-1} \quad (1.18)$$

$$\text{WHSV} = \frac{\text{Flujo másico total al reactor}}{\text{Masa total de catalizador}} [=] \text{h}^{-1} \quad (1.19)$$

Un incremento en el espacio velocidad (más flujo de alimentación para una misma cantidad de catalizador) requiere una elevada temperatura de reacción para mantener el mismo grado de eliminación de impurezas dando como resultado un incremento en la tasa de desactivación del catalizador. Por otro lado, al disminuir la velocidad espacial se incrementa la remoción de contaminantes debido al aumento en el tiempo de residencia.

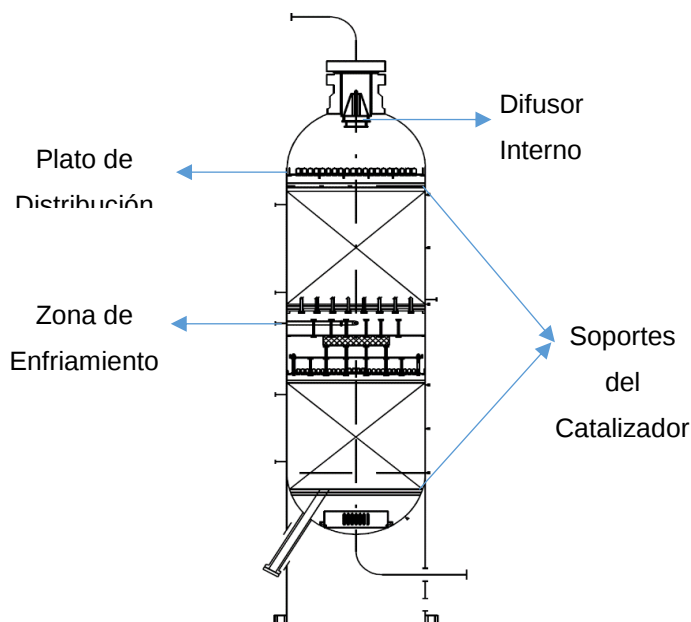
1.8 DISEÑO DE UN REACTOR DE HDS

Generalmente los reactores de HDS son lechos empacados (fixed-bed) que operan en un régimen de flujo trickle que en español se traduce como flujo escurrido ya que el hidrógeno y el combustible a tratar fluyen usualmente desde la parte superior hacia la parte inferior del reactor en co-corriente. Los reactores son en su mayoría vasijas cilíndricas hechas de aleaciones de 1(1/4):1/2 Cr:Mo o 2(1/4):1 Cr:Mo, con

un recubrimiento de metal austenítico para la protección contra corrosión [12]. Un reactor de hidrotratamiento es diseñado para que permita: utilizar el máximo catalizador posible, crear un flujo de distribución igual, maximizar la mezcla vapor/líquido y permitir múltiples lechos con su respectiva zona de enfriamiento para lograr un uso eficiente del catalizador.

El tamaño de los reactores depende de las condiciones de velocidad de masa y caída de presión que se desea. Las reacciones exotérmicas son comunes en el hidrotratamiento, por eso el control de temperatura es fundamental en el diseño de los reactores. En la práctica, cuando el ΔT permitido es 75°F el reactor puede ser de un lecho y el control de temperatura se hace con la alimentación en la carga, pero si el delta de temperatura supera los 75°F un reactor de múltiples lechos puede ser usado con corrientes de enfriamiento entre cada lecho [12]. En la Figura 4 se muestra el esquema de un reactor de HDS de dos lechos y una zona de enfriamiento intermedia.

Figura 4. Esquema de un reactor de HDS de dos lechos y una zona de enfriamiento intermedia.



Fuente: [26].

Las vasijas de los reactores de hidrotratamiento están diseñadas por dentro como sigue a continuación:

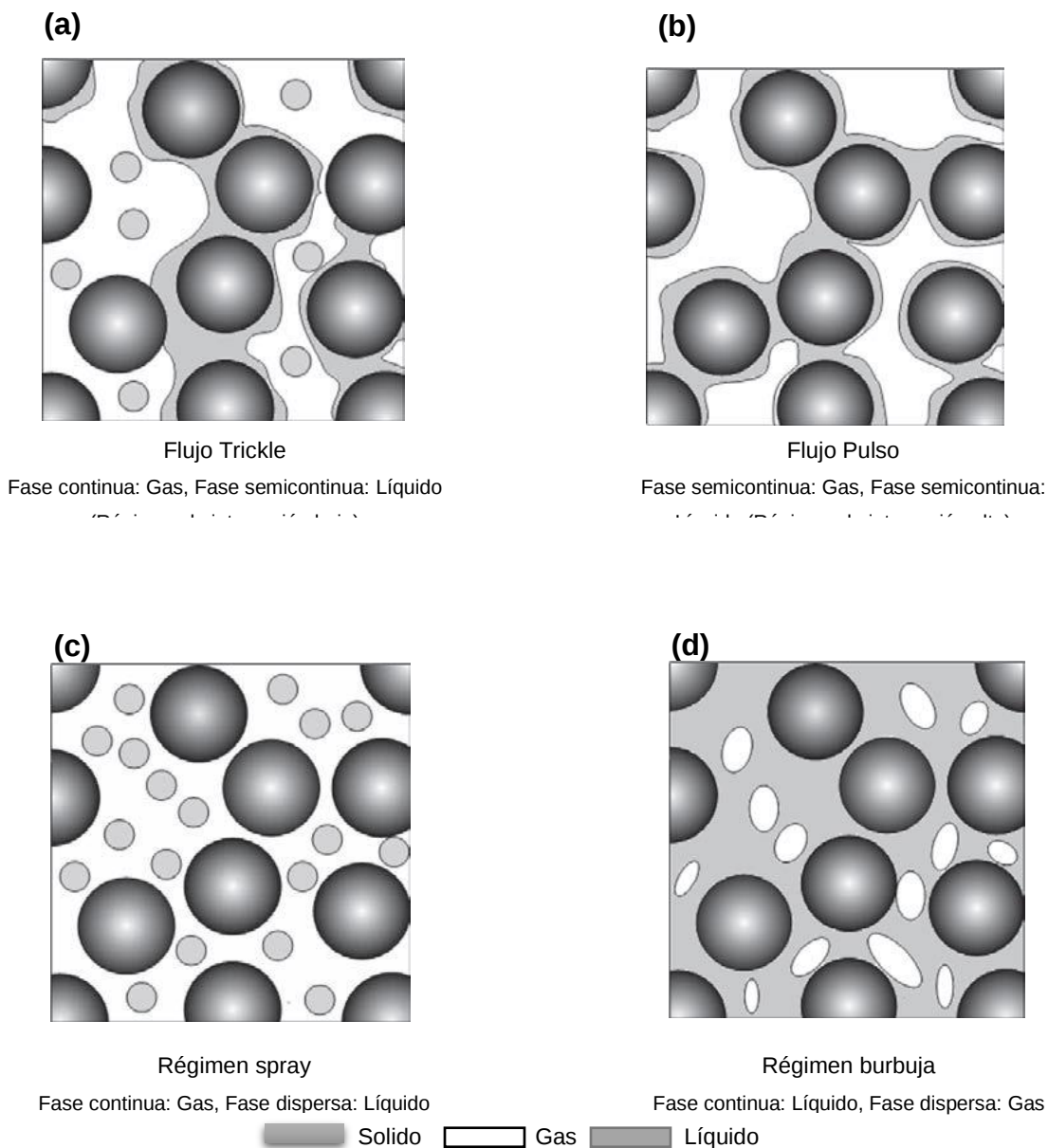
- Difusor interno: permite a la alimentación de combustible entrar en un flujo en forma spray.
- Plato de distribución de líquido/vapor: permite distribuir el flujo de forma uniforme con el fin de evitar canalización, humectación parcial del catalizador y baja transferencia de masa.
- Zona de enfriamiento (solo se presenta cuando se tienen más de un lecho): esta se utiliza cuando las reacciones son muy exotérmicas para permitir un mejor control de la temperatura dentro del reactor.
- Soportes para el catalizador (solo se presenta cuando se tienen más de un lecho): pueden ser alúminas de diferentes diámetros distribuidas al inicio y final del lecho.

1.8.1 Regímenes de flujo en un reactor de HDS. Los reactores de lecho empacado están compuestos por partículas catalíticas organizadas aleatoriamente; cuando el fluido está sujeto a moverse a través del lecho se busca ofrecer un camino de menos resistencia y distribución de fases homogéneas.

La mayoría de los TBRs operan en forma co-corriente. Estos reactores presentan varios regímenes de flujo de acuerdo a las velocidades de líquido y de gas que se manejen. Además de las velocidades de la fase gas y líquida, el régimen de flujo también es función de parámetros como dimensiones del reactor, tamaño y forma de partícula, método de empaquetamiento y propiedades termo-físicas del gas y del líquido. Basado en las velocidades de las fases, se encuentran cuatro distintos regímenes de flujo [30]: Flujo trickle, Flujo pulso, Flujo spray y Flujo burbuja.

El nombre de cada régimen indica sus características las cuales son mostradas en la Figura 5.

Figura 5. Regímenes de flujo en reactores trickle-bed



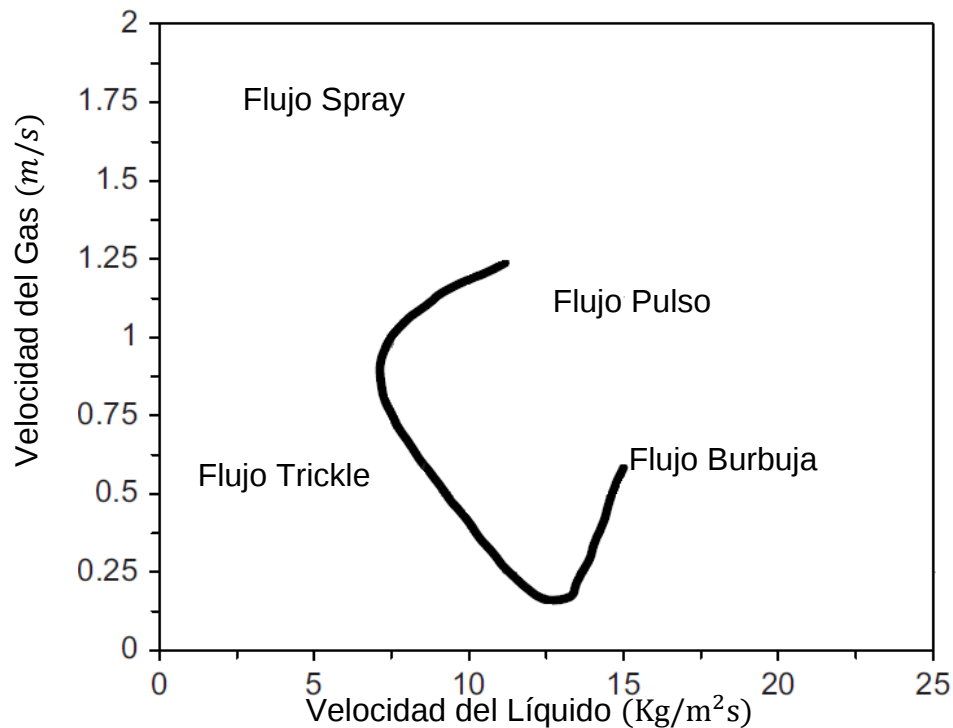
Fuente: [26]

Los diferentes regímenes de flujo han sido estudiados experimentalmente variando las velocidades de gas o de líquido. A bajas velocidades gas-líquido la interacción es pequeña, el líquido fluye de forma escurrida formando sobre la partícula de catalizador gotas, canales y películas como se muestra en la Figura 5a, este

régimen de flujo es llamado trickle de baja interacción. En la Figura 5b se presenta el flujo pulso, en este las interacciones gas-líquido son mayores y se presencia la formación de tapones alternos en la mezcla líquido-gas. Los reactores industriales son normalmente operados en estos dos regímenes de flujo. Los otros dos regímenes (burbuja y spray) son menos utilizados en la industria. En el régimen spray el gas es la fase continua y el líquido la dispersa, el líquido se mueve a través de la columna como una llovizna densa en la corriente de gas. El flujo burbuja se caracteriza porque el líquido toma gran porción en el lecho y el gas se mueve a través de él, en forma de burbujas Figura 5d.

El mapa de régimen de flujo para un sistema agua-aire [15] es mostrado en la Figura 6, La naturaleza de los líquidos espumosos afecta significativamente las fronteras en los regímenes de flujo. En algunos casos las fuerzas superficiales deben ser consideradas junto a las inerciales y viscosas.

Figura 6. Mapa de regímenes de flujo

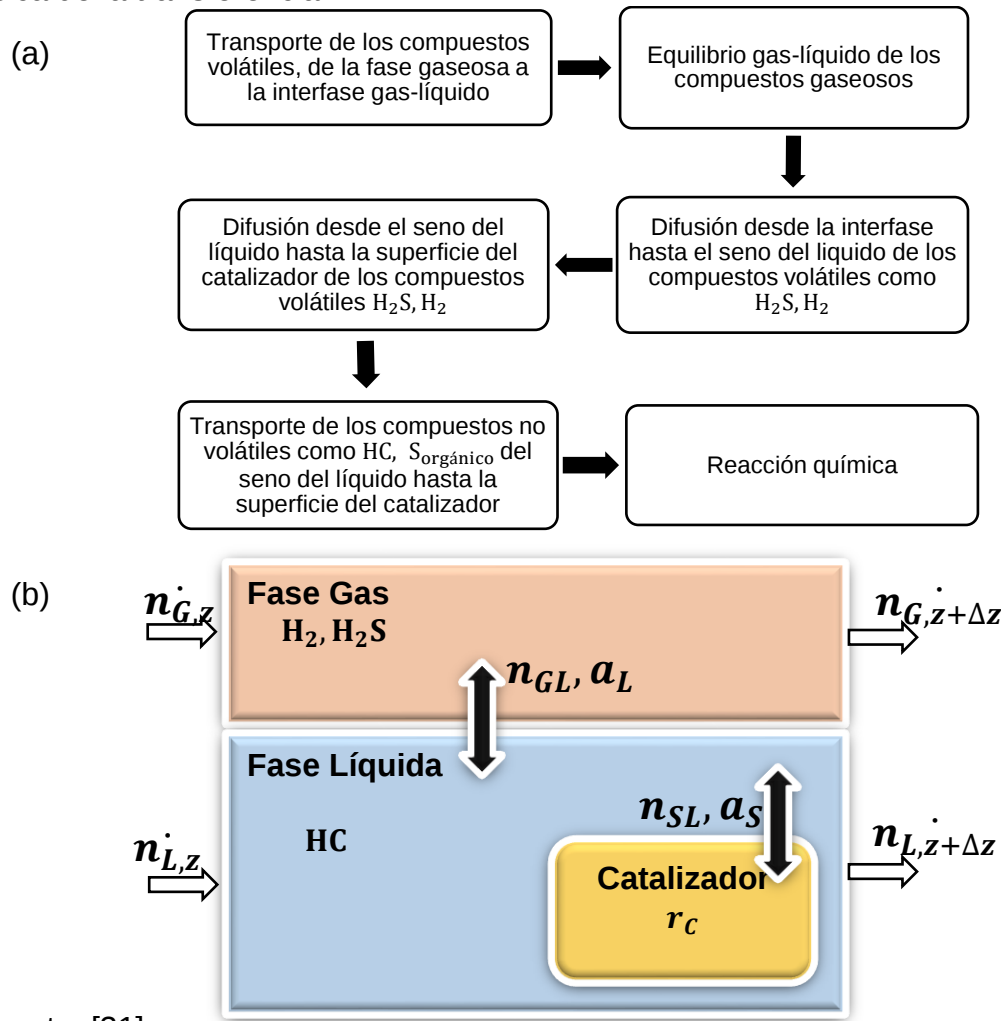


Fuente: [31].

1.8.2 Mecanismo de transferencia de masa en el reactor. La reacción se presenta en la superficie del catalizador, por lo tanto, los reactivos siguen un mecanismo de transferencia de masa desde el seno del fluido hasta la superficie del catalizador.

El balance de masa en la fase gas contempla los pasos 1,2 de la Figura 6 (a), los pasos 3,4,5 están incluidos en el balance de masa de la fase líquida, la reacción química corresponde al balance de materia en la superficie catalítica. Los diferentes pasos del mecanismo de transporte de masa en el reactor son mostrados en la Figura 7, así como el esquema físico de la transferencia.

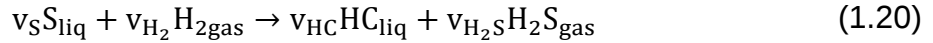
Figura 7. (a) Mecanismo de transferencia de masa en el reactor. (b) Representación física de la transferencia.



Fuente: [31].

1.9 CINÉTICAS PARA LA HDS

Por otro lado, una manera de representar generalmente la reacción de HDS en la práctica y aceptada ampliamente. Es la ecuación estequiometría general



Donde $v_S, v_{H_2}, v_{HC}, v_{H_2S}$ son los coeficientes estequiométricos para el azufre orgánico, hidrogeno, hidrocarburo libre de azufre y ácido sulfhídrico respectivamente.

El modelo más simple para representar la cinética de la HDS es la ley de potencias, la cual no tiene en cuenta el efecto inhibitor del H_2S [4]

$$r_{HDS} = k_{HDS} C_S^{ns} P_{H_2}^m \quad (1.21)$$

Otra simplificación al modelo cinético considera que solo existen dos reactivos del tipo sulfuro y sigue una cinética de primer orden [16]

$$r_{HDS} = \gamma k_1 C_S + (1 - \gamma) k_2 C_S \quad (1.22)$$

Donde γ, k_1, k_2 son parámetros ajustables y γ representa el compuesto fácil de desulfurar y $(1 - \gamma)$ el difícil. Las simplificaciones cinéticas de la ecuación 1.21 y 1.22 son válidas solo cuando las presiones parciales de hidrógeno y ácido sulfhídrico son constantes y los valores son incorporados en las constantes de velocidad k_{HDS}, k_1 y k_2 .

La expresión cinética más utilizada en la HDS es la de tipo Langmuir-Hishelwood:

$$r_{HDS} = k_{app} \frac{(C_S^s)^{ns} (C_{H_2}^s)^m}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^s)^2} \quad (1.23)$$

El exponente 2 ubicado en el denominador, corresponde al número de sitios de adsorción del ácido sulfhídrico [1].

Cuando la HDS es estudiada junto a la HDA como lo presento Chowdhury [6], la siguiente reacción se asume irreversible en condiciones normales de hidrotratamiento:



Donde A representa los compuestos aromáticos, para la reacción anterior la cinética considerada fue del tipo Langmuir-Hinshelwood (ecuación 1.25) con un solo sitio de adsorción para el ácido sulfhídrico.

$$\gamma_{HDS} = \frac{k_{HDS} C_{A-S}^{nS} C_{H_2}^m}{1 + K_{H_2S} C_{H_2S}} \quad (1.25)$$

Las ecuaciones 1.23 y 1.25 incluyen la constante de adsorción de equilibrio del ácido sulfhídrico K_{H_2S} , la cual es función de la temperatura y puede ser estimada utilizando la ecuación de van't Hoff:

$$K_{H_2S}(T) = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (1.26)$$

Además del H_2S la hidrodesulfuración puede ser inhibida por otros componentes, entonces la competitividad de la adsorción puede ser expresada por la sumatoria de todos los compuestos que intervienen en la inhibición [6]:

$$\gamma_{HDS} = k_{app} \frac{(C_S^s)^{nS} (C_{H_2}^s)^m}{\left(1 + \sum_{i=1}^N K_{ads(i)} C_i\right)^2} \quad (1.27)$$

Ejemplo de esto se presenta cuando hidrocarburos aromáticos y H_2S son los inhibidores de la reacción:

$$\gamma_{HDS} = \frac{k_{HDS} (C_S)^{nS} (C_{H_2})^m}{\left(1 + K_{ads}^A C_A + K_{ads}^{H_2S} C_{H_2S}\right)^2} \quad (1.28)$$

Avraam y Vasalos [32] usaron una combinación de la ecuación 1.22 junto a la inhibición del H_2S y aromáticos. Los exponentes de la reacción n_s y m los reportaron igual a 1:

$$\gamma_{HDS} = \frac{\gamma k_1 (C_S)^{n_S} (C_{H_2})^m}{(1 + K_{ads1}^A C_A + K_{ads1}^{H_2S} C_{H_2S})^2} + \frac{(1 - \gamma) k_2 (C_S)^{n_S} (C_{H_2})^m}{(1 + K_{ads2}^A C_A + K_{ads2}^{H_2S} C_{H_2S})^2} \quad (1.29)$$

Liu [33] propuso un modelo cinético donde presenta que la HDS sufre dos mecanismos de reacción uno directo (DD) por hidrogenólisis y otro indirecto (ID) donde primero se rompen los anillos aromáticos seguido de la hidrogenación de los productos intermedios. Además, reconoce que la reacción es inhibida solo por nitrógeno y compuestos aromáticos.

Basado en las anteriores consideraciones, y al mismo tiempo asumiendo que la inhibición por H_2S es despreciable, el hidrogeno esta en exceso y la conversión de azufre es de pseudo-primer-orden la expresión cinética queda de la siguiente forma:

$$\gamma_{HDS} = k_{HDS}^{DD} C_S + \frac{k_{HDS}^{ID} C_S}{1 + K_{ads}^A C_A^{n_A} + K_{ads}^N C_A^{n_N}} \quad (1.30)$$

1.10 CLASIFICACIÓN DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS DEL REACTOR DE HDS

Debido a los diferentes modelos matemáticos de reactores de lecho fijo en estado estacionario estudiados en la literatura, es de suma importancia clasificarlos para tener en cuenta sus restricciones y posibles aplicaciones. Esta clasificación se presenta en la Tabla 3, donde se muestran principalmente los dos tipos de modelos encontrados en la literatura.

- Pseudohomogéneo: Es aquel que no tiene en cuenta los gradientes interfaciales de concentración y temperatura, pero si la dispersión radial y axial.
- Heterogéneo: Este tipo de modelo distingue entre las concentraciones y temperaturas de las diferentes fases (sólida, líquida y gas), para la fase sólida, bien sea en la superficie catalítica o al interior de la partícula.

Tabla 3. Clasificación de modelos de reactores de lecho fijo.

Pseudohomogéneos	$T = T_s; C = C_s$		Heterogéneos $T \neq T_s; C \neq C_s$	
Unidimensional	PI:	Flujo Pistón	HI:	Gradientes interfaciales
	PII: PI +	Mezclado axial	HI: HI +	Gradientes intrapartícula
Bidimensional.	PIII: PII +	Mezclado radial	HI: HII +	Mezclado radial

Fuente: [26].

Donde T_s y C_s corresponden a la temperatura y concentración en el sólido.

La función de esta clasificación es escoger el modelo que mejor se ajuste a un proceso específico. Algunos ejemplos son: oxidación catalítica de fenol (PII), hidrogenación de benceno (HIII), hidrotratamiento de combustibles (HI) y descomposición de H_2O_2 (PI) [26].

El modelo de flujo pistón ideal considera que las reacciones químicas se llevan a cabo en la fase líquida y las concentraciones en la fase gas se pueden obtener desde la líquida en todos los puntos. El mecanismo de transferencia de masa y calor que se presenta es el convectivo y como consecuencia la transferencia entre las fases sólido-líquido y líquido-gas se desprecia, esta consideración trae como

resultado la realización de un solo balance de energía para calcular la temperatura del reactor; este modelo se emplea con frecuencia para describir el comportamiento de lechos empacados adiabáticos, de gran longitud y pequeño diámetro [5].

Para un sistema de n especies y m reacciones, las ecuaciones correspondientes a los balances de masa y calor son:

$$u \cdot \frac{dC_i}{dz} - \rho_b R_i(C, T) = 0 \quad (1.31)$$

$$u \cdot \rho_f \cdot C_{p_f} \cdot \frac{dT}{dz} - \rho_b \sum_j^m (-\Delta H_j) r_j(C, T) + \dot{Q}_w = 0 \quad (1.32)$$

Donde $i = 1, 2, \dots, n$, r_j corresponde a la velocidad de reacción, R_i a la velocidad de producción o consumo del compuesto i y $\dot{Q}_w$ al calor en la pared.

Si el reactor funciona de forma adiabática $\dot{Q}_w$ toma el valor de 0.

Las condiciones de frontera para estas ecuaciones diferenciales son:

$$z = 0 \left\{ \begin{array}{l} C_i = C_{i0} \\ T = T_0 \end{array} \right\}$$

Korsten y Hoffman [1] describe un modelo heterogéneo unidimensional, para hidrodesulfuración de un gasóleo de vacío en un TBR este modelo tiene en cuenta los balances de masa en la fase gas, líquida y sólida, y su respectivo mecanismo de transferencia de masa para cada fase. El modelo además asume que la reacción se presenta en la fase sólida. Este modelo se ajusta de forma correcta cuando se tienen reacciones extremadamente exotérmicas.

Balance de masa en la fase gas:

$$\frac{u_G}{RT} \frac{dp_A^G}{dz} + k_A^L a_L \left(\frac{p_A^G}{H_A} - C_A^L \right) = 0 \quad (1.33)$$

Balance de masa en la fase líquida para compuestos volátiles:

$$u_L \frac{dC_A^L}{dz} - k_A^L a_L \left(\frac{p_A^G}{H_A} - C_A^L \right) + k_A^S a_S (C_A^L - C_A^S) = 0 \quad (1.34)$$

Balance de masa en la fase líquida para compuestos no volátiles:

$$u_L \frac{dC_B^L}{dz} + k_B^S a_S (C_B^L - C_B^S) = 0 \quad (1.35)$$

Balance de masa en la fase sólida:

$$k_{B,A}^S a_S (C_{B,A}^L - C_{B,A}^S) = -v_{A,B} \rho_B \zeta \eta \gamma_C \quad (1.36)$$

Investigaciones acerca de la hidrodesulfuración han demostrado que existe un efecto inhibitorio cuando existe presencia de H_2S [16, 24, 34, 35, 36] y como la presión parcial de H_2S aumenta a lo largo del lecho, los modelos pseudohomogéneos no arrojan resultados acordes a las reacciones de hidrodesulfuración debido a que se omite la transferencia de masa entre las fases presentes y los cambios de concentración en las fases del reactor. De acuerdo a lo expuesto anteriormente y para obtener unos datos confiables es necesario emplear un modelo de reactor que tenga en cuenta las tres fases, es por esto que se seleccionó, el modelo heterogéneo unidimensional con gradientes interfaciales (HI). El modelo desarrollado en este trabajo al igual que los modelos de muchos autores mencionados anteriormente, se basó en el modelo matemático, la cinética y las correlaciones propuestas por Korsten y Hoffmann. [1].

1.11 ESTUDIOS PREVIOS DE HDS

En 1967 Frye y Mosby [37] desarrollaron una ecuación para un reactor isotérmico para la hidrodesulfuración de aceite liviano de ciclo aplicado en un extenso rango de condiciones. La ecuación tiene un parámetro ajustable que depende de las propiedades físicas, vaporización de líquido, equilibrio en la interfase gas-líquido del azufre con el hidrogeno y el efecto inhibitorio del ácido sulfhídrico. El modelo permite calcular el porcentaje de HDS con una exactitud aceptable. Este enfoque se podría

mejorar si se tiene en cuenta más de un lumps para la predicción de HDS. La ecuación publicada por Frye y Mosby [37] para un hidrodesulfuración de primer orden es la siguiente:

$$\ln \frac{X_S^0}{X_S^f} = \frac{k_s P_S^0 P_h L}{\left(1 - a + \left(a + \frac{H_2}{\text{Aceite}}\right) \frac{P_S^0}{P_{\text{total}}}\right) (1 + \sum B_j P_j)^n} \quad (1.37)$$

El efecto de la humectación incompleta y el retro mezclado en reactores trickle-bed de hidrotratamiento fue estudiado por Paraskos y otros [38] en 1974. Ellos encontraron que la variación en el logaritmo versus $1/\text{LHSV}$ no se cumplía y por lo tanto ellos modificaron empíricamente el modelo simple del reactor trickle-bed para tener en cuenta los factores anteriormente mencionados y la ecuación que ellos propusieron fue la siguiente:

$$\ln \frac{(C_S^L)_0}{(C_S^L)_f} = \frac{k_{in} b Q_L^\beta}{(\text{LHSV})^{1-\beta}} \quad (1.38)$$

Aunque este modelo parece ajustarse mejor a los datos experimentales de plantas pilotos de HDS con reactores trickle-bed el modelo de Paraskos y otros [38] no tiene en cuenta las características del catalizador ni las características de carga y su aplicación a reactores industriales es limitada. En noviembre de 2012, Álvarez, Hoyos y Zambrano [39] publicaron un estudio del hidrotratamiento de diésel y mezclas de este con aceite liviano de ciclo y jet a escala piloto en un reactor de lecho empacado, trabajando en un rango de temperaturas de 300 y 450°C, con una relación H_2/HC en el intervalo de 200 a 700 Nm^3/Nm y velocidades espaciales entre 0.3 y 1.5 h^{-1} todo esto a una presión constante de 5.5 MPa con un catalizador comercial. El estudio permitió desarrollar relaciones pseudo-cinéticas en función de las condiciones de operación y las composiciones de la carga (azufre, nitrógeno y aromáticos).

El trabajo de investigación adoptó la estrategia propuesta por Ganguly [40] el cual usa una aproximación pseudo-cinética unidimensional y un orden de reacción igual

a uno. El estudio experimental se hizo con dieciséis cargas diferentes. Cada una de las cargas se evaluó con un diseño experimental tomando como variables la temperatura (310, 330, 350), la LHSV (0.3, 0.7, 10) y el RCH (250, 500, 750). El modelo cinético y el modelo del reactor se hicieron utilizando una variación del modelo de Paraskos y otros [23], de tal forma que la concentración de un compuesto se representó por la siguiente ecuación:

$$C_f = C_0 \cdot e^{\left[-k_0 \cdot RCH^x \cdot LHSV^y \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT} \right)} \right]} \quad (1.39)$$

Donde C_f , C_0 corresponde a las concentraciones finales e iniciales de azufre respectivamente y k_0 es el factor pre exponencial de la ecuación de Arrhenius. Los parámetros y , x , y E_a son ajustables y los autores lo determinaron a partir de la optimización de una matriz de 240 puntos experimentales utilizando el Solver de Excel. Desafortunadamente los autores no revelan el valor de los parámetros x y y , por lo tanto los resultados reportados en la validación de los modelos no se pueden repetir. Adicionalmente como este modelo es una variación de Paraskos et al [38], presenta las mismas limitaciones del modelo de Paraskos et al [38] anteriormente mencionadas.

En mayo de 1991 fue realizado por Paez en la UIS el desarrollo de un diseño básico de una planta piloto de hidrotratamiento [41]. Allí se presenta una descripción del proceso de hidrotratamiento a escala piloto, también muestra un análisis para fundamentar las bases de diseño, en relación a la carga, servicios industriales requeridos y catalizador que se emplea en la unidad de hidrotratamiento de UNIBON de la GRB. El diseño propuesto para el hidrotratamiento de la carga de UNIBON incluye un diagrama de flujo de la planta, la descripción operacional y las diferentes secciones de alimentación, reacción y separación.

El estudio de modelos cinéticos basado en contribuciones estructurales para la simulación de un reactor de HDS de fracciones tipo diésel, las cuales contenían

benzotiofenos, dibenzotiofenos y 4,6-dimetildibenzotiofeno como compuestos azufrados fue desarrollado por Froment et al (1994) [42]. El modelo cinético desarrollado por estos autores se basó en contribuciones estructurales de los compuestos que tenían azufre, el enfoque estructural de este trabajo logró reducir el número de parámetros cinéticos de 1133 a solo 93. Es importante resaltar que aun con esta simplificación el modelo y la expresión cinética tienen un nivel de sofisticación muy alto y su implementación es muy compleja. Adicionalmente este artículo considero la HDS del benzotiofenos, dibenzotiofenos y dibenzotiofenos disustituidos. Adicionalmente estos autores desarrollan un modelo heterogéneo unidimensional con gradientes intrapartícula de un catalizador esférico.

La teoría de doble película aplicada a reactores de hidrotratamiento pilotos trickle-bed fue reportada en 1996 por Korsten y Hoffman [1]. El estudio se divide en dos partes, inicialmente construyeron una planta piloto y segundo realizaron una simulación de HDS para gasóleo de vacío. Los balances de masa del modelo están basados en la teoría de doble película. El artículo incluye correlaciones para calcular coeficientes de transferencia de masa, solubilidades del gas y propiedades fisicoquímicas de aceites y gases bajo condiciones de proceso. La expresión de la velocidad de reacción es descrita por una formulación del tipo de Langmuir-Hinshelwood. Los autores muestran una buena correlación entre los resultados de la simulación y los experimentos llevados en planta piloto en un alto rango de temperatura, presión, velocidad espacial y RCH. Este modelo ha sido usado extensamente por otros autores como punto de referencia de nuevos estudios.

Un modelo cinético simple de consumo de hidrógeno durante la hidrodeshulfuración de residuo de crudo, que incluye los efectos de las condiciones del reactor, tales como tipo, tamaño y tiempo de uso del catalizador fue presentado por Papayannakos y Georgiou [43]. La velocidad de reacción para el consumo de hidrogeno fue descrita usando una ecuación cinética de segundo orden, y los efectos de difusión intrapartícula fueron discutidos por la difusividad efectiva. En el

estudio se observaron fuertes limitaciones en la difusión, para catalizadores comerciales.

La determinación de parámetros cinéticos y difusividades efectivas en el hidrotratamiento de cargas pesadas de petróleo fue presentada en el trabajo de grado desarrollado en 1999 por Ramirez [44]. Aquí se presentan las ecuaciones matemáticas que permiten evaluar la conversión de los compuestos y los fenómenos que ocurren en la interfase e intrafase del catalizador, así como la activación del catalizador. Los resultados muestran que los catalizadores con mayor área superficial y menor diámetro de poro presentan una más alta conversión de azufre contrario a lo que presenta la conversión de metales.

Un modelo heterogéneo en contra corriente para la descripción de la HDS en un TBR; donde se tuvo en cuenta la disminución de la eficacia con respecto al tiempo, la dispersión axial y cinética de primer orden fue reportado por Matos y Guirardello [45]. Los resultados de este estudio muestran un comportamiento esperado, pero no fueron validados con datos de planta piloto. Este trabajo se concentra en los depósitos de metales en los catalizadores de HDS con lo cual demuestran que el factor de eficacia disminuye rápidamente con el tiempo. Para el caso de nuestro estudio la carga no tiene un alto contenido de metales y la disminución del factor de eficacia con respecto al tiempo se espera que sea mínima.

La HDS de destilados medios fue estudiada por Cotta, y otros [4] en el año 2000, ellos estudiaron esta reacción con un catalizador comercial. Este artículo se basó en un modelo pseudohomogéneo con cinética de ley de potencia; los parámetros cinéticos fueron encontrados mediante Runge-Kutta-Gill y el método de Marquardt ajustando valores de planta piloto. Adicionalmente el modelo no incluye la inhibición del H_2S en la reacción. Sorprendentemente estos autores obtienen que el modelo cinético de ley de potencia se ajusta mejor que el de tipo Langmuir-Hinshelwood. Por consiguiente este modelo no es adecuado para las simulaciones de las cargas utilizadas en este estudio y a las condiciones de proceso usadas en esta tesis.

Chen y Ring [5], presentaron un modelo dinámico bidimensional pseudohomogéneo, este tiene en cuenta la conducción de calor y el cambio de la temperatura, producto de la dinámica del flujo de hidrógeno.

En el 2002 un estudio acerca de la HDS de diésel en un TBR fue presentado por Chowdury y otros [6]. El estudio usa las correlaciones presentadas por Korsten y Hoffmann [1] para calcular los coeficientes de transferencia de masa, y propiedades fisicoquímicas de los fluidos. Este estudio incluye la vaporización parcial de la fase líquida. Sin embargo, los autores utilizaron Aspen-Plus para calcular la vaporización parcial de forma colateral. Los autores usaron un modelo heterogéneo basado en la teoría de doble película de Korsten y Hoffman [1] y utilizaron la cinética de Langmuir-Hinshelwood; pero en el denominador de la expresión cinética tuvieron en cuenta un solo sitio de adsorción. Los autores muestran una buena correlación en los resultados de la HDS y concluyen que la expresión de Langmuir-Hinshelwood representa de buena forma los datos experimentales de HDS.

Otros autores [32, 7] desarrollaron modelos pseudohomogéneos de reactores TBR para el hidrotratamiento de fracciones de crudo. Dimitrios [32] usa fracciones de petróleo livianas y tiene en cuenta la vaporización parcial del líquido. Por otro lado, Bellos [7] usa pseudocomponentes para clasificar diferentes compuestos en las fracciones de crudo y no tiene en cuenta la vaporización del líquido. Ambos asumen una expresión de ley de potencia para el término cinético.

Los modelos cinéticos de conversión general dentro de rangos cortos de temperatura, para el hidrotratamiento de bitumen en un TBR con catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fueron estudiados por Botchwey [46] en 2004. Todos los experimentos fueron realizados a varias temperaturas de reacción entre 340°C y 420°C , 8.8 Mpa de presión, LHSV de 1h^{-1} y una relación hidrogeno/hidrocarburo de $600\text{ scm}/\text{m}^3$. El hidrocarburo fue agrupado en cuatro grupos de acuerdo a los siguientes rangos de temperatura, (1) IBP- 300°C , (2) $300\text{-}400^\circ\text{C}$, (3) $400\text{-}500^\circ\text{C}$ y (4) $500\text{-}600^\circ\text{C}$. La distribución de los rangos de temperatura fue derivada de los datos de la

cromatografía de gases de la destilación simulada. El propósito de la cinética es incluir 4 lumps (1, 2, 3 y 4) y cinco parámetros cinéticos ($k_1, \dots, k_5$). En un rango bajo de temperatura de (340-370°C) las cuatro reacciones fueron despreciables. Para un rango medio (370-400°C) solo las reacciones (2,3 y 4) fueron insignificantes. Y el rango final de temperatura fue de 400-420°C.

Debido al fuerte efecto competitivo de adsorción del ácido sulfhídrico con respecto a los compuestos DBT, la velocidad de reacción de HDS puede disminuir aun a bajas presiones parciales de H_2S . En este contexto, Cheng y otros [8] presentan un estudio de un TBR en dos etapas, uno operado en co-corriente y otro en contra-corriente para la HDS y HDA con el fin de producir un diésel ultra limpio. Ellos solucionaron un modelo heterogéneo unidimensional para simular la distribución de los componentes involucrados en el proceso a lo largo de la longitud del reactor tanto en la fase líquida como en la gaseosa. Los autores aseguran que el modelo se ajusta muy bien a los datos experimentales con un error relativo menor al 1%.

La simulación de un TBR donde tuvieron en cuenta la HDS, HDN y HDA fue publicada en el 2004 por Ancheyta y Rodríguez [9]. El modelo se basó en los estudios presentados por Korsten y Hoffman [1] y se usaron las mismas correlaciones presentadas por estos autores [1] para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa y constantes de Henry. La expresión cinética utilizada por los autores para la HDS fue del tipo Langmuir-Hinshelwood teniendo en cuenta dos sitios activos de adsorción; para las cinéticas de HDN y HDA se usaron expresiones simplificadas de ley de potencia. Los autores incluyeron un balance de energía con el fin de hacer un escalamiento a nivel industrial. Los contaminantes calculados a escala industrial fueron menores que los de la simulación de planta piloto; ellos afirman que se debe a las diferentes velocidades utilizadas. Como punto negativo, estos autores no revelan en ningún momento como resuelven su sistema de ecuaciones y no hacen un análisis numérico de la precisión y estabilidad del método utilizado.

Otro modelo basado en la teoría de doble película para hidrotratar fracciones de diésel fue publicado por Bhaskar y otros [47] en el 2004. Ellos desarrollaron y simularon el comportamiento de un reactor piloto e industrial, el modelo además incorpora los fenómenos de transferencia de masa en las diferentes interfases. Se llevaron corridas en planta piloto y se recolectaron datos usando cargas reales para determinar los parámetros cinéticos y validar el modelo del reactor industrial bajo condiciones de operación. El modelo se basó en los estudios de Korsten y Hoffman [1]. Los resultados presentados por el modelo presentaron una buena correlación con los datos reales del reactor industrial. El perfil de temperatura fue generado a través de un balance de energía pseudohomogéneo y represento adecuadamente el gradiente de temperatura en el reactor.

Una extensión del estudio de Ancheyta y Rodríguez [9] fue realizada en el 2006 por Ancheyta y otros [48] para formular un modelo dinámico. Este modelo dinámico es capaz de simular el comportamiento isotérmico y no isotérmico. Sin embargo, en sus conclusiones los autores aseguran que el modelo no funciona a tiempos menores de 1000 segundos ya que el perfil de temperatura observado es diferente al de un reactor comercial; no obstante, a tiempos cercanos al estado estacionario el error tiende a ser mínimo.

En agosto de 2007 Jiménez presentó la tesis de doctorado titulada: Estudio, Modelamiento y Simulación de los Procesos Simultáneos de Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesnitrogenación (HDN) e Hidrodesaromatización (HDA) [49]. En este trabajo de investigación se desarrolló el modelamiento de un reactor trickle-bed, empleando como carga gasóleos de vacío. Se tuvo en cuenta las tres reacciones más importantes en el hidrotratamiento que son HDS, HDN, HDA, se determinaron los efectos inhibitorios de la reacción y se plantearon diferentes cinéticas para las reacciones. El modelo fue estructurado en un programa numérico bajo una interfase amigable que incluyo técnicas de diseño secuencial y programación cuadrática para

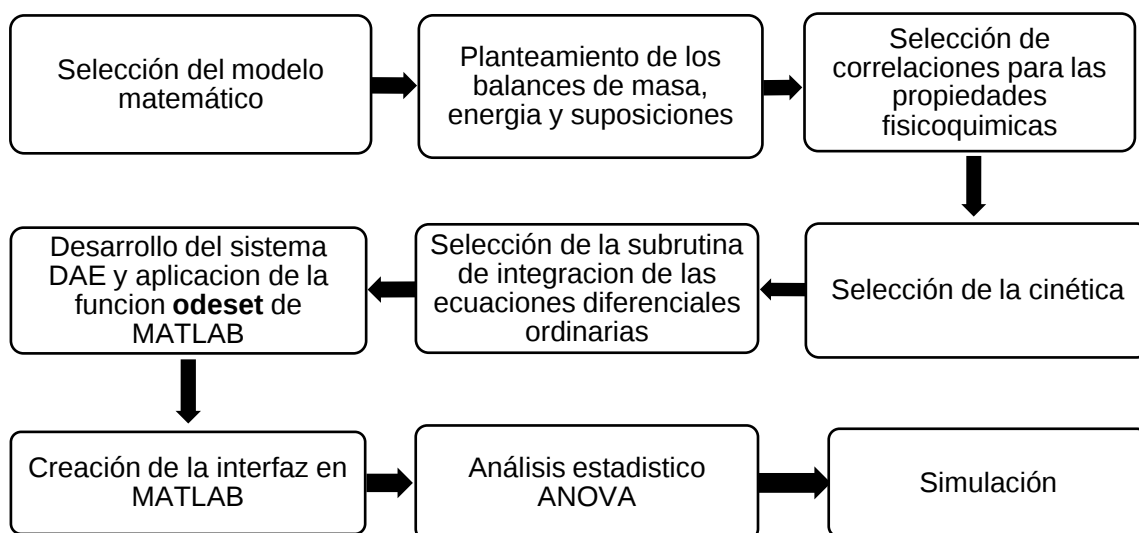
la simulación del reactor. Los resultados fueron validados con datos experimentales de planta piloto.

En resumen, la mayoría de los modelos estudiados en la literatura se han basado en la teoría de doble película presentada por Korsten y Hoffmann [1], con algunas ligeras modificaciones en las expresiones cinéticas y la inclusión de la vaporización parcial en sus balances de masa.

2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

El desarrollo de este trabajo se realizó en varias etapas organizadas secuencialmente como se muestra en la Figura 8.

Figura 8. *Etapas secuenciales realizadas durante el presente trabajo*



Fuente: Autor

En primera instancia, se realizó una selección del modelo matemático que rige al reactor trickle-bed de HDS; el modelo escogido fue el reactor heterogéneo unidimensional, tanto para el balance de masa como para el balance de energía. Luego de escoger el modelo matemático se seleccionaron las ecuaciones y correlaciones termodinámicas adecuadas que permitieran solucionar de forma correcta el modelo planteado. En el paso siguiente, se plantearon diferentes modelos cinéticos generalizados con el fin de escoger el que mejor se adecuara al reactor; la cinética escogida fue del tipo Langmuir-Hinshelwood y se ajustó por el método de la homotopía. Debido a la magnitud y complejidad del sistema de ecuaciones resultante, se consideró conveniente utilizar MATLAB como herramienta computacional, y el “solver ode15s” para la solución de las ecuaciones

diferenciales presentadas. El planteamiento de los balances de masa y energía dio como resultado un Sistema de Ecuaciones Diferenciales-Algebraicas (DAE), en consecuencia, se tuvo que utilizar la función “odeset” la cual permite solucionar los problemas (DAE). Ya que el modelo servirá de base para predicciones en la planta U-4700 de la GRB, se realizó el montaje del código en una interfaz gráfica de MATLAB. Con el fin de hacer una validación adecuada se realizó un análisis estadístico ANOVA con el fin de darle confiabilidad al modelo. Luego de la validación del modelo se realizaron simulaciones con el fin de encontrar las mejores condiciones de entrada para una carga de 70000 BPD.

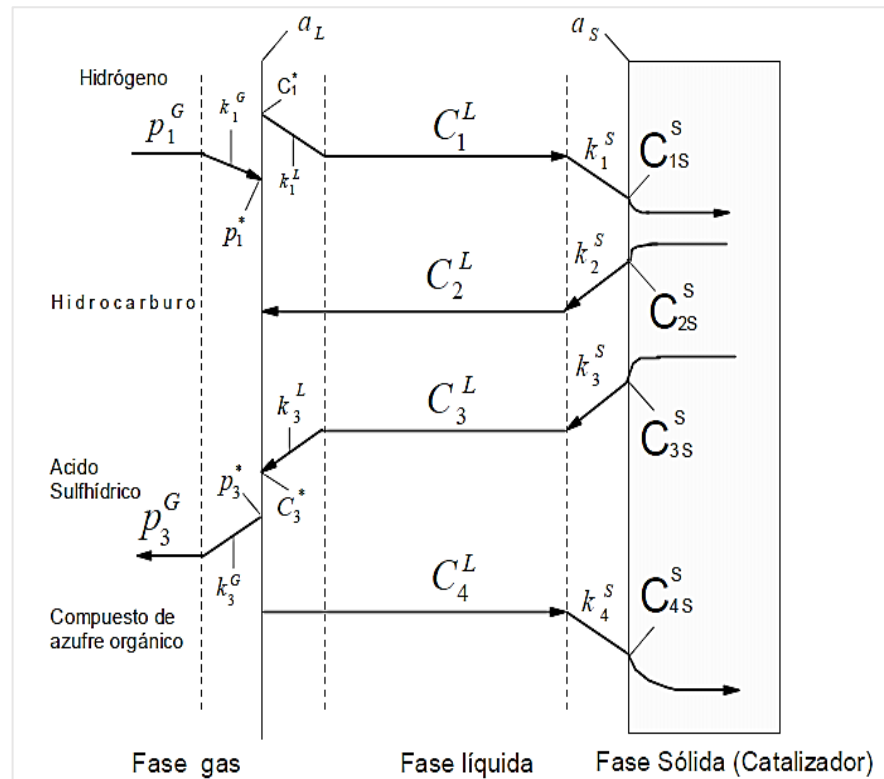
2.1 SELECCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

A partir de la clasificación de los reactores “trickle bed” y sus modelos matemáticos representativos mostrados en la literatura, se seleccionó el modelo más adecuado con características para simular la hidrodeshidrosulfuración (HDS) de diésel en reactores industriales “trickle bed”. Para el proceso de HDS, existen estudios desarrollados con alto nivel de detalle en referencia a la estructura de reacción debido a la complejidad de esta, involucrando una cantidad considerable de reacciones en serie y paralelo para obtener una adecuada distribución y característica de los productos a diferentes condiciones de operación.

El modelo seleccionado fue el estudiado por Korsten y Hoffman [1]. El cual se fundamenta en un reactor heterogéneo unidimensional de tres fases que se basa en la teoría de doble película (Figura 9). Esta teoría se basa en la idea de que, en la zona de contacto entre las dos fases, se forma una película de fluido o capa límite de materia [50]. El modelo además propone que la reacción se produce en la superficie catalítica. Este modelo incluye correlaciones para encontrar:

- Constantes de transferencia de masa en las interfases líquido-gas, líquido-sólido
- Coeficientes de solubilidad de gases
- Propiedades de los compuestos

Figura 9. Perfiles de concentración en la teoría de doble película



Fuente: [50].

2.2 PLANTEAMIENTO DE LOS BALANCES DE MASA, ENERGÍA Y SUPOSICIONES

2.2.1 Suposiciones para el desarrollo del modelo matemático del reactor catalítico heterogéneo. A continuación, se presentan las suposiciones básicas para el desarrollo del modelo matemático del reactor catalítico heterogéneo:

- No existen gradientes radiales de concentración: debido a que en reactores adiabáticos los efectos de convección y dispersión de masa y calor son en la dirección del flujo no se toman en cuenta los gradientes en la dirección radial,

esto implica que no se considere dentro de las ecuaciones del modelo matemático las derivadas con respecto al radio, las cuales pertenecen a los términos de difusión efectiva radial.

- Reactor flujo pistón (sin retro mezclado): a partir de estudios experimentales [51], se ha establecido que las desviaciones con respecto al flujo pistón para la fase gas no son de interés en la operación de trickle-bed, Levenspiel [52] concluyo también que la fase líquida puede asumirse como flujo pistón.
- Las velocidades del gas como del líquido no cambian apreciablemente a lo largo del reactor: esto implica que u_G y u_L son constantes en el modelo matemático, ya que no forman parte de las derivadas con respecto a la coordenada z .
- La transferencia de masa puede ser descrita por interrelaciones matemáticas lineales: esto significa que solo se requieren los datos operacionales y de diseño para calcular las constantes de transferencia de masa líquido-gas, líquido-sólido, coeficientes de solubilidad de gases y propiedades de los compuestos.
- La resistencia a la transferencia de masa en la película de gas se desprecia: esto se debe a que la fase gas es principalmente hidrógeno y las resistencias a la transferencia de masa del lado líquido son muy pequeñas con respecto a las que se presentan dentro del sólido.
- La densidad volumétrica del lecho no es función de z : es decir que la densidad volumétrica del catalizador es igual en todo el lecho y su distribución es homogénea.
- Las fases gas y líquido están en equilibrio en su interfase: esta suposición permite emplear la constante de Henry para calcular las concentraciones en el líquido del hidrógeno y el ácido sulfhídrico en equilibrio con la presión parcial respectiva en el seno de la fase gas.
- No se considera evaporización ni condensación en la carga ya que durante las corridas de la planta no se evidencio este fenómeno.

- Operación isobárica: la suposición se hace en base a los datos reportados por el diseñador de la planta y las bajas caídas de presión mostradas en la práctica.
- Operación adiabática.

2.2.2 Planteamiento de los balances de masa. Para los balances de masa se sigue la siguiente notación: H₂: 1; HC: 2; H₂S: 3; S: 4

- Balance de masa de los compuestos volátiles en la fase gas: Debido a que no hay reacción en la fase gas se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\text{H}_2 \quad \frac{u_g}{RT} \left(\frac{dP_1^G}{dz} \right) + k_1^L a_L \left(\frac{P_1^G}{H_1} - C_1^L \right) = 0 \quad (2.1)$$

$$\text{H}_2\text{S} \quad \frac{u_g}{RT} \left(\frac{dP_3^G}{dz} \right) + k_3^L a_L \left(\frac{P_3^G}{H_3} - C_3^L \right) = 0 \quad (2.2)$$

- Balance de masa de los compuestos volátiles en la fase líquida: Para los compuestos volátiles en la fase líquida se debe tener en cuenta la transferencia líquido-sólido:

$$\text{H}_2 \quad u_L \left(\frac{dC_1^L}{dz} \right) - k_1^L a_L \left(\frac{P_1^G}{H_1} - C_1^L \right) + k_1^S a_S (C_1^L - C_1^S) = 0 \quad (2.3)$$

$$\text{H}_2\text{S} \quad u_L \left(\frac{dC_3^L}{dz} \right) - k_3^L a_L \left(\frac{P_3^G}{H_3} - C_3^L \right) + k_3^S a_S (C_3^L - C_3^S) = 0 \quad (2.4)$$

- Balance de masa de los compuestos no volátiles en la fase líquida:

$$\text{Hidrocarburo} \quad u_L \left(\frac{dC_2^L}{dz} \right) + k_2^S a_S (C_2^L - C_2^S) = 0 \quad (2.5)$$

$$\text{Azufre orgánico} \quad u_L \left(\frac{dC_4^L}{dz} \right) + k_4^S a_S (C_4^L - C_4^S) = 0 \quad (2.6)$$

- Balance de masa de los compuestos en la superficie catalítica: Los compuestos en la interfase líquido- sólido son producidos o consumidos por la reacción química:

$$k_i^S a_s (C_i^L - C_i^S) = -v_i \rho_B \zeta \eta r_C, \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (2.7)$$

Debido a que la concentración de hidrocarburos no cambia significativamente por la hidrodesulfuración, el balance de masa para el combustible no se tiene en cuenta; el sistema de ecuaciones puede ser solucionado numéricamente usando las condiciones de frontera en $z = 0$

$$C_4^L(z = 0) = C_{40}^L, \quad p_1^G(z = 0) = p_{10}^G, \quad C_1^L(z = 0) = C_{10}^L, \quad C_1^L(z = 0) = C_{10}^L, \quad p_3^G(z = 0) = 0,$$

2.2.3 Balance de energía. Las unidades comerciales de HDS operan en condiciones no-isotérmicas adiabáticas, con reacciones altamente exotérmicas y un aumento constante de la temperatura a lo largo del lecho, convirtiéndose la temperatura en el parámetro más importante en la operación. Con el fin de predecir un comportamiento adecuado fue necesario incluir un balance de energía en el modelo propuesto por Korsten y Hoffman [1].

Para el planteamiento del balance de energía se asume que la reacción se da en el interior del sólido, y debido a la alta conductividad del catalizador se asume que la partícula catalítica es isotérmica y la temperatura se propaga desde la superficie del sólido hacia el seno del líquido [9]. El balance utilizado es el propuesto por Tarhan [3] donde la temperatura en la fase gas y líquida son las mismas:

$$\frac{dT}{dz} = \sum [(-\Delta H_{Ri}) \gamma_i] \frac{\varepsilon_L \rho_b}{u_L \rho_L c_{pL} + u_g \rho_G c_{pG}} \quad (2.8)$$

2.2.4 Modelamiento de la zona de enfriamiento. La configuración del reactor que se modela consta de corrientes de hidrógeno intermedias para controlar la temperatura y reducir la presión parcial del H_2S (Figura 2.3). La zona de quench fue modelada como un mezclador simple [26].

- Balance de masa global.

$$f + l_{salida} + g_{salida} = l_{entrada} + g_{entrada} \quad (2.9)$$

- Balance de masa gas.

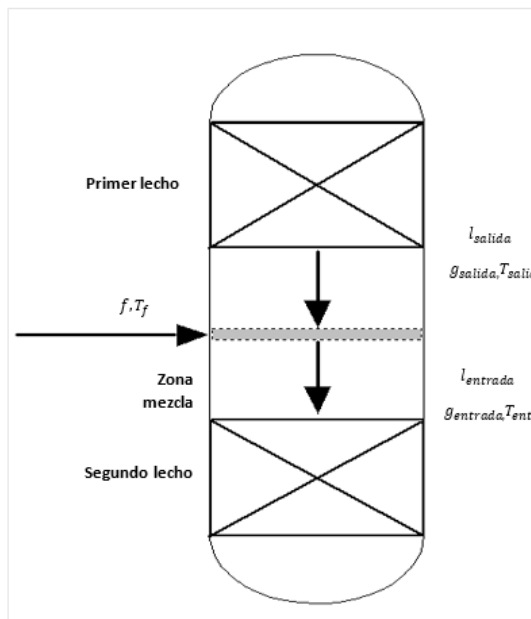
$$fv + g_{salida} = g_{entrada} \quad (2.10)$$

- Balance de masa líquido.

$$f(1 - v) + l_{salida} = l_{entrada} \quad (2.11)$$

Donde v es la fracción vaporizada la cual se tomó como 1.

Figura 10. Representación de la zona de restitución



Fuente: Autor

- Balance de energía.

$$\int_{T_{salida}}^{T_{entrada}} l_{salida} C_p^L dT + \int_{T_{salida}}^{T_{entrada}} g_{salida} C_p^G dT + \int_{T_f}^{T_{entrada}} f C_p^f dT = 0 \quad (2.12)$$

El balance de energía para la zona de enfriamiento del reactor se asemeja a un mezclador, siendo l_{salida} la de carga de aceite y g_{salida} el gas de hidrogeno y $C_p^f dT$ la entalpia de las corrientes.

C_p^L y C_p^G son obtenidos de los datasheet suministrados por la empresa.

2.3 SELECCIÓN DE CORRELACIONES PARA EL CÁLCULO DE PROPIEDADES Y PARÁMETROS

2.3.1 Propiedades Termodinámicas. Asumiendo que el azufre orgánico posee el mismo peso molecular de la muestra de diésel la concentración de azufre puede calcularse de la siguiente manera:

$$C_4^L = \frac{\rho_L W_4}{PM_L} \quad (2.13)$$

La densidad del diésel se estimó con la correlación Standing-Katz presentada por (Ahmed) [53].

$$\rho_L(P, T) = \rho_0 + \Delta\rho_P - \Delta\rho_T \quad (2.14)$$

Donde ρ_0 representa la densidad a condiciones estándar (15.6°C; 1.0133 bar) en unidades de lb/pt^3 :

$$\begin{aligned} \Delta\rho_P = & [0.167 + 16.181 \times 10^{-0.0425\rho_0}] * \frac{P}{1000} \\ & - 0.01[0.299 + 263 \times 10^{-0.0603\rho_0}] * \left[\frac{P}{1000} \right]^2 \end{aligned} \quad (2.15)$$

Donde P es la presión total en psia. Debido a la dependencia de la densidad con la temperatura se requiere una corrección con respecto a esta:

$$\Delta\rho_T = [0.0133 + 152.4(\rho_0 + \Delta\rho_P)^{-2.45}] * (T - 520) - 8.1 \times 10^{-6} - 0.622 \times 10^{-(\rho_0 + \Delta\rho_P)} (T - 520)^2 \quad (2.16)$$

Donde T está en Rankine.

Las ecuaciones diferenciales del balance de masa en la fase gas y líquida están basadas en que el equilibrio entre fases puede ser descrito por la constante de Henry, la cual puede ser obtenida a través de los coeficientes de solubilidad λ_i :

$$H_i = \frac{v_N}{\lambda_i \rho_L} \quad (2.17)$$

Donde v_N es el volumen molar del gas y ρ_L la densidad del líquido a condiciones de operación. El estudio de Korsten y Hoffman [1] proporciona correlaciones de coeficientes de solubilidad para el H_2 y H_2S , Donde T esta en $^{\circ}C$ y ρ_{20} en g/cm^3 .

$$\lambda_{H_2} = a_0 + a_1 T + a_2 \frac{T}{\rho_{20}} + a_3 T^2 + a_4 \frac{1}{\rho_{20}^2} \quad (2.18)$$

$$\lambda_{H_2} = a_0 + a_1 T + a_2 \frac{T}{\rho_{20}} + a_3 T^2 + a_4 \frac{1}{\rho_{20}^2} \quad (2.19)$$

Donde las constantes están definidas de la siguiente manera:

$$\begin{array}{lll} a_0 = -0.559729 & a_1 = -0.42947 \times 10^{-3} & a_2 = 3.07539 \times 10^{-3} \\ a_3 = 1.9459310^{-6} & a_4 = 0.835783 & \end{array}$$

2.3.2 Coeficientes de Transferencia de Masa. Los coeficientes de transferencia de masa gas-líquido presentados por Goto y Smith [54] están en función del flujo másico superficial del líquido (G_L) :

$$\frac{k_i^L a_L}{D_i^L} = \alpha_1 \left(\frac{G_L}{\mu_L} \right)^{\alpha_2} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

Los coeficientes α_1, α_2 son función del diámetro de partícula Goto y Smith [54].

El cambio de la viscosidad por el efecto de la temperatura puede ser descrito por la ecuación de Vogel presentada en los estudios de Reid y Cols [55]:

$$\mu = 3.14 \times 10^{10} * (T - 460)^{-3.444} * [\log_{10}(API)]^a \quad (2.21)$$

$$a = 10.313 * \log_{10}(T - 460) - 36.447 \quad (2.22)$$

Donde T esta en °Rankine y la viscosidad en mPa·s.

Ya que la ecuación 2.20 es función de la difusividad es necesario calcularse, la correlación utilizada es la de Tyn-Calus presentada por Reid y Cols [55]:

$$D_i^L = 8.93 \times 10^{-8} * \frac{v_L^{0.267}}{v_i^{0.433}} * \frac{T}{\mu_L} \quad (2.23)$$

Donde μ_L y T están en *m.Pas* y Kelvin respectivamente, la difusividad esta dada en *cm/s*.

El volumen molar del soluto v_i , o del solvente líquido v_L se calcula por la correlación reportada por Perry y Green [36]:

$$v = 0.285 * v_c^{1.048} \quad (2.24)$$

Donde v_c es el volumen específico crítico en *ft³/lb* y el volumen molar esta dado en *cm³/mol*.

El volumen específico crítico v_c de los compuestos gaseosos H_2 y H_2S se encuentran en tablas reportadas por Reid y Cols [55], para los líquidos se pueden obtener por la correlación de Riazi-Daubert, presentada por Ahmed [33]:

$$v_c = (7.5214 \times 10^{-3} * T_{MeABP}^{0.2896} * \rho_0^{-0.766}) * PM \quad (2.25)$$

La temperatura media de ebullición T_{MeABP} está en °Rankine. Debido a la composición compleja del diésel es necesario suponer que el azufre tiene la misma densidad, punto de ebullición promedio, peso molecular y volumen molar del hidrocarburo $v_4 = v_L$.

La transferencia de masa en la interfase líquido-sólido se calculó por medio de la ecuación de Krevelen-Krekels presentada por Froment y Bischoff [51]:

$$\frac{k_i^S}{D_i^L a_s} = 1.8 \left(\frac{G_L}{\mu_L a_s} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L} \right)^{1/3} \quad (2.26)$$

Donde a_s es el área superficial específica de la interfase líquido-sólido por unidad de volumen del reactor.

$$a_s = \frac{6}{d_p} (1 - \varepsilon) \quad (2.27)$$

Donde d_p es el diámetro de partícula equivalente (diámetro de una esfera con el mismo volumen del sólido catalítico) y ε es la fracción vacía del lecho que ha sido relacionada con la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = 0.38 + 0.073 \left[1 + \frac{\left(\frac{d_t}{d_p} - 2 \right)^2}{\left(\frac{d_t}{d_p} \right)^2} \right] \quad (2.28)$$

Las variables termodinámicas como los calores de reacción, calores específicos del gas y del líquido fueron tomadas de los datasheets de los reactores y publicaciones de Ancheyta [9] y Muralli [56]

La secuencia de cálculo del modelo se presenta en la Figura 11, esta se divide en tres partes la primera parte se enfoca en realizar los cálculos de las propiedades termodinámicas como densidad del aceite y coeficiente de Henry para los compuestos volátiles. En la segunda parte se obtienen los coeficientes de transferencia de masa y las difusividades de los compuestos en la fase líquida, por último, se calculan las ecuaciones correspondientes a los balances de masa en cada una de las fases.

Fuente: Autor



2.4 SELECCIÓN DE LA CINÉTICA

De acuerdo a las cinéticas presentadas en la revisión bibliográfica y siguiendo el estudio Korsten y Hoffman [1], se seleccionó un modelo cinético de tipo Langmuir-Hinshelwood:

$$r_{HDS} = k_{app} \frac{(C_s^s)^{m1} (C_{H_2}^s)^{m2}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^s)^2} \quad (2.29)$$

Donde el exponente 2 en el denominador representa el número de sitios de adsorción del H_2S , $m1$ y $m2$ representan el orden de la reacción con respecto al azufre y el hidrógeno. Investigadores han estudiado ampliamente la cinética Langmuir-Hinshelwood y han encontrado que los valores de $m1$ y $m2$ se encuentran dentro de un intervalo cercano a 1 y 0.5 respectivamente. En el anexo A se presenta la forma como se seleccionaron los valores de m_1 y m_2 del presente trabajo.

Para los cálculos del modelo matemático se asume el factor de efectividad η igual a 1 debido a las altas velocidades del líquido en el reactor [1], la relación catalizador/inertes ζ también se toma como 1, ya que los lechos industriales no poseen mezcla catalizador-inertes.

Debido al cambio de temperatura a lo largo del reactor los parámetros cinéticos utilizados para calcular la velocidad de reacción como lo son k_{app} y K_{H_2S} deben ser relacionados para plasmar esta dependencia. Para la constante de equilibrio de adsorción del H_2S en la superficie catalítica (K_{H_2S}) se implementa la ecuación de van' Hoff y para la constante de reacción aparente k_{app} la ecuación de Arrhenius. Las expresiones tomadas fueron la de los estudios realizados por Muralli [56] y Ancheyta [9].

$$K_{H_2S} = 41700 \exp\left(-\frac{2761}{RT}\right) \quad (2.30)$$

$$k_{app} = 4.266 \times 10^9 \exp\left(-\frac{131993}{RT}\right) \quad (2.31)$$

2.5 SELECCIÓN DE LA SUBROUTINA DE INTEGRACIÓN DE LAS ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS

Como se mencionó previamente en la introducción, una característica del sistema DAE es que presenta un problema “stiff” asociado a él; este problema aparece cuando algunas variables que se desean conocer cambian lentamente mientras que las otras variables del sistema lo hacen rápidamente. En algunos casos las variables de cambio rápido son pasajeras, es decir, desaparecen rápidamente para que después las variables de cambio lento dominen el proceso. Esto hace que se generen eigenvalores negativos en la matriz solución jacobiana, por lo que es necesario que el método numérico que resuelva eficientemente el problema “stiff” tenga pasos más pequeños y realice más iteraciones en cada uno de ellos. En este caso, las concentraciones de azufre en el líquido y en el sólido fueron las que cambiaron rápidamente.

Fue seleccionado el solver ode15s porque fue diseñado para resolver sistemas DAE y problemas stiff con las siguientes particularidades: usa fórmulas de diferenciación numérica conocidas como multipaso “Gear” y es tipo corrector-predictor [2], el cual combina un método explícito con un implícito, donde el primero predice una aproximación de la solución y el segundo la corrige.

2.6 DESARROLLO DEL SISTEMA DAE Y APLICACIÓN DE LA FUNCIÓN ODESET DE MATLAB

Los sistemas DAE son llamados sistemas descriptores o implícitos. Pueden solucionarse a través de métodos para resolver sistemas diferenciales ordinarios,

pero en algunos casos los DAE tienen propiedades que hacen a los métodos fracasar es por esto que se deben modificar. Para el desarrollo del código DAE se siguieron los pasos mostrados en la Tabla 5.

Para cambiar la configuración de la integración de ODE a DAE se utilizó la herramienta options donde se implementó la función odeset.

Definición de la función odeset:

$$\text{odeset('Mass', M, 'MassSingular', 'yes', MStateDependence, 'none')} \quad (2.32)$$

Tabla 4. Estructura del ode15s utilizado.

$[z, y] = \text{ode15s}(@\text{HDS_REACTOR}, \text{zspan}, y_0, \text{options})$	
odefun	Enlace de la función donde se encuentra el DAE
zspan	Vector que especifica el intervalo de integración
y_0	Vector donde se incluyen las condiciones de frontera, tiene en cuenta las presiones parciales, concentraciones en líquido y solido de los compuestos
Options	Estructura que modifica el ode

Fuente: Autor

El problema DAE consistió en un conjunto de ecuaciones algebraicas y diferenciales que se resolvieron simultáneamente; en la Figura 12 se muestra el sistema DAE propuesto en el trabajo.

El planteamiento matemático se abordó de la siguiente forma:

Teniendo la matriz singular $\mathbf{M}$ entonces un DAE se expresa de la siguiente forma:

$$\mathbf{M}\dot{\mathbf{x}} = \begin{bmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{\mathbf{y}} \\ \dot{\mathbf{z}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{F}(\mathbf{y}, \mathbf{z}) \\ \mathbf{G}(\mathbf{y}, \mathbf{z}) \end{bmatrix} = \mathbf{f}(\mathbf{x}) \quad (2.9)$$

Figura 12. Sistema DAE presentado en el trabajo.

$$f(x) = \begin{bmatrix} \frac{u_g}{RT} \left(\frac{dP_{H_2}^G}{dz} \right) + k_{H_2}^L a_L \left(\frac{P_{H_2}^G}{H_{H_2}} - C_{H_2}^L \right) = 0 \\ \frac{u_g}{RT} \left(\frac{dP_{H_2S}^G}{dz} \right) + k_{H_2S}^L a_L \left(\frac{P_{H_2S}^G}{H_{H_2S}} - C_{H_2S}^L \right) = 0 \\ u_L \left(\frac{dC_{H_2}^L}{dz} \right) - k_{H_2}^L a_L \left(\frac{P_{H_2}^G}{H_{H_2}} - C_{H_2}^L \right) + k_{H_2}^S a_S (C_{H_2}^L - C_{H_2}^S) = 0 \\ u_L \left(\frac{dC_{H_2S}^L}{dz} \right) - k_{H_2S}^L a_L \left(\frac{P_{H_2S}^G}{H_{H_2S}} - C_{H_2S}^L \right) + k_{H_2S}^S a_S (C_{H_2S}^L - C_{H_2S}^S) = 0 \\ u_L \left(\frac{dC_S^L}{dz} \right) + k_S^S a_S (C_S^L - C_S^S) = 0 \\ \frac{dT}{dz} = [(-\Delta H_R) r_C] \frac{\varepsilon_L \rho_b}{u_L \rho_L c_{pL} + u_g \rho_G c_{pG}} \\ k_{H_2}^S a_S (C_{H_2}^L - C_{H_2}^S) = -v_{H_2} \rho_B \zeta \eta r_C \\ k_{H_2S}^S a_S (C_{H_2S}^L - C_{H_2S}^S) = -v_{H_2S} \rho_B \zeta \eta r_C \\ k_S^S a_S (C_S^L - C_S^S) = -v_S \rho_B \zeta \eta r_C \end{bmatrix}$$

Fuente: Autor

- Definición de la Matriz másica M (9x9).

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{O}_1 \\ \mathbf{O}_2 & \mathbf{B} \end{bmatrix}$$

Donde la matriz $\mathbf{I}$ (6x6) es una matriz idéntica que hace referencia a las ecuaciones diferenciales presentadas en el balance de masa en la fase gas, líquida y el balance de energía .

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{1} \end{bmatrix}$$

Las matrices $\mathbf{O}_1$ (6x3) y $\mathbf{O}_2$ (3x6) son matrices nulas y la matriz $\mathbf{B}$ (3x3) corresponde a una matriz nula donde la diagonal de ceros hace referencia a las ecuaciones algebraicas presentadas en el balance de la superficie catalítica.

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{0} \end{bmatrix}$$

A partir de estas matrices el ode15s diferencia que ecuaciones son diferenciales y cuales son algebraicas.

- Evaluar y enlazar la matriz másica M con la aplicación “Mass”.
- Definición de la singularidad de la matriz, esto se hace con “MassSingular”, debido a que los sistemas DAE presentan singularidad en su matriz solución se digitó “yes” en la función “odeset”.
- Como la matriz M no es función de las variables a calcular “MStateDependence” se selecciona como “none”.

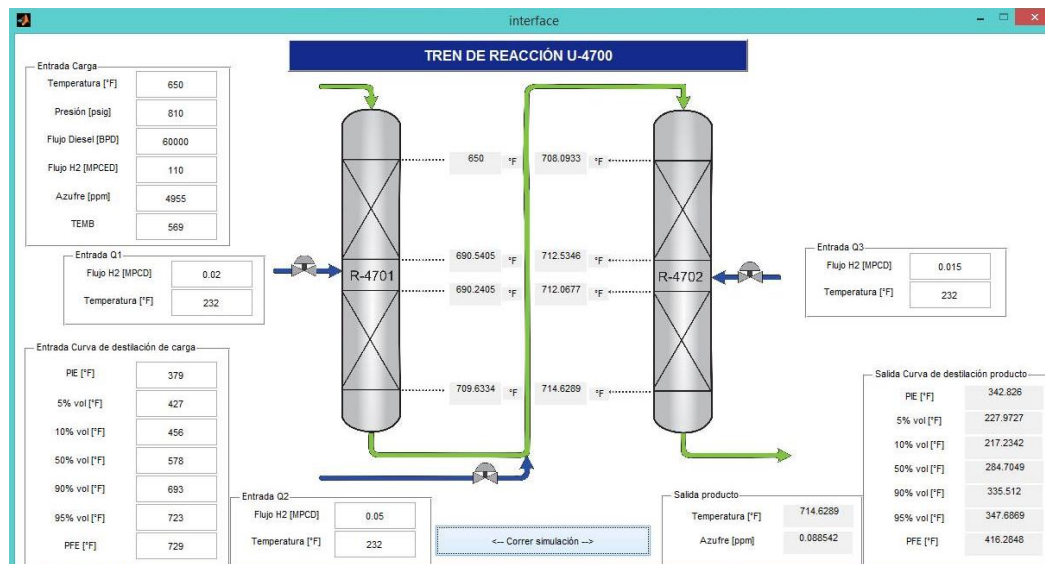
2.7 CREACIÓN DE LA INTERFAZ EN MATLAB

La creación de la interfaz visual Figura 13 fue creada con el fin de obtener un entorno más ameno con cualquier operador que se encuentre en ese momento de tablerista.

Se utilizó GUIDE una herramienta de programación grafica disponible en MATLAB, que puede ejecutar programas que necesitan una extensa entrada de datos manuales. La interfaz incluye:

- Tabla de entrada de datos de operación y característica de la carga
- Entradas para las condiciones de los quench
- Entrada para los datos de las curvas de destilación
- Temperatura y azufre calculados a la salida de los reactores
- Curva de destilación del diésel hidrodeshulfurado

Figura 13. Interfaz gráfica Matlab



Fuente: Autor

2.8 ANÁLISIS ESTADISTICO ANOVA

Se realizó un análisis de varianza con un factor (ANOVA), donde se compararon los datos de planta para las temperaturas de salida de los reactores R-4701 y R-4702 y la concentración del azufre a la salida del reactor R-4702 versus las calculadas por la simulación.

Los datos reportados por la simulación y la planta fueron exportados a una hoja de Excel donde se crearon columnas para los datos de las temperaturas de salida de los reactores R-4701 y R-4702 y la concentración del azufre a la salida del reactor R-4702 de la planta y los datos de estas variables obtenidos de la simulación. Se utilizó la herramienta “análisis de datos” de Excel para realizar un análisis de varianza de un factor (ANOVA).

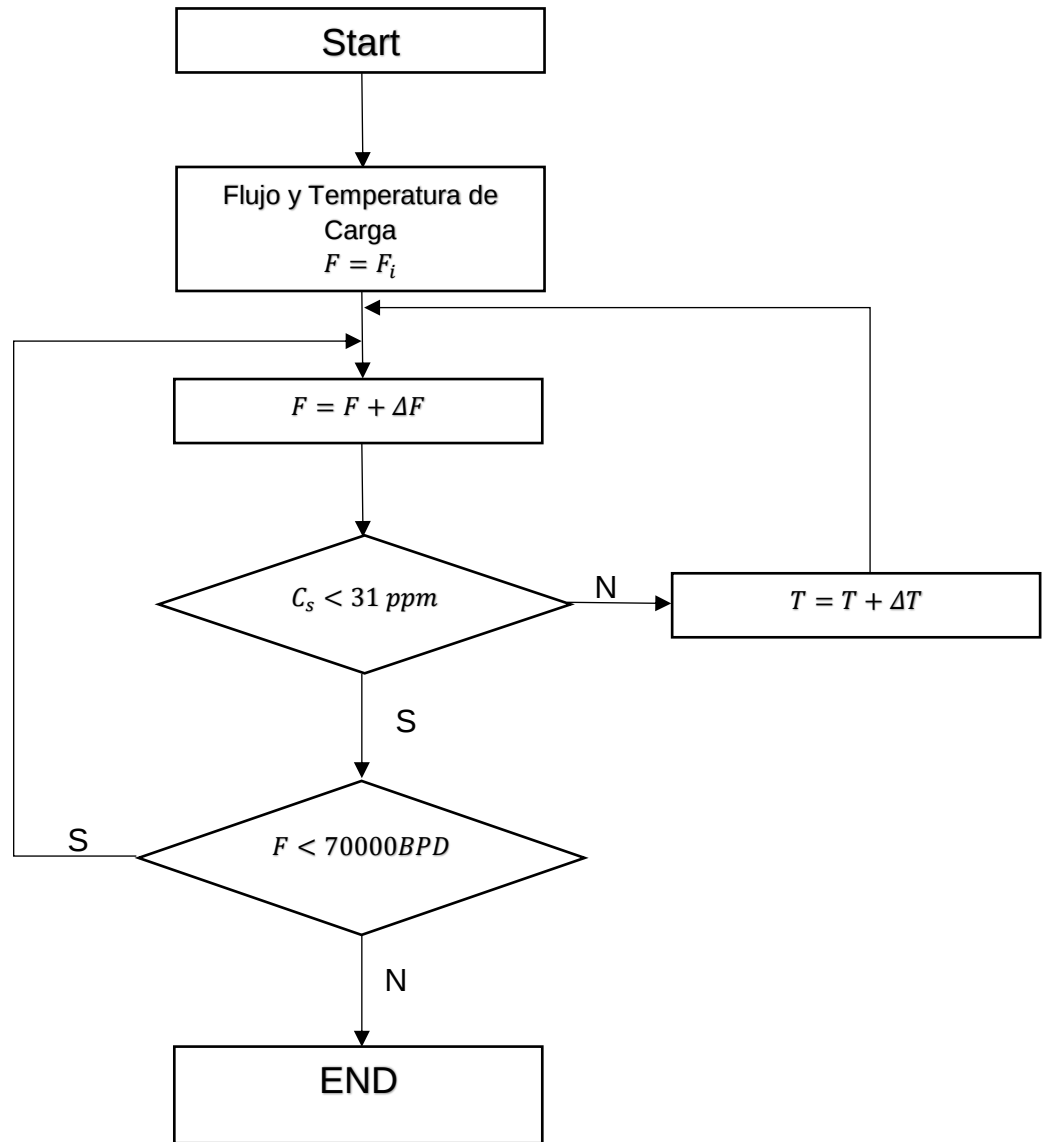
Para cada conjunto de datos de las variables anteriormente mencionada se plateo una hipótesis nula y una hipótesis alterna. En la hipótesis nula se planteó que las

variables calculadas versus la variable de planta eran estadísticamente parecidas con un intervalo de confianza con un 95%. Por el contrario. para la hipótesis alterna se planteó que la variable calculada versus la de planta eran diferentes estadísticamente con el mismo intervalo de confiabilidad.

2.9 SIMULACIÓN

Luego de realizar la validación del modelo, se llevaron a cabo simulaciones para observar el comportamiento de los reactores de la U4700 ante un aumento de la carga. Debido a los objetivos planteados por la GRB, se sugirió incrementar la producción de diésel hidrodesulfurado de 60000 BPD a 70000 BPD. Por lo tanto, las simulaciones llevadas a cabo se realizaron aumentando la carga de 60000 BPD a 70000 BPD con un delta de carga de 500 BPD; se inició con una temperatura de entrada de 644 °F en el R-4701 y a medida que se incrementaba la carga se calculaba la cantidad de azufre a la salida del R-4702, con el fin de observar que las condiciones de carga y temperatura de entrada del R-4701 cumplieran con la exigencia de 31 ppm de azufre en el diésel como producto. Cuando el contenido de azufre calculado se encontraba fuera de especificación (> 31 ppm) producto del aumento de la carga, se contrarrestaba este fenómeno con un aumento en la temperatura de entrada al reactor. Después de este incremento de temperatura en la entrada del R-4701 se continuaba con el incremento en la carga y el proceso se repitió hasta alcanzar los 70000 BPD. En resumen, la simulación se empezó con 60000 BPD y a una temperatura de 644 °F en la entrada del R-4701 y se terminó a una carga de 70000 BPD y con una temperatura de entrada de 650 °F en el R-4701. En la sección 3.3 se presentan los resultados de la simulación. En la Figura 2.7 se muestra el diagrama de flujo para el procedimiento descrito en esta sección, el programa inicia ingresando el flujo y temperatura de entrada al reactor este programa mostrara a la salida la temperatura a la cual se deberá operar para cumplir los estándares para un flujo específico.

Figura 14. Diagrama de Flujo de la simulación



Fuente: Autor

3. RESULTADOS

3.1 VALIDACIÓN

Para la validación del modelo matemático desarrollado en este trabajo, se simuló el programa usando la interface de MATLAB y a las condiciones previamente definidas en la unidad industrial U4700. El programa generó valores de temperaturas a las salidas de los reactores y contenido de azufre a la salida de los mismos. Los valores reportados en la simulación fueron comparados con los de la unidad U4700 y se analizaron estadísticamente para establecer la validez del modelo desarrollado.

3.1.1 Datos utilizados en la validación. Para la validación se tomaron datos de 47 corridas realizadas en la unidad U4700. Las simulaciones se hicieron para las mismas condiciones del proceso; los datos utilizados para la simulación se muestran en la Tabla 6 y en la sección 1.7 y son los siguientes:

- Carga de diésel medidos en barriles por día (BPD)
- Flujo de hidrógeno medidos en millones de pies cúbicos estándar día (MPCED)
- Temperatura a la entrada del reactor R-4701 medida en °F.
- Presión a la entrada del reactor R-4701 medida en psig.
- Contenido de azufre a la entrada del R-4701 medido en ppm.

Tabla 5. Datos tomados de la U4700 para la simulación y validación.

Carga de Diésel (BPD)	Flujo de Hidrógeno (MPCED)	Temperatura Entrada R-4701 (°F)	Presión Entrada R-4701 (PSIG)	Azufre Entrada R-4702 (ppm)
--------------------------	----------------------------------	---------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------

Fuente: Autor

En la Tabla 6 se presentan los datos de entrada utilizados para las corridas realizadas en la unidad U4700. Los datos fueron tomados a partir de los medidores

ubicados en la U4700; los datos seleccionados se tomaron de un conjunto amplio de datos que posee la planta; en los cuales las temperaturas, presiones y flujos se monitorean instantáneamente. Por el contrario, los datos de la concentración de azufre son obtenidos cada dos días debido a la dificultad que presenta el análisis de laboratorio. El intervalo de tiempo seleccionado fue desde el mes de enero de 2014 hasta diciembre de 2015; este intervalo se escogió debido que el catalizador se encuentra al final de su vida útil y las condiciones de proceso presentan la menor variabilidad.

Tabla 6. Datos de las variables de entrada.

	Carga de Diésel (BPD)	Flujo de Hidrógeno (MPCED)	Temperatura Entrada R-4701 (°F)	Presión Entrada R-4701	Azufre Entrada (ppm)
1	52.883	100	629	821	4.327
2	55.529	101	630	823	3.991
3	56.418	100	635	825	4.947
4	48.471	97	635	816	4.930
5	42.246	100	633	804	5.007
6	50.276	108	633	820	4.699
7	52.268	94	636	821	4.770
8	44.599	111	633	819	3.894
9	45.292	104	633	815	4.583
10	45.201	106	632	815	4.502
11	46.912	90	633	810	4.637
12	47.234	95	633	813	4.890
13	48.217	96	633	816	4.436
14	42.672	105	633	811	4.454
15	40.489	99	631	808	4.140
16	40.998	110	630	816	4.200
17	53.354	110	635	827	4.572
18	56.264	106	634	828	4.487
19	56.315	106	638	831	4.576
20	50.281	113	636	827	5.067

21	45.408	114	630	825	4.583
22	49.987	105	631	818	4.594

Tabla 6. Datos de las variables de entrada.(Continuación)

	Carga de Diésel (BPD)	Flujo de Hidrógeno (MBGPD)	Temperatura Entrada R-4701 (°F)	Presión Entrada R-4701	Azufre Entrada (ppm)
23	54.283	104	634	825	4.668
24	48.259	108	628	819	5.259
25	43.459	106	629	812	4.795
26	43.702	113	628	819	5.011
27	54.364	103	636	832	4.670
28	56.506	107	634	839	4.660
29	48.808	107	629	824	4.853
30	52.212	102	630	827	5.454
31	56.444	116	634	843	4.675
32	54.459	126	632	837	5.083
33	48.283	129	628	826	5.037
34	54.021	128	632	832	4.492
35	45.275	115	627	813	5.107
36	55.404	113	630	832	4.801
37	56.170	118	629	832	4.292
38	45.349	124	626	820	3.876
39	46.996	112	618	818	4.212
40	46.996	117	619	821	4.620
41	59.869	118	637	826	4.484
42	60.065	118	646	843	4.681
43	50.412	104	636	821	5.260
44	55.412	112	635	829	4.865
45	59.856	106	639	834	4.720
48	60.049	118	639	840	4.955
47	59.883	114	637	834	4.261

Fuente: Historial de la Planta

El programa se ejecutó para cada uno de los datos presentados en las filas de la Tabla 6.

En la Tabla 7 se presentan los datos de planta para las temperaturas de salida del reactor R-4701 y R-4702, así mismo en esta tabla se muestra la concentración del azufre a la salida del reactor R-4702. Es importante recalcar que los datos de la Tabla 7 corresponden al mismo periodo e instante de tiempo utilizado en la Tabla 6 (enero de 2014 hasta diciembre de 2015).

Tabla 7. Datos de planta de la U4700 a la salida de los reactores R-4701 y R-4702.

DATOS DE PLANTA U4700			
	Temperatura a la salida del R-4701 (°F)	Temperatura a la salida del R-4702 (°F)	Concentración de azufre a la salida del R-4702 (ppm)
1	653	654	28
2	658	659	44
3	662	665	29
4	655	654	25
5	659	656	16
6	658	658	25
7	654	658	35
8	655	659	27
9	652	657	25
10	651	655	26
11	646	651	32
12	649	653	33
13	649	652	30
14	645	649	28
15	644	646	28
16	648	647	29
17	662	664	25
18	667	664	23
19	667	666	24
20	668	665	24

21	656	658	30
22	662	662	19
23	663	664	32
24	657	660	29

Tabla 7. Datos de planta de la U4700 a la salida de los reactores R-4701 y R-4702 (Continuación)

	DATOS DE PLANTA U4700		
	Temperatura a la salida del R-4701 (°F)	Temperatura a la salida del R-4702 (°F)	Concentración de azufre a la salida del R-4702 (ppm)
25	667	657	10
26	650	656	19
27	669	668	27
28	669	667	27
29	668	659	27
30	666	660	27
31	669	673	17
32	668	672	27
33	661	665	27
34	665	671	31
35	661	670	30
36	664	670	31
37	662	669	27
38	658	665	23
39	652	660	28
40	653	662	28
41	669	674	28
42	682	685	32
43	671	665	22
44	671	673	28
45	676	676	19
46	672	680	18
47	673	681	20

Fuente: Historial de la Planta

3.1.2 Datos obtenidos de la simulación. En la Tabla 8 se muestran los datos de la temperatura de salida del R-4701, de la temperatura de salida del reactor R-4702 y de la concentración de azufre a la salida del R-4702 obtenidos a partir de las corridas del programa realizado en este trabajo.

Tabla 8. Datos obtenidos de la simulación del programa.

DATOS OBTENIDO DE LA SIMULACIÓN						
	Temperatura a la salida del R-4701 (°F)	Error Temperatura salida del R-4701 (°F)	Temperatura a la salida del R-4702 (°F)	Error Temperatura salida del R-4702 (°F)	Concentración de azufre a la salida del R-4702 (ppm)	Error Concentración de azufre a la salida del R-4702 (ppm)
1	656	0,37	652	0,37	29	4,57
2	654	0,67	650	1,36	44	0,23
3	666	0,55	663	0,29	30	3,03
4	660	0,89	660	1,01	28	13,06
5	662	0,45	656	0,07	14	11,3
6	665	1,03	663	0,8	27	7,33
7	656	0,25	658	0,01	34	1,73
8	659	0,6	658	0,18	30	11,05
9	654	0,32	660	0,51	24	2,83
10	653	0,29	658	0,39	28	5,95
11	651	0,73	656	0,73	31	3,75
12	652	0,56	657	0,51	32	3,03
13	650	0,16	653	0,09	29	3,33
14	649	0,63	655	0,94	30	6,59
15	647	0,43	659	2,07	31	10,33
16	650	0,28	650	0,4	30	4,58
17	663	0,11	664	0,06	24	3,31
18	666	0,16	667	0,44	22	3,28
19	665	0,26	665	0,22	23	4,39
20	665	0,33	665	0,02	22	9,09
21	655	0,12	658	0,02	28	5,18
22	661	0,14	662	0,03	21	6,26
23	661	0,33	663	0,21	34	4,82

24	658	0,15	661	0,08	29	1,37
----	-----	------	-----	------	----	------

Tabla 8. Datos obtenidos de la simulación del programa. (Continuación)

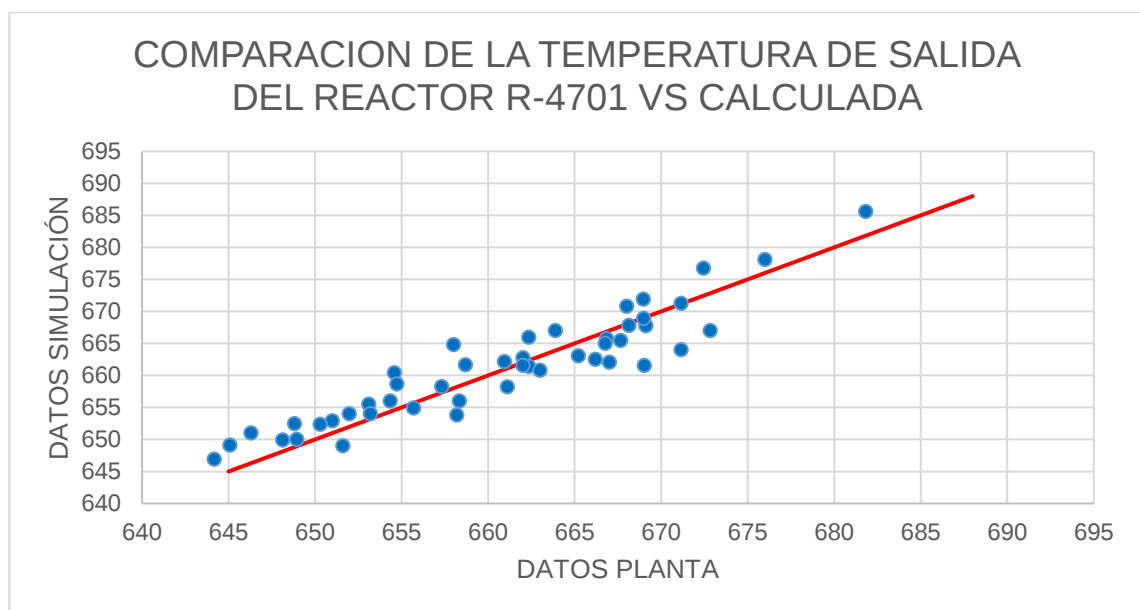
DATOS OBTENIDO DE LA SIMULACIÓN						
	Temperatura a la salida del R-4701 (°F)	Error Temperatura salida del R-4701 (°F)	Temperatura a la salida del R-4702 (°F)	Error Temperatura salida del R-4702 (°F)	Concentración de azufre a la salida del R-4702 (ppm)	Error Concentración de azufre a la salida del R-4702 (ppm)
25	662	0,74	659	0,26	8	15,51
26	652	0,32	652	0,66	29	53,99
27	662	1,11	671	0,43	27	1,7
28	672	0,44	668	0,04	27	0,19
29	671	0,42	660	0,16	24	9,77
30	662	0,56	666	0,96	29	9,02
31	668	0,2	675	0,26	16	8,56
32	668	0,05	673	0,16	26	2,67
33	662	0,19	666	0,21	29	8,22
34	663	0,32	672	0,2	35	12,65
35	658	0,44	668	0,28	29	2,62
36	667	0,47	668	0,32	32	3,9
37	662	0,07	668	0,11	30	11,11
38	656	0,35	664	0,16	30	28,46
39	649	0,4	659	0,1	29	3,57
40	654	0,12	663	0,22	29	4,32
41	669	0,01	674	0,12	26	4,37
42	686	0,56	685	0,06	33	3,2
43	664	1,07	667	0,26	21	5,25
44	671	0,02	672	0,15	27	2,46
45	678	0,31	676	0,07	17	12,15
46	677	0,64	678	0,33	19	6,26
47	667	0,87	673	1,06	22	10
Error Promedio	0,41 %		0,42 %		7,45 %	

Fuente: Autor

De acuerdo a la tabla anterior se puede observar que la variable concentración de azufre a la salida del R-4702 es la que presenta mayor error promedio (7,45%); se cree que esto se debe al efecto del error acumulado por las temperaturas a la salida del R-4701 y la temperatura a la salida del R-4702 sobre la concentración de azufre a la salida del R-4702. Por el contrario, el menor error promedio (0,41%) se presenta para la variable temperatura a la salida del R-4701; esto se puede explicar a que esta variable solo es función de las condiciones de entrada y no de las otras variables de salida.

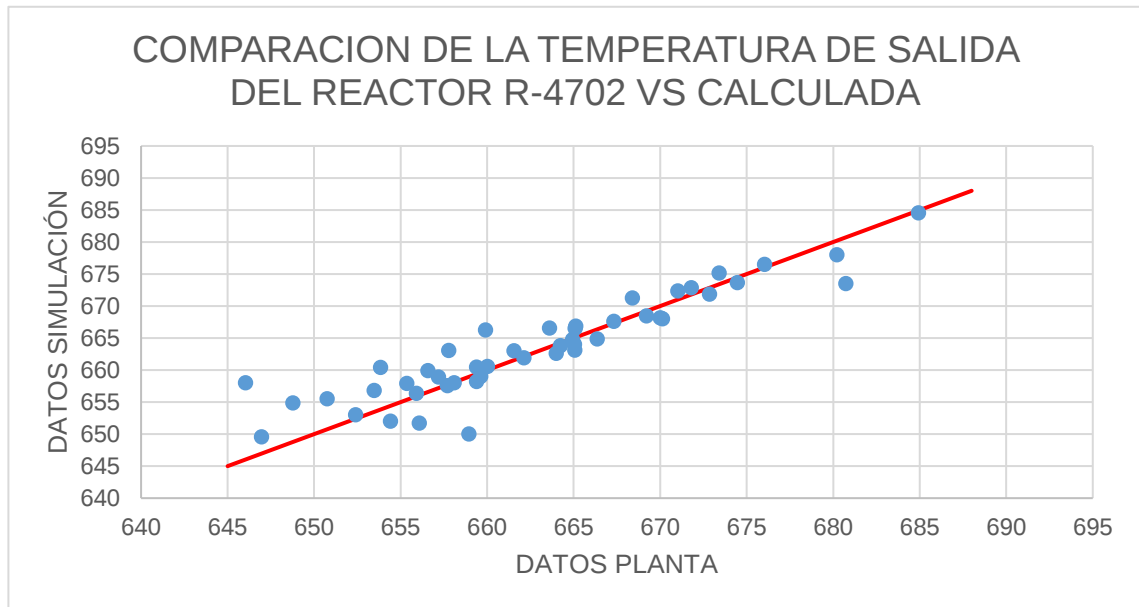
En las Figuras 15, 16 y 17 se muestran las gráficas de dispersión de los datos obtenidos de la simulación versus los datos experimentales de la planta para la temperatura de salida del R-4701, la temperatura de salida del reactor R-4702 y la concentración de azufre a la salida del R-4702.

Figura 15. Dispersión de la temperatura de salida del R-4701 calculada versus temperatura de salida del R-4701 de planta.



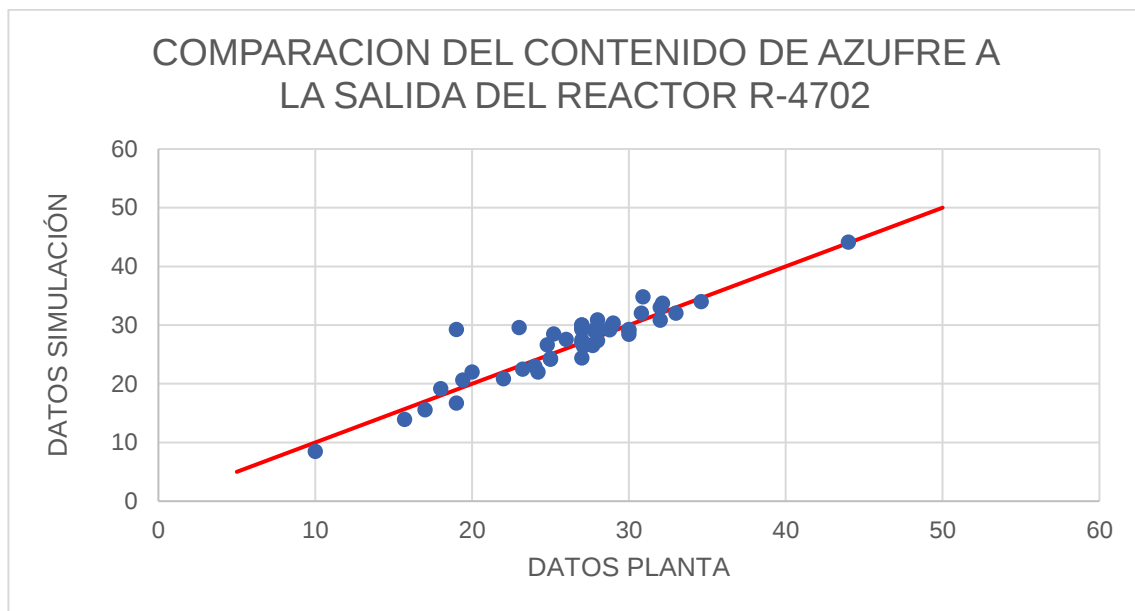
Fuente: Autor

Figura 16. Dispersión de la temperatura de salida del R-4702 calculada versus temperatura de salida del R-4702 de planta.



Fuente: Autor

Figura 17. Dispersión de la concentración de azufre a la salida del R-4702 calculada versus concentración de azufre a la salida del R-4702 de planta.



Fuente: Autor

De las anteriores graficas se puede observar que las temperaturas de salida del R-4701, las temperaturas de salida del reactor R-4702 y las concentraciones de azufre a la salida del R-4702, calculadas por el modelo versus los datos de correspondientes reportados por la planta presentan una buena correlación. El coeficiente de correlación para la temperatura de salida del R-4701 es 0,928; para la temperatura de salida del R-4702 es 0,921 y para la concentración de azufre a la salida del R-4702 es 0,92.

3.2 ANÁLISIS ANOVA PARA LA COMPARACIÓN DE LOS DATOS PLANTA VERSUS LOS DATOS DE LA SIMULACIÓN

A continuación, se muestran los resultados del análisis de varianza con un factor (ANOVA), donde se compararon los datos de planta para las temperaturas de salida de los reactores R-4701 y R-4702 y la concentración del azufre a la salida del reactor R-4702 versus las calculadas por la simulación. En las secciones siguientes se

muestran las hipótesis nulas y las hipótesis alternas planteadas, para cada una de las variables estudiadas.

3.2.1 Análisis comparativo de la temperatura de salida del R-4701. La pregunta y las hipótesis correspondiente que se hicieron fueron las siguientes:

- **Pregunta:** ¿Existe diferencia significativa en la temperatura de salida del R-4701, entre los datos de la U4700 y la simulación realizada en este trabajo?
- **Hipótesis nula:** La media poblacional en la temperatura de salida del R-4701, entre los datos de la U4700 y la simulación realizada en este trabajo son iguales con un 95% de confiabilidad.
- **Hipótesis alterna:** La media poblacional en la temperatura de salida del R-4701, entre los datos de la U4700 y la simulación realizada en este trabajo son diferentes con un 95% de confiabilidad.

En la Tabla 9 se presentan los resultados del análisis ANOVA para la comparación de la temperatura de salida del R-4701 mostrando los valores para el estadístico F , P . Como el valor estadístico F es pequeño muestra que las cantidades de azufre se comportan de igual forma para la U4700 y para la simulación. Como el valor $P > 0.05$ se acepta la hipótesis nula, es decir no existen diferencias significativas entre los datos de la U4700 y la simulación, con un 95% de confiabilidad.

Tabla 9. Resultado del análisis en la temperatura de salida del R-4701.

RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Temperatura Salida R-4701(Planta)	47	31057,4236	660,7962	78,6737		
Temperatura Salida R-4701 (Simulación)	47	31077,2802	661,218	68,2408		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre Planta y Simulación	4,1945	1	4,1945	0,0571	0,8116	3,9445

Fuente: Autor

3.2.2 Análisis comparativo de la temperatura de salida del R-4702. La pregunta y las hipótesis correspondiente que se hicieron fueron las siguientes:

- **Pregunta:** ¿Existe diferencia significativa en la temperatura de salida del R-4702, entre los datos de la U4700 y la simulación realizada en este trabajo?
- **Hipótesis nula:** La media poblacional en la temperatura de salida del R-4702, entre los datos de la U4700 y la simulación realizada en este trabajo son iguales con un 95% de confiabilidad.
- **Hipótesis alterna:** La media poblacional en la temperatura de salida del R-4702, entre los datos de la U4700 y la simulación realizada en este trabajo son diferentes con un 95% de confiabilidad.

En la Tabla 10 se presentan los resultados del análisis ANOVA para la comparación de la temperatura de salida del R-4702.

Tabla 10. Resultado del análisis en la temperatura de salida del R-4702.

RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Temperatura Salida R-4702(Planta)	47	31156,2104	662,8980	78,3805		
Temperatura Salida R-4702 (Simulación)	47	31189,2408	663,6008	60,7944		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre Planta y Simulación	9,60640	1	11,6064	0,1667	0,6839	3,9445

Fuente: Autor

La Tabla 10 muestra los valores para el estadístico F , P , como el valor estadístico F es pequeño muestra que las cantidades de azufre se comportan de igual forma para la U4700 y para la simulación. Como el valor $P > 0.05$ se acepta la hipótesis

nula, es decir no existen diferencias significativas entre los datos de la U4700 y la simulación, con un 95% de confiabilidad.

3.2.3 Análisis comparativo de la cantidad de azufre a la salida del R-4702. La pregunta y las hipótesis correspondiente que se hicieron fueron las siguientes:

- **Pregunta:** ¿Existe diferencia significativa en los ppm de azufre a la salida del R-4702, entre los datos de la U4700 y la simulación realizada en este trabajo.

RESUMEN						
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>		
Azufre Salida (Planta)	47	1238,2528	26,3458	31,1792		
Azufre Salida (Simulación)	47	1270,5017	27,0319	36,2005		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre Planta y Simulación	11,0637	1	11,06370	0,3283	0,56800	3,944

- **Hipótesis nula:** La media poblacional en los ppm de azufre a la salida del R-4702, entre los datos de la U4700 y la simulación realizada en este trabajo son iguales con un 95% de confiabilidad.
- **Hipótesis alterna:** La media poblacional en las ppm de azufre a la salida del R-4702, entre los datos de la U4700 y la simulación realizada en este trabajo son diferentes con un 95% de confiabilidad.

En la Tabla 11 se presentan los resultados del análisis ANOVA para la comparación de la cantidad de azufre a la salida del R-4702.

Tabla 11. Resultado del análisis en la comparación de la cantidad de azufre en la salida del R-4702.

Fuente: Autor

La Tabla 11 muestra los valores para el estadístico F , P , el valor estadístico F como es pequeño muestra que las cantidades de azufre se comportan de igual forma para la U4700 y para la simulación. El valor P (probabilidad) como es mayor a 0.05 se puede aceptar la hipótesis nula, es decir no existen variaciones significativas entre los datos de la U4700 y la simulación, con un 95% de confiabilidad.

El análisis de los datos muestra que las tres variables de salida en la simulación son estadísticamente equivalentes a las de la unidad U4700 dentro de un intervalo de confianza del 95%. Según las sumas de cuadrados del análisis ANOVA los datos con la menor variabilidad fueron los de la temperatura de salida en el R-4701. Se cree que este comportamiento se debe a que esta variable solo es función de los datos de entrada; es decir no es función de los errores encontrados en las demás variables de salida. Por el contrario la variable temperatura de salida en el R-4702 y la variable concentración de azufre a la salida del R-4702 presentan una mayor suma de cuadrados, es decir una mayor variabilidad; esto se debe a que estas variables son funciones de variables de salida previamente calculadas como la temperatura de salida en el R-4701; esto hace que los errores se vayan acumulando a medida que se aumentan la longitud del reactor y el error intrínseco de las variables temperatura de salida en el R-4702 y concentración de azufre a la salida del R-4702 sean función de los errores previamente calculados.

3.3 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN PARA UN CASO DE DISEÑO DONDE SE VARIA LA CARGA Y LA TEMPERATURA DE ENTRADA.

En esta sección se muestran los resultados de la simulación del modelo para encontrar las temperaturas de entrada y el contenido de azufre en el diésel producto a la salida del reactor R4702 ante un aumento gradual de la carga. El procedimiento utilizado para el aumento de la carga fue descrito en la sección 2.9.

Debido a que el modelo predice satisfactoriamente el comportamiento de los reactores con un 95% de confiabilidad (véase sección 3.2) se pueden llevar acabo diferentes corridas con el fin de encontrar la mejor temperatura para una carga de 70000 BPD y con un valor máximo de 31 ppm de azufre en el diésel producto. Las Tablas 12 a la 20, muestran el comportamiento que siguen los reactores ante el incremento de la carga y el incremento subsecuente en la temperatura de entrada al reactor.

Es importante hacer énfasis que el incremento de la temperatura se hace para compensar el incremento del contenido de azufre en el R-4702 producto del aumento de la carga.

Tabla 12. Comportamiento del reactor ante el aumento de la carga para una temperatura de entrada de 644°F al R-4701.

	R-4701		R-4702	
Flujo de carga (BPD)	Azufre (ppm)	Temperatura salida (°F)	Temperatura a salida (°F)	Azufre Producto (ppm)
60000	4955	678,32	681,1	29,3
60500	4955	678,25	681,3	30,4
61000	4955	678,14	681,4	31,6
61500	4955	678,08	681,69	32,75

Fuente: Autor

Tabla 13. Comportamiento del reactor ante el aumento de la carga para una temperatura de entrada de 645°F al R-4701.

	R-4701		R-4702	
Flujo de carga (BPD)	Azufre (ppm)	Temperatura salida (°F)	Temperatura salida (°F)	Azufre Producto (ppm)
61000	4955	679,52	682,03	27,93
61500	4955	679,41	682,21	29,07
62000	4955	679,34	682,39	30,14
62500	4955	679,24	682,58	31,33

Fuente: Autor

Tabla 14. Comportamiento del reactor ante el aumento de la carga para una temperatura de entrada de 646°F al R-4701.

	R-4701		R-4702	
Flujo de carga (BPD)	Azufre (ppm)	Temperatura salida (°F)	Temperatura salida (°F)	Azufre Producto (ppm)
62500	4955	680,61	683,13	27,68
63000	4955	680,51	683,31	28,78
63500	4955	680,44	683,49	29,82
64000	4955	680,34	683,67	30,98

Fuente: Autor

Tabla 15. Comportamiento del reactor ante el aumento de la carga para una temperatura de entrada de 647°F al R-4701.

	R-4701		R-4702	
Flujo de carga (BPD)	Azufre (ppm)	Temperatura salida (°F)	Temperatura salida (°F)	Azufre Producto (ppm)
64000	4955	681,72	684,22	27,36
64500	4955	681,72	684,4	28,43
65000	4955	681,55	684,57	29,44
65500	4955	681,49	684,77	30,44

Fuente: Autor

Tabla 16. Comportamiento del reactor ante el aumento de la carga para una temperatura de entrada de 648°F al R-4701.

	R-4701		R-4702	
Flujo de carga (BPD)	Azufre (ppm)	Temperatura salida (°F)	Temperatura salida (°F)	Azufre Producto (ppm)
65500	4955	682,82	685,3	26,99
66000	4955	682,72	685,47	28,03
66500	4955	682,63	685,64	29,08
67000	4955	682,6	685,83	29,96
67500	4955	682,5	686	31,06

Fuente: Autor

Tabla 17. Comportamiento del reactor ante el aumento de la carga para una temperatura de entrada de 649°F al R-4701.

	R-4701		R-4702	
Flujo de carga (BPD)	Azufre (ppm)	Temperatura salida (°F)	Temperatura salida (°F)	Azufre Producto (ppm)
67500	4955	683,84	686,53	27,57
68000	4955	683,74	686,7	28,59
68500	4955	683,72	686,89	29,43
69000	4955	683,62	687,05	30,5

Fuente: Autor

Tabla 18. Comportamiento del reactor ante el aumento de la carga para una temperatura de entrada de 650°F al R-4701.

	R-4701		R-4702	
Flujo de carga (BPD)	Azufre (ppm)	Temperatura salida (°F)	Temperatura salida (°F)	Azufre Producto (ppm)
69000	4955	684,95	687,58	27,06
69500	4955	684,9	687,77	27,93
70000	4955	684,84	687,93	28,86

Fuente: Autor

De acuerdo a estos resultados se observa que para contrarrestar el aumento en la concentración de azufre a la salida del R-4702, cuando se hace un aumento de 10000 BPD en la carga se necesita un aumento de 5 °F a la temperatura de entrada del R-4701. Esto está de acuerdo con la heurística en la planta donde el método de

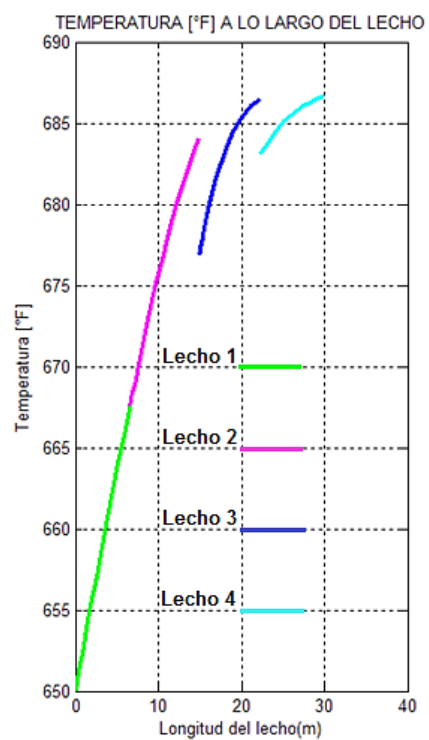
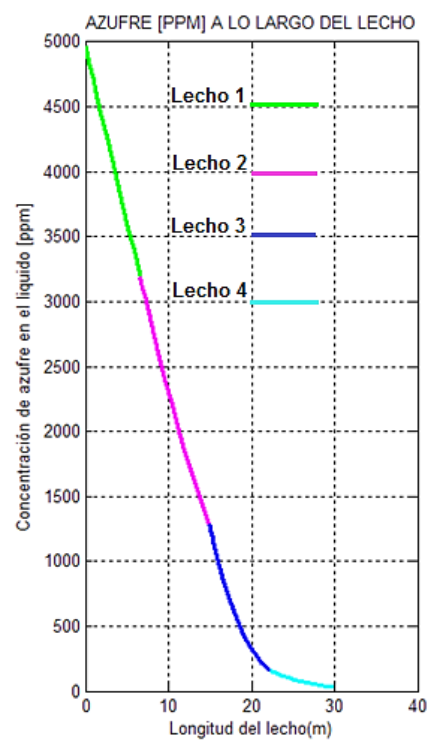
control para aumentar para disminuir la concentración de azufre ante un incremento inesperado de la carga es el aumento en la temperatura de entrada. Un aspecto por resolver sería estudiar el efecto del incremento de la temperatura de los reactores en la estabilidad del catalizador que utiliza la unidad U4700.

3.4 ESTUDIO DEL PERFIL DE LA CONCENTRACIÓN DE AZUFRE Y DE LA TEMPERATURA A LO LARGO DE LOS LECHOS DE LOS REACTORES.

En la figura 3.4 se muestra el comportamiento del perfil de la concentración de azufre y de la temperatura a lo largo de los lechos de los reactores para las condiciones encontradas a 70000 bpd. En la figura 3.4 se muestra la tendencia de la concentración de azufre en ppm a lo largo de los reactores y se observa una disminución desde los 4995 ppm a la entrada del R-4701 hasta una concentración de azufres de 28,86 ppm de azufre a la salida del R-4702. Las líneas verdes corresponden al primer lecho, las rosadas al segundo, las azules al tercer lecho y las celestes al cuarto lecho.

El perfil de temperatura a lo largo de cada lecho de los reactores muestra un aumento, como es de esperarse para un proceso exotérmico y adiabático. Se puede observar que el perfil de temperatura entre el primer y segundo lecho es prácticamente continuo y el efecto del enfriamiento es imperceptible. Esto es de esperarse ya que el flujo de enfriamiento es mínimo. Por otro lado, el modelo predice correctamente la zona de enfriamiento entre el segundo y tercer lecho, y entre el tercer y cuarto lecho; la correcta predicción de las zonas de enfriamiento muestra que la temperatura de salida del R-4702 no supera la temperatura máxima de integridad del proceso (700 °F).

Figura 18. Perfil de la concentración de azufre y temperatura del reactor para las condiciones encontradas para una carga de 70000 BPD.



Fuente: Autor

4. CONCLUSIONES

- El modelo planteado en este trabajo muestra que el menor error promedio (0,41%) con respecto a los datos de planta correspondió a la variable temperatura a la salida del R-4701. Esto se debe a que esta variable solo es función de las condiciones de entrada y no de las otras variables. De forma contraria, para la concentración de azufre a la salida del R-4702, ésta variable presentó el mayor error promedio con respecto a los datos de planta (7,45%). Este error se atribuye al error acumulado por las variables temperatura a la salida del R-4701 y temperatura a la salida del R-4702.
- El error encontrado para la temperatura a la salida del R-4702 con respecto a los datos de la unidad U4700 fue de 0,42%. Este error se ubica en la mitad debido a que la temperatura a la salida del R-4702 es función de la variable temperatura R-4701, pero no de la concentración de azufre a la salida del R-4702.
- La comparación de los datos de planta versus los calculados por el modelo para las variables temperatura a la salida del R-4701, temperatura a la salida del R-4702 y concentración de azufre a la salida del R-4702 mostraron una buena correlación mayor a 0,9. La mayor correlación se evidenció en la temperatura a la salida del R-4701 (0,928) y la menor correlación se presentó en la cantidad de azufre a la salida del R-4702 (0,920).
- El análisis ANOVA para la comparación de la temperatura a la salida del R-4701 permitió que se aceptara la hipótesis nula que decía que la media poblacional de los datos de temperatura de salida del R-4701 calculados y los de la unidad U4700 tienen un 95% de confiabilidad.
- No existe diferencia significativa en la temperatura de salida del R-4702. El análisis ANOVA arrojó que estadísticamente los datos calculados para la temperatura a la salida del R-4702 son iguales que los de planta con un 95% de confiabilidad.

- Según el análisis ANOVA, las cantidades de azufre a la salida del reactor R-4702 se comportan de la misma forma para la U4700 y para la simulación. El análisis permitió afirmar con un 95% de confianza que no existen variaciones estadísticamente significativas entre los datos de la U4700 y los de planta.
- Todos los resultados presentados anteriormente muestran que el modelo heterogéneo unidimensional desarrollado en este trabajo utilizando la teoría de doble película es adecuado para predecir el comportamiento de la unidad U4700 de la GRB. Además, los datos calculados por el modelo se encontraron cercanos a los reportados por la planta y las desviaciones que se presentaron pueden atribuirse a la suposición que el azufre orgánico tiene la misma densidad, peso molecular, temperatura de ebullición promedio y volumen molar que todo el hidrocarburo.
- De acuerdo a los resultados de la simulación se observa que para contrarrestar el aumento en la concentración de azufre a la salida del R-4702, cuando se hace un aumento de 10000 BPD en la carga se necesita un aumento de 5 °F a la temperatura de entrada del R-4701. Esto está de acuerdo con la experiencia en planta.
- Las condiciones encontradas para la carga de 70000 BPD manifiestan una excelente estimación, ya que el modelo permite simular de excelente forma las zonas de enfriamiento y las temperaturas calculadas cumplen con los parámetros de integridad del equipo y del catalizador ($T < 700^{\circ}\text{F}$).

REFERENCIAS

- [1] KORSTEN, Hans y HOFFMANN, Ulrich. Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors. En: AIChE Journal, 1996, vol. 42, no 5, p. 1350-1360.
- [2] THE MATHWORKS INC. Ordinary Differential Equations. En: MATLAB, The Language of Technical Computing. Versión 5, p. 8-10.
- [3] TARHAN, M. Orhan. Catalytic reactor design. s.l.: McGraw-Hill, 1983.
- [4] COTTA, Renato Machado, WOLF-MACIEL, M. R. y MACIEL FILHO, Rubens. A cape of HDT industrial reactor for middle distillates. En: Computers & Chemical Engineering, 2000, vol. 24, no 2, p. 1731-1735.
- [5] CHEN, Jinwen, RING, Zbigniew y DABROS, Tadeusz. Modeling and simulation of a fixed-bed pilot-plant hydrotreater. En: Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, vol. 40, no 15, p. 3294-3300.
- [6] CHOWDHURY, R., PEDERNERA, E. y REIMERT, R. Trickle-bed reactor model for desulfurization and dearomatization of diesel. En: AIChE Journal, 2002, vol. 48, no 1, p. 126-135.
- [7] BELLOS, G. D. y PAPAYANNAKOS, N. G. The use of a three phase microreactor to investigate HDS kinetics. En: Catalysis Today, 2003, vol. 79, p. 349-355.
- [8] CHENG, Zhen-Min, et al. Deep removal of sulfur and aromatics from diesel through two-stage concurrently and countercurrently operated fixed-bed reactors. En: Chemical engineering science, 2004, vol. 59, no 22, p. 5465-5472.
- [9] RODRIGUEZ, M. A. y ANCHEYTA, J. Modeling of hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), and the hydrogenation of aromatics (HDA) in a vacuum gas oil hydrotreater. En: Energy & fuels, 2004, vol. 18, no 3, p. 789-794.

- [10] MEDEROS, Fabián S., et al. Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors. En: Energy & Fuels, 2006, vol. 20, no 3, p. 936-945.
- [11] CELIS-CORNEJO, Carlos Mauricio, et al. Kinetic parameters determination of FCC gasoline hydrotreating using genetic algorithms. En: CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro, 2013, vol. 5, no 3, p. 79-93.
- [12] JONES, David SJ y PUJADÓ, Peter P. Handbook of petroleum processing. Springer Science & Business Media, 2006.
- [13] MCKINLEY, Joseph B. Catalysis. En: PH Emmett, Ed, 1957, vol. 5, p. 453.
- [14] SCHUMAN, S. C. y SHALIT, H. Hydrodesulfurization. En: Catalysis Reviews, 1971, vol. 4, no 1, p. 245-318.
- [15] WEISSER, Otto; LANDA, Stanislav. Sulphide catalysts, Their properties and applications. Elsevier, 2013.
- [16] GATES, Bruce C., KATZER, James R. y SCHUIT, George CA. Chemistry of catalytic processes. New York: McGraw-Hill, 1979.
- [17] MITCHELL, P. C. H. Catalysis. En: Chem. Soc. Spec. Periodic Rep., London 1981, 1981, vol. 4, p. 175.
- [18] OHTSUKA, Tadao. Catalyst for hydrodesulfurization of petroleum residua. En: Catalysis Reviews Science and Engineering, 1977, vol. 16, no 1, p. 291-325.
- [19] MASSOTH, F. E. Characterization of Molybdena. En: Advances in Catalysis, 1979, vol. 27, p. 265.
- [20] DELMON, B. American Chemical Society Petroleum Division Preprints. 1977, p. 503.
- [21] FURIMSKY, E. Role of MoS₂ and WS₂ in Hydrodesulfurization. En: Catalysis Reviews Science and Engineering, 1980, vol. 22, no 3, p. 371-400.

- [22] GRANGE, Paul. Catalytic Hydrodesulfurization. En: Catalysis Reviews Science and Engineering, 1980, vol. 21, no 1, p. 135-181.
- [23] RATNASAMY, P. y SIVASANKER, S. Structural chemistry of Co-Mo-alumina catalysts. En: Catalysis Reviews Science and Engineering, 1980, vol. 22, no 3, p. 401-429.
- [24] VRINAT, M. L. The kinetics of the hydrodesulfurization process-a review. En: Applied Catalysis, 1983, vol. 6, no 2, p. 137-158.
- [25] TAKAHASHI, Takeshige; HIGASHI, Hidehiro; KAI, Takami. Development of a new hydrodemetallization catalyst for deep desulfurization of atmospheric residue and the effect of reaction temperature on catalyst deactivation. En: Catalysis today, 2005, vol. 104, no 1, p. 76-85.
- [26] ANCHEYTA, Jorge. Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.
- [27] ANCHEYTA, Jorge y SPEIGHT, James G. Hydroprocessing of heavy oils and residua. Boca Ratón: CRC Press, Taylor y Francis Group, 2007.
- [28] RAMASESHAN, Vinod, AL-ABDULAL, Ali Hasan, MEHRA y Yuv Raj. Hydrotreating and aromatic saturation process with integral intermediate hydrogen separation and purification. U.S. Patent No 8,968,552, 3 Mar. 2015.
- [29] SCHERZER, Julius y GRUIA, Adrian J. Hydrocracking science and technology. New York: Marcel Dekker Inc, 1996.
- [30] RAJASHEKHARAM, Malyala V., JAGANATHAN, Rengaswamy y CHAUDHARI, Raghunath V. A trickle-bed reactor model for hydrogenation of 2, 4 dinitrotoluene: experimental verification. En: Chemical Engineering Science, 1998, vol. 53, no 4, p. 787-805.

- [31] SIE, S. T.; KRISHNA, R. Process development and scale up: III. Scale-up and scale-down of trickle bed processes. En: Reviews in Chemical Engineering, 1998, vol. 14, no 3, p. 203-252.
- [32] AVRAAM, Dimitrios G. y VASALOS, Iacovos A. HdPro: a mathematical model of trickle-bed reactors for the catalytic hydroprocessing of oil feedstocks. En: Catalysis Today, 2003, vol. 79, p. 275-283.
- [33] LIU, Zhengliang, et al. Simulation of hydrotreating of light cycle oil with a system dynamics model. En: Applied Catalysis A: General, 2008, vol. 339, no 2, p. 209-220.
- [34] VAN PARIJS, Ignace A. y FROMENT, Gilbert F. Kinetics of hydrodesulfurization on a cobalt-molybdenum/. gamma.-alumina catalyst. 1. Kinetics of the hydrogenolysis of thiophene. En: Industrial & engineering chemistry product research and development, 1986, vol. 25, no 3, p. 431-436.
- [35] VAN PARIJS, Ignace A., HOSTEN, Lucien H. y FROMENT, Gilbert F. Kinetics of the hydrodesulfurization on a cobalt-molybdenum/. gamma.-alumina catalyst. 2. Kinetics of the hydrogenolysis of benzothiophene. En: Industrial & engineering chemistry product research and development, 1986, vol. 25, no 3, p. 437-443.
- [36] SHAFI, Raheel; HUTCHINGS y Graham J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. En: Catalysis Today, 2000, vol. 59, no 3, p. 423-442.
- [37] FRYE, C. G. y MOSBY, J. F. Kinetics of hydrodesulfurization. Chemical Engineering Progress, 1967, vol. 63, no 9, p. 66.
- [38] PARASKOS, J. A., FRAYER, J. A. y SHAH, Y. T. Effect of holdup incomplete catalyst wetting and backmixing during hydroprocessing in trickle bed reactors. En: Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1975, vol. 14, no 3, p. 315-322
- [39] ÁLVAREZ MARTÍNEZ, Magda Carolina, et al. Diesel hydrotreating process modelling. En: Revista ION, 2012, vol. 25, no 2, p. 7-14.

- [40] GANGULY, S. K. Kinetics of Hydrodesulfurization of Diesel: Internal Mass Transfer Aspects. En: Petroleum Science and Technology, 2013, vol. 31, no 7, p. 672-679.
- [41] MURILLO, María. Diseño básico de una planta piloto de hidrotratamiento. Bucaramanga. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 1991. 100 p.
- [42] FROMENT, Gilbert F., et al. Chemical reactor analysis and design. New York: Wiley, 1990.
- [43] BELLOS, G. D.; PAPAYANNAKOS, N. G. The use of a three phase microreactor to investigate HDS kinetics. En: Catalysis Today, 2003, vol. 79, p. 349-355
- [44] RAMÍREZ, Edgar. Determinación de parámetros cinéticos y difusividades efectivas en el hidrotratamiento de cargas pesadas de petróleo. Trabajo de grado Magister en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 1999. 96 p.
- [45] MATOS, E. M.; GUIRARDELLO, R. Modelling and simulation of the hydrocracking of heavy oil fractions. En: Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2000, vol. 17, no 1, p. 79-90.
- [46] BOTCHWEY, Christian, DALAI, Ajay K. y ADJAYE, John. Kinetics of Bitumen-Derived Gas Oil Upgrading Using a Commercial NiMo/Al₂O₃ Catalyst. En: The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2004, vol. 82, no 3, p. 478-487.
- [47] BHASKAR, M., et al. Three-phase reactor model to simulate the performance of pilot-plant and industrial trickle-bed reactors sustaining hydrotreating reactions. En: Industrial & engineering chemistry research, 2004, vol. 43, no 21, p. 6654-6669.
- [48] MEDEROS, Fabián S., et al. Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors. En: Energy & fuels, 2006, vol. 20, no 3, p. 936-945.

- [49] JIMENEZ, Fabio. Estudio, modelamiento y simulacion de los procesos simultaneos de hidrodeshidrosulfurizacion (HDS) hidrodeshidronitrogenacion (HDN) e hidrodeshidrosaromatizacion (HDA) en gasóleos de vacío. Tesis Doctor en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. 2007. 199 p.
- [50] DORAN, P. H. Principios de Ingeniería de los Bioprocesos. Translation from the original in English by Francisco Garcia Libiano. Ed. Acríbia S.A. Zaragoza. 1998. 468 p.
- [51] FROMENT, Gilbert F., et al. Chemical reactor analysis and design. New York: Wiley, 1990.
- [52] LEVENSPIEL, Octave. The chemical reactor omnibook. Oregon, USA: OSU Book Stores, 1996.
- [53] AHMED, Tarek H. Hydrocarbon phase behavior. Gulf Pub Co, 1989.
- [54] GOTO, Shigeo; SMITH, J. M. Trickle-bed reactor performance. Part I. Holdup and mass transfer effects. En: AIChE Journal, 1975, vol. 21, no 4, p. 706-713.
- [55] REID, Robert C.; PRAUSNITZ, John M.; POLING, Bruce E. The properties of gases and liquids. McGraw-Hill. 1987.
- [56] MURALI, C., et al. Trickle bed reactor model to simulate the performance of commercial diesel hydrotreating unit. Fuel, 2007, vol. 86, no 7, p. 1176-1184.
- [57] BEERS, Kenneth J. Numerical methods for chemical engineering: applications in Matlab. Cambridge University Press, 2006.
- [58] MARTINEZ, Ramiro. Comunicación Privada UIS. 2015

BIBLIOGRAFÍA

AHMED, Tarek H. Hydrocarbon phase behavior. Gulf Pub Co, 1989.

ÁLVAREZ MARTÍNEZ, Magda Carolina, et al. Diesel hydrotreating process modelling. En: Revista ION, 2012, vol. 25, no 2, p. 7-14.

ANCHEYTA, Jorge. Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.

ANCHEYTA, Jorge y SPEIGHT, James G. Hydroprocessing of heavy oils and residua. Boca Ratón: CRC Press, Taylor y Francis Group, 2007.

AVRAAM, Dimitrios G. y VASALOS, Iacovos A. HdPro: a mathematical model of trickle-bed reactors for the catalytic hydroprocessing of oil feedstocks. En: Catalysis Today, 2003, vol. 79, p. 275-283.

BEERS, Kenneth J. Numerical methods for chemical engineering: applications in Matlab. Cambridge University Press, 2006.

BELLOS, G. D. y PAPAYANNAKOS, N. G. The use of a three phase microreactor to investigate HDS kinetics. En: Catalysis Today, 2003, vol. 79, p. 349-355.

BHASKAR, M., et al. Three-phase reactor model to simulate the performance of pilot-plant and industrial trickle-bed reactors sustaining hydrotreating reactions. En: Industrial & engineering chemistry research, 2004, vol. 43, no 21, p. 6654-6669.

BOTCHWEY, Christian, DALAI, Ajay K. y ADJAYE, John. Kinetics of Bitumen-Derived Gas Oil Upgrading Using a Commercial NiMo/Al₂O₃ Catalyst. En: The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2004, vol. 82, no 3, p. 478-487.

CELIS-CORNEJO, Carlos Mauricio, et al. Kinetic parameters determination of FCC gasoline hydrotreating using genetic algorithms. En: CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro, 2013, vol. 5, no 3, p. 79-93.

CHENG, Zhen-Min, et al. Deep removal of sulfur and aromatics from diesel through two-stage concurrently and countercurrently operated fixed-bed reactors. En: Chemical engineering science, 2004, vol. 59, no 22, p. 5465-5472.

CHEN, Jinwen, RING, Zbigniew y DABROS, Tadeusz. Modeling and simulation of a fixed-bed pilot-plant hydrotreater. En: Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, vol. 40, no 15, p. 3294-3300.

CHOWDHURY, R., PEDERNERA, E. y REIMERT, R. Trickle-bed reactor model for desulfurization and dearomatization of diesel. En: AIChE Journal, 2002, vol. 48, no 1, p. 126-135.

COTTA, Renato Machado, WOLF-MACIEL, M. R. y MACIEL FILHO, Rubens. A cape of HDT industrial reactor for middle distillates. En: Computers & Chemical Engineering, 2000, vol. 24, no 2, p. 1731-1735.

DELMON, B. American Chemical Society Petroleum Division Preprints. 1977, p. 503.

DORAN, P. H. Principios de Ingeniería de los Bioprocesos. Translation from the original in English by Francisco Garcia Libiano. Ed. Acríbia S.A. Zaragoza. 1998. 468 p.

FURIMSKY, E. Role of MoS₂ and WS₂ in Hydrodesulfuritation. En: Catalysis Reviews Science and Engineering, 1980, vol. 22, no 3, p. 371-400.

FROMENT, Gilbert F., et al. Chemical reactor analysis and design. New York: Wiley, 1990.

FRYE, C. G. y MOSBY, J. F. Kinetics of hydrodesulfurization. Chemical Engineering Progress, 1967, vol. 63, no 9, p. 66.

GATES, Bruce C., KATZER, James R. y SCHUIT, George CA. Chemistry of catalytic processes. New York: McGraw-Hill, 1979.

GANGULY, S. K. Kinetics of Hydrodesulfurization of Diesel: Internal Mass Transfer Aspects. En: Petroleum Science and Technology, 2013, vol. 31, no 7, p. 672-679.

GOTO, Shigeo; SMITH, J. M. Trickle-bed reactor performance. Part I. Holdup and mass transfer effects. En: AIChE Journal, 1975, vol. 21, no 4, p. 706-713.

GRANGE, Paul. Catalytic Hydrodesulfurization. En: Catalysis Reviews Science and Engineering, 1980, vol. 21, no 1, p. 135-181.

JIMENEZ, Fabio. Estudio, modelamiento y simulacion de los procesos simultaneos de hidrodeshidrosulfurizacion (HDS) hidrodeshidrogenacion (HDN) e hidrodeshidraomatizacion (HDA) en gasóleos de vacío. Tesis Doctor en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. 2007. 199 p.

JONES, David SJ y PUJADÓ, Peter P. Handbook of petroleum processing. Springer Science & Business Media, 2006.

KORSTEN, Hans y HOFFMANN, Ulrich. Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors. En: AIChE Journal, 1996, vol. 42, no 5, p. 1350-1360.

LEVENSPIEL, Octave. The chemical reactor omnibook. Oregon, USA: OSU Book Stores, 1996.

LIU, Zhengliang, et al. Simulation of hydrotreating of light cycle oil with a system dynamics model. En: Applied Catalysis A: General, 2008, vol. 339, no 2, p. 209-220.

MASSOTH, F. E. Characterization of Molybdena. En: Advances in Catalysis, 1979, vol. 27, p. 265.

MATOS, E. M.; GUIRARDELLO, R. Modelling and simulation of the hydrocracking of heavy oil fractions. En: Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2000, vol. 17, no 1, p. 79-90.

MARTINEZ, Ramiro. Comunicación Privada UIS. 2015

MCKINLEY, Joseph B. Catalysis. En: PH Emmett, Ed, 1957, vol. 5, p. 453.

MEDEROS, Fabián S., et al. Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors. En: Energy & Fuels, 2006, vol. 20, no 3, p. 936-945.

MITCHELL, P. C. H. Catalysis. En: Chem. Soc. Spec. Periodic Rep., London 1981, 1981, vol. 4, p. 175.

MURALI, C., et al. Trickle bed reactor model to simulate the performance of commercial diesel hydrotreating unit. Fuel, 2007, vol. 86, no 7, p. 1176-1184.

MURILLO, María. Diseño básico de una planta piloto de hidrotratamiento. Bucaramanga. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 1991. 100 p.

OHTSUKA, Tadao. Catalyst for hydrodesulfurization of petroleum residua. En: Catalysis Reviews Science and Engineering, 1977, vol. 16, no 1, p. 291-325.

PARASKOS, J. A., FRAYER, J. A. y SHAH, Y. T. Effect of holdup incomplete catalyst wetting and backmixing during hydroprocessing in trickle bed reactors. En: Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1975, vol. 14, no 3, p. 315-322

RAJASHEKHARAM, Malyala V., JAGANATHAN, Rengaswamy y CHAUDHARI, Raghunath V. A trickle-bed reactor model for hydrogenation of 2, 4 dinitrotoluene: experimental verification. En: Chemical Engineering Science, 1998, vol. 53, no 4, p. 787-805.

RAMASESHAN, Vinod, AL-ABDULAL, Ali Hasan, MEHRA y Yuv Raj. Hydrotreating and aromatic saturation process with integral intermediate hydrogen separation and purification. U.S. Patent No 8,968,552, 3 Mar. 2015.

RAMÍREZ, Edgar. Determinación de parámetros cinéticos y difusividades efectivas en el hidrotratamiento de cargas pesadas de petróleo. Trabajo de grado Magister en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 1999. 96 p.

RATNASAMY, P. y SIVASANKER, S. Structural chemistry of Co-Mo-alumina catalysts. En: Catalysis Reviews Science and Engineering, 1980, vol. 22, no 3, p. 401-429.

REID, Robert C.; PRAUSNITZ, John M.; POLING, Bruce E. The properties of gases and liquids. McGraw-Hill. 1987.

RODRIGUEZ, M. A. y ANCHEYTA, J. Modeling of hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), and the hydrogenation of aromatics (HDA) in a vacuum gas oil hydrotreater. En: Energy & fuels, 2004, vol. 18, no 3, p. 789-794.

SIE, S. T.; KRISHNA, R. Process development and scale up: III. Scale-up and scale-down of trickle bed processes. En: Reviews in Chemical Engineering, 1998, vol. 14, no 3, p. 203-252.

SCHERZER, Julius y GRUIA, Adrian J. Hydrocracking science and technology. New York: Marcel Dekker Inc, 1996.

SCHUMAN, S. C. y SHALIT, H. Hydrodesulfurization. En: Catalysis Reviews, 1971, vol. 4, no 1, p. 245-318.

SHAFI, Raheel; HUTCHINGS y Graham J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. En: Catalysis Today, 2000, vol. 59, no 3, p. 423-442.

TAKAHASHI, Takeshige; HIGASHI, Hidehiro; KAI, Takami. Development of a new hydrodemetallization catalyst for deep desulfurization of atmospheric residue and the effect of reaction temperature on catalyst deactivation. En: Catalysis today, 2005, vol. 104, no 1, p. 76-85.

TARHAN, M. Orhan. Catalytic reactor design. s.l.: McGraw-Hill, 1983.

THE MATHWORKS INC. Ordinary Differential Equations. En: MATLAB, The Language of Technical Computing. Versión 5, p. 8-10.

VAN PARIJS, Ignace A. y FROMENT, Gilbert F. Kinetics of hydrodesulfurization on a cobalt-molybdenum/. gamma.-alumina catalyst. 1. Kinetics of the hydrogenolysis of thiophene. En: Industrial & engineering chemistry product research and development, 1986, vol. 25, no 3, p. 431-436.

VAN PARIJS, Ignace A., HOSTEN, Lucien H. y FROMENT, Gilbert F. Kinetics of the hydrodesulfurization on a cobalt-molybdenum/. gamma.-alumina catalyst. 2. Kinetics of the hydrogenolysis of benzothiophene. En: Industrial & engineering chemistry product research and development, 1986, vol. 25, no 3, p. 437-443.

WEISSER, Otto; LANDA, Stanislav. Sulphide catalysts, Their properties and applications. Elsevier, 2013.

VRINAT, M. L. The kinetics of the hydrodesulfurization process-a review. En: Applied Catalysis, 1983, vol. 6, no 2, p. 137-158.

ANEXOS

ANEXO A. MÉTODO DE LA HOMOTOPÍA

La manera como se encontraron los valores m_1 y m_2 fue a través del método de la homotopía [57] la cual expone que dos funciones continuas entre dos espacios topológicos x e y son homotópicas si existe una familia de funciones en un parámetro continuo t que varía entre 0 y 1, de modo tal que para 0 y para 1 las funciones correspondientes son respectivamente las dadas. La homotopía permite mover gradualmente dentro de una región los parámetros m_1 y m_2 para permitir la solución de una ecuación en una región donde la solución es difícil.

Los pasos que se siguieron para encontrar los parámetros m_1 y m_2 fueron los siguientes:

- Tomar una corrida base de la unidad U-4700 y variar los parámetros m_1 y m_2 dentro de un rango de 1 y 0.5 respectivamente, que permitan a los resultados ajustarse lo más posible a la planta industrial.
- Realizar simulaciones para otras condiciones de proceso y revisar los resultados, si los parámetros no predicen de buena forma los datos de planta realizar nuevamente el procedimiento.

Para realizar los pasos anteriormente mencionados a través del método de la homotopía se utilizó un algoritmo desarrollado en Matlab suministrado por Martínez [58]. Los parámetros m_1 y m_2 encontrados por el método de la homotopía permiten ajustar el modelo correctamente esto se evidencio en la sección 3.1 donde se encontraron errores promedio menores al 8 %.

La manera como se encontraron los valores m_1 y m_2 fue a través del método de la homotopía [57] la cual expone que dos funciones continuas entre dos espacios topológicos x e y son homotópicas si existe una familia de funciones en un

parámetro continuo t que varía entre 0 y 1 , de modo tal que para 0 y para 1 las funciones correspondientes son respectivamente las dadas. La homotopía permite mover gradualmente dentro de una región los parámetros m_1 y m_2 para permitir la solución de una ecuación en una región donde la solución es difícil.

Los pasos que se siguieron para encontrar los parámetros m_1 y m_2 fueron los siguientes:

- Tomar una corrida base de la unidad U-4700 y variar los parámetros m_1 y m_2 dentro de un rango de 1 y 0.5 respectivamente, que permitan a los resultados ajustarse lo más posible a la planta industrial.
- Realizar simulaciones para otras condiciones de proceso y revisar los resultados, si los parámetros no predicen de buena forma los datos de planta realizar nuevamente el procedimiento.

Para realizar los pasos anteriormente mencionados a través del método de la homotopía se utilizó un algoritmo desarrollado en Matlab suministrado por Martínez [58]. Los parámetros m_1 y m_2 encontrados por el método de la homotopía permiten ajustar el modelo correctamente esto se evidencio en la sección 3.1 donde se encontraron erros promedio menores al 8 %.

Por términos de confidencialidad no se revelan los parámetros m_1 y m_2 .