

**MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE UN REACTOR DE
HIDRODESULFURACIÓN USANDO LA TEORIA DE DOBLE PELICULA**

ANDRÉS MAURICIO MONTES TENORIO

PEDRO LUIS DIAZ SEPULVEDA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

**MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE UN REACTOR DE
HIDRODESULFURACIÓN USANDO LA TEORIA DE DOBLE PELICULA**

ANDRÉS MAURICIO MONTES TENORIO

PEDRO LUIS DIAZ SEPULVEDA

**Trabajo de Grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

RAMIRO MARTÍNEZ REY

Ingeniero Químico Ph. D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Dios, por darnos la licencia de culminar nuestros estudios y la salud concedida para lograr nuestros objetivos, además de su infinita bondad y amor.

A nuestros padres, por su constante apoyo, respaldo y sacrificios en pro de nuestra formación profesional.

A nuestro director, el Dr. Ramiro Martínez, por su amabilidad, enseñanzas y dedicación por la excelencia de este trabajo.

A nuestros profesores, compañeros y amigos de la universidad con los que compartimos experiencias significativas y que siempre recordaremos en nuestras vidas.

Andrés y Pedro

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	20
1. MARCO TEÓRICO	23
1.1 HIDRODESULFURACIÓN	23
1.2 REACCIÓN GENERAL DE HIDRODESULFURACIÓN	23
1.3 MECANISMO DE TRANSPORTE DE MASA EN EL REACTOR	24
1.4 CARACTERÍSTICAS DEL REACTOR DE HDS	25
1.5 VARIABLES OPERACIONALES	27
1.6 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	28
1.7 CLASIFICACIÓN DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS DEL REACTOR DE HDS	33
2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	36
2.1 SELECCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO	36
2.2 PLANTEAMIENTO DE LOS BALANCES DE MASA	37
2.3 SELECCIÓN DE CORRELACIONES PARA EL CÁLCULO DE PROPIEDADES Y PARÁMETROS	39

2.4	SELECCIÓN DE LA SUBROUTINA DE INTEGRACIÓN DE LAS ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS	42
2.5	DESARROLLO DEL SISTEMA DAE Y APLICACIÓN DE LA FUNCIÓN ODESET DE MATLAB	42
2.6	VALIDACIÓN	44
3.	RESULTADOS	45
3.1	RESULTADOS DEL CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA EN LA VALIDACIÓN DEL MODELO HETEROGÉNEO	45
4.	CONCLUSIONES	54
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
	BIBLIOGRAFÍA	63
	ANEXO	64

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1. Diferencias entre reactores trickle-bed de planta piloto y de planta industrial.	26
Tabla 1.2. Presiones parciales de hidrógeno por tipo de carga.	27
Tabla 1.3. Clasificación de modelos de reactores de lecho fijo.	34
Tabla 2.1. Correlaciones utilizadas en el modelo matemático.	40
Tabla 3.1. Comparación de resultados en el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa.	45

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1. (a) Mecanismo de transferencia de masa en el reactor. (b) Perfil de concentración de los reactivos.....	24
Figura 1.2. (a) Esquema de un reactor "trickle-bed" en co-corriente. (b) Régimen de flujo trickle; fase continua: gas, fase dispersa: líquido	26
Figura 2.1. Etapas secuenciales realizadas durante el presente trabajo.	38
Figura 2.2. Secuencia de cálculo para las correlaciones utilizadas en el modelo..	41
Figura 3.1. Presión parcial de hidrógeno vs longitud del lecho catalítico.	47
Figura 3.2. Presión parcial ácido sulfhídrico vs longitud del lecho catalítico.	47
Figura 3.3. Concentración de hidrógeno en el líquido vs longitud del lecho catalítico.	48
Figura 3.4. Concentración de ácido sulfhídrico en el líquido vs longitud del lecho catalítico.....	48
Figura 3.5. Concentración de azufre orgánico en el líquido vs longitud del lecho catalítico.....	49
Figura 3.6. Concentración de azufre vs WHSV.....	52

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Código en Matlab para el Modelamiento del Reactor.....	64
Anexo B. Modelos más representativos del reactor trickle-bed.	71
Anexo C. Ventajas y desventajas de los modelos presentados en el capítulo 1. ..	76
Anexo D. Suposiciones consideradas para la solución del modelo matemático....	78
Anexo E. Solver presentados por Matlab para la solución de problemas stiff.	80
Anexo F. Datos del estudio de H.Korsten y U.Hoffmann [1] para validar el modelo matemático de la hidrodeshulfuración en un reactor trickle-bed.....	81
Anexo G. Deducción de las ecuaciones de los balances de masa.....	83

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	$cm^2 \cdot cm^{-3}$
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)	$mol \cdot cm^{-3}$
C_{pf}	Capacidad calorífica del fluido	$J \cdot (Kg \cdot K)^{-1}$
C_{pg}	Capacidad calorífica del gas	$J \cdot (Kg \cdot K)^{-1}$
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	$cm^2 \cdot s^{-1}$
D_{ei}	Difusividad efectiva del compuesto i	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_{eai}	Coeficiente de dispersión efectiva en la dirección axial del compuesto i	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_{er}	Coeficiente de dispersión efectiva en la dirección radial del compuesto i	$m^2 \cdot s^{-1}$

E_a	Energía de activación [1]	$J \cdot mol^{-1}$
ϵ	Fracción de espacio vacío entre partículas en el lecho catalítico	
F_s	Flujo molar de entrada en el modelo de Paraskos	$mol \cdot h^{-1}$
f_w	Eficiencia de humectación del catalizador	
G_L	Velocidad de flujo másico superficial de la fase líquida	$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
HC	Hidrocarburo	
H_i	Coefficiente de la ley de Henry para el compuesto i	$MPa \cdot cm^3 \cdot mol^{-1}$
k_i^L	Coefficiente de transferencia de masa gas-líquido para el compuesto i	$cm \cdot s^{-1}$
k_i^S	Coefficiente de transferencia de masa líquido-sólido para el compuesto i	$cm \cdot s^{-1}$
k_{app}	Constante de velocidad de reacción química aparente	$(cm^3 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1})^{0.45} \cdot (cm^3 \cdot mol^{-1})$
k_{in}	Constante de velocidad de reacción intrínseca	$(cm^3 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}) \cdot (cm^3 \cdot mol^{-1})^{0.45}$
K_i	Constante de equilibrio de adsorción del compuesto i en la superficie s	$m^3 \cdot kmol^{-1}$
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	$g \cdot mol^{-1}$

Q_L	Flujo volumétrico modelo de Paraskos	$m^3 \cdot h^{-1}$
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	$cm^3 \cdot mol^{-1} \text{ pies}^3 \cdot lb^{-1}$
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 [1]	
y	Exponente de LHSV [1]	
z	Coordenada axial en el lecho catalítico del reactor,	cm
α_1, α_2	Coefficientes 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	$mPa \cdot s (cp)$
λ_i	Coefficiente de solubilidad del compuesto gaseoso i en el aceite	$lstd \cdot kg^{-1} \cdot MPa^{-1}$
$v_S, v_{H_2}, v_{HC}, v_{H_2S}$	Coefficientes estequiométricos	
λ_{ea}	Conductividad térmica axial efectiva del reactor	$J \cdot (m \cdot K)^{-1}$
λ_{er}	Conductividad térmica radial efectiva del reactor	$J \cdot (m \cdot K)^{-1}$
ρ_B	Densidad volumétrica del lecho catalítico	$g[Cat. + Inerte] \cdot cm^{-3}$
ρ_f	Densidad del fluido	$g \cdot cm^{-3}$

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

ABREVIATURAS

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

RESUMEN

TÍTULO: MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE UN REACTOR DE HIDRODESULFURACIÓN USANDO LA TEORÍA DE DOBLE PELÍCULA*

AUTOR: MONTES TENORIO, Andrés Mauricio, y, DÍAZ SEPÚLVEDA, Pedro Luis**

DIRECTOR: Martínez Rey, Ramiro

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

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se realizó el planteamiento y solución del modelo matemático para la hidrodesulfuración (HDS) de diferentes fracciones de crudo utilizando la teoría de doble película. Como objetivos adicionales se tiene la determinación de las correlaciones adecuadas y el diseño del método de cálculo numérico general para diferentes fracciones de petróleo.

El desarrollo del trabajo, comenzó con la identificación de los diferentes modelos matemáticos propuestos en estudios previos, sobre la HDS; esto permitió escoger el modelo matemático heterogéneo basado en la teoría de doble película y un tipo de expresión de velocidad de reacción general, que se pudiera ajustar a diferentes casos en el hidrotratamiento de combustibles.

Una vez seleccionada la cinética y el modelo matemático, la simulación para la hidrodesulfuración de un reactor de lecho escurrido (trickle-bed) a condiciones isotérmicas e isobáricas tomó lugar mediante el planteamiento de un sistema DAE. Este sistema compuesto por ecuaciones algebraicas y diferenciales, representaron los balances de masa, el cálculo de parámetros y las diferentes condiciones de operación del reactor. El sistema DAE se resolvió utilizando el solver ode15s de MATLAB, junto a la aplicación del comando odeset que modifica el solver. La validación del modelo fue realizada con los datos presentados por Korsten y Hoffmann [1].

* Proyecto de grado.

** Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ramiro Martínez Rey.

ABSTRACT

TITLE: MODELING AND SIMULATION OF REACTOR FOR HYDRODESULFURIZATION USING THE DOUBLE LAYER THEORY*

AUTHORS: MONTES TENORIO, Andrés Mauricio and DÍAZ SEPÚLVEDA, Pedro Luis**

DIRECTOR: Martínez Rey, Ramiro

KEYWORDS: Hydrodesulfurization, hydrotreating, trickle-bed reactor.

DESCRIPTION:

In this work, a mathematical model for hydrodesulfurization (HDS) using the double layer theory for crude fractions was carried. The determination of appropriate correlations and the structure design of numerical calculation were also additional objectives.

The development of this study began with the identification of the different mathematical model in previous studies of HDS; this allowed to choose the mathematical model base on the double layer theory and a type of chemical reaction kinetics, which could be adjusted to different cases in hydrotreating of fuels.

Once the kinetics and the mathematical model was selected, the simulation for hydrodesulfurization of tricked bed reactor for isothermal and isobaric conditions, took place by setting up a DAE system, this system composed of algebraic and differential equations represented the mass balances, parameter calculations and different operating conditions of the reactor. The DAE system was solved using the solver ode15s of MATLAB, by the application of odeset to modify the solver. Model validation was performed with the data presented by Korsten and Hoffmann [1].

* Bachelor thesis.

** Physicochemical Engineering Faculty, Chemical Engineering School, Project Director: Ramiro Martínez Rey.

INTRODUCCIÓN

La industria de los combustibles representa un renglón destacado dentro de la economía actual; que sean la principal fuente de energía a nivel mundial lo confirma, por lo que los procesos como la hidrodesulfuración, enfocados en mejorar la calidad de estos resultan necesarios.

El hidrotratamiento catalítico es una tecnología que ha recibido mucho interés en los últimos años debido a la creciente demanda de combustibles fósiles más limpios y al aumento en las restricciones ambientales que limitan la concentración de contaminantes como el azufre, aromáticos y metales. La hidrodesulfuración consiste en hacer reaccionar crudo o fracciones del mismo con hidrógeno, en presencia de un catalizador tipo sulfuro a condiciones severas de presión y temperatura con el fin de remover el azufre a través de reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis [2].

Disponer de una herramienta que permita 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; este modelo requiere incluir el mayor número de las reacciones posibles, pero incluir todos los fenómenos que ocurre en el proceso es imposible. Para el HDS de fracciones de crudos, uno de los trabajos destacados es el realizado por H.Korsten y U.Hoffmann [1] en 1996, donde los autores describen una cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood y un modelo heterogéneo unidimensional para el balance de masa. Una complicación adicional en el modelo surge porque se presenta un sistema de ecuaciones diferenciales-algebraicas que es necesario resolverlo simultáneamente. Adicionalmente el problema es “stiff” y la solución numérica por los métodos clásicos exige una disminución significativa del paso de integración con el fin de evitar inestabilidades numéricas [3]. Sin embargo, la utilización de pasos pequeños de

integración en los métodos numéricos clásicos conduce a un aumento en el error de redondeo.

Este proceso es de suma importancia en la industria y por lo tanto varios autores han estudiado este proceso. Por ejemplo, en 1983, Tarhan [4], H.Korsten y U.Hoffmann [1] en 1996, Cotta, Maciel y Filho en el 2000 [5] y Mederos, Rodríguez, Ancheyta y Arce en 2006 [6] 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 [7] hasta algoritmos genéticos para describir la cinética [8].

En este trabajo se planteará la estructura de cálculo de un programa que permita predecir el grado de hidrodeshulfuración de diferentes fracciones de petróleo. La cinética y el modelo matemático del reactor serán seleccionados a partir de información recopilada en investigaciones disponibles en la literatura, con el fin de establecer un modelo basado exclusivamente en la hidrodeshulfuración. El programa para simular la HDS a escala piloto es configurable a condiciones de operación isotérmicas e isobáricas, 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 hará con los estudios realizados por H.Korsten y U.Hoffmann [1] donde se simulara el proceso de hidrodeshulfuración de un gasóleo de vacío a las condiciones de operación y propiedades de los compuestos presentadas por ellos.

Uno de los aportes más significativos del trabajo realizado, es que durante el desarrollo se planteó un esquema general de cálculo con el punto adicional de

adaptarse a próximos estudios y escalamientos a reactores industriales, este escalamiento permitirá una visión general al usuario del software. Así mismo en el modelo del reactor trickle-bed se destaca la aplicación odeset de MATLAB la cual modifica la configuración del “solver” utilizado que permite solucionar el sistema DAE. Todo esto le otorga al trabajo un enfoque industrial atractivo, al usar herramientas computacionales para simular el comportamiento del proceso a diferentes condiciones de operación industrial.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 HIDRODESULFURACIÓN

La hidrodesulfuración consiste en la remoción de compuestos órgano-azufrados de fracciones de petróleo y su conversión específica a H_2S mediante reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. La dificultad para remover azufre sigue el siguiente orden: parafinas < naftenos < aromáticos [9]. Los tipos de compuestos azufrados pueden ser clasificados como mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y dibenzotiofenos sustituidos; la facilidad de remoción sigue el mismo orden empezando con los mercaptanos como los más fáciles y los dibenzotiofenos como los más difíciles.

1.2 REACCIÓN GENERAL DE HIDRODESULFURACIÓN

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

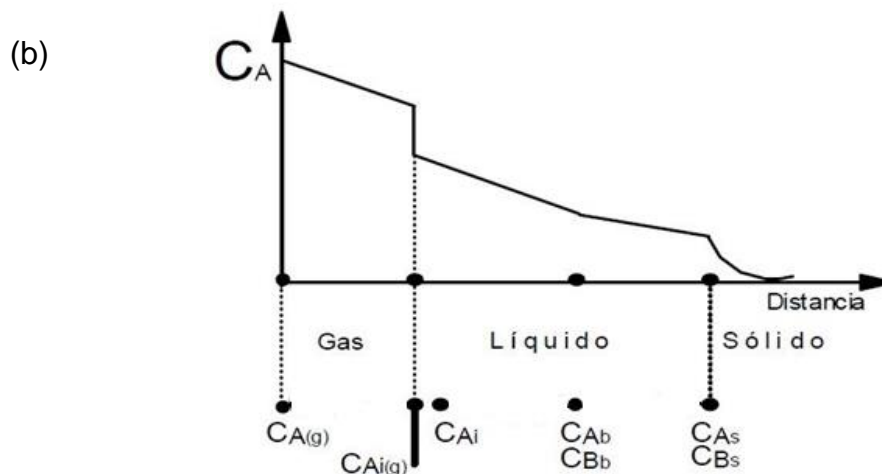
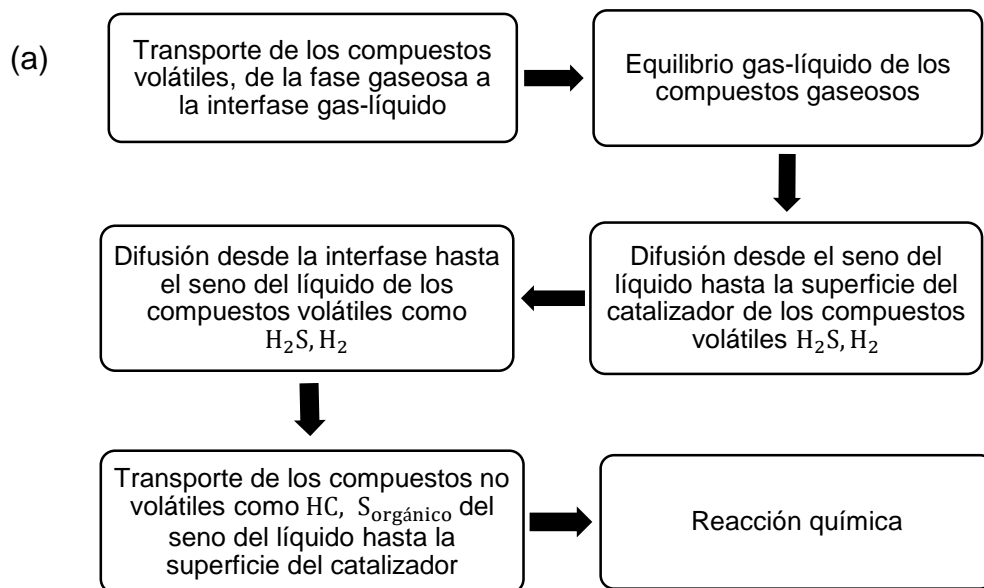


Donde $v_S, v_{H_2}, v_{HC}, v_{H_2S}$ son los coeficientes estequiométricos para el azufre orgánico, hidrógeno, hidrocarburo libre de azufre y ácido sulfhídrico respectivamente. El azufre orgánico se refiere a todos los compuestos azufrados presentes en el hidrocarburo. En la literatura existen varios artículos donde se resume el estado del arte de la reacción, cinética y tecnología de la HDS entre estos tenemos McKinley [10], Schuman and Shalit [11], Weisser and Landa [12], Gates y otros [13], Mitchell [14], Ohtsuka [15], Massoth [16], Delmon [17], Furimsky [18], Grange [19], Ratnasamy, Sivashanker [20] y Vrinat [21].

1.3 MECANISMO DE TRANSPORTE DE MASA EN EL REACTOR

La reacción se presenta en la superficie del catalizador, por lo tanto los reactivos siguen los siguientes pasos para el transporte de masa desde el seno de los fluidos hasta la superficie del catalizador. Los diferentes pasos del mecanismo de transporte de masa en el reactor son mostrados en la Figura 1.1, así como el perfil de concentración de los reactivos.

Figura 1.1. (a) Mecanismo de transferencia de masa en el reactor. (b) Perfil de concentración de los reactivos.



1.4 CARACTERÍSTICAS DEL REACTOR DE HDS

Los reactores de lecho fijo son reactores comúnmente usados en sistemas comerciales de hidrodesulfuración. Entre estos encontramos los “trickle-bed reactor” (TBR) los cuales son reactores donde la fase líquida y la fase gas fluyen en co-corriente o contra corriente a través del lecho catalítico donde la reacción toma lugar [10], siendo el gas la fase continua y el líquido la fase dispersa como se muestra en la Figura 1.2, además el esquema del reactor trickle-bed se puede ver en la Figura 1.3. Donde es común asumir que la resistencia a la transferencia de masa en la fase gas puede ser despreciable y que la reacción no ocurre en ella [1,22]. La catálisis de los reactores industriales es generalmente evaluada en plantas pilotos para generar datos cinéticos y observar el comportamiento del proceso a diferentes condiciones de operación. La longitud de los reactores industriales es normalmente entre 10-20 más grande que la de reactores pilotos; por lo tanto no es posible operar reactores industriales y pilotos a la misma LHSV y a la misma velocidad de masa superficial simultáneamente [22]. En la práctica se encuentra que las bajas velocidades de masa superficial en reactores de escala piloto, hace que se presente humectación incompleta en algunas partículas, mas aún, el retromezclado axial, los efectos de pared y la mala distribución del líquido son problemas que se presentan en plantas pilotos, mientras que en plantas industriales estos problemas son despreciables. Las diferencias en las características y operación de un reactor industrial y un reactor piloto son mostradas en la Tabla 1.1.

Figura 1.2. (a) Esquema de un reactor "trickle-bed" en co-corriente. (b) Régimen de flujo trickle; fase continua: gas, fase dispersa: líquido

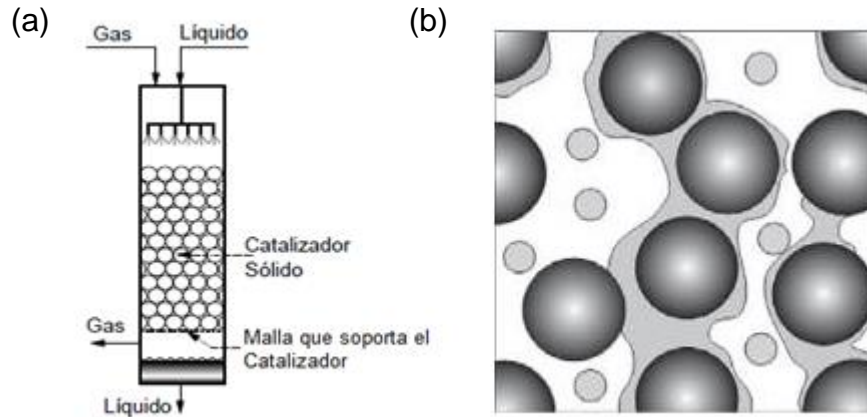


Tabla 1.1. Diferencias entre reactores trickle-bed de planta piloto y de planta industrial.

	Reactor de Planta Piloto	Reactor Industrial
Temperatura, °C	320	320
Presión, MPa	4.0	4.4
LHSV, h ⁻¹	0.2	3.0
H ₂ /HC, m ³ /m ³	200	160
Diámetro del reactor, m	0.005-0.1	1-4
Longitud del lecho, m	0.5-2.0	10-25
u _L , cm/s	0.08-0.25	0.8-2.5
u _G , cm/s	1.48-220	14.8-2200
Humectación	Parcial	Completa
Dispersión axial	Significativa en algunos casos	Despreciable
Irrigación del catalizador	Pobre	Muy buena
Transferencia de masa	Pobre	Muy buena
Canalización	Significante	Insignificante
Modo de operación	Isotérmico	No isotérmico

1.5 VARIABLES OPERACIONALES

1.5.1 Presión parcial de hidrógeno: la presión de operación depende principalmente del tipo de carga y de la pureza de la corriente de hidrógeno; a medida que aumenta el punto de ebullición de la carga se necesita más presión para hacerla reaccionar debido al aumento de los compuestos azufrados en ella y la mayor resistencia termodinámica que presentan estos en ser hidrogenados. En la Tabla 1.2 se presentan los intervalos que toma la presión parcial de hidrógeno para hidrodesulfurar diferentes cargas.

Tabla 1.2. Presiones parciales de hidrógeno por tipo de carga.

Carga	Presión parcial del Hidrógeno, MPa
Nafta	0.6-0.9
Diésel	2.5-4.4
Residuo de vacío	9.8-14.7

1.5.2 Temperatura: el efecto del incremento de la temperatura de reacción es aumentar la velocidad de reacción y con ello el grado de desulfuración. La reacción de HDS es exotérmica con aproximadamente un calor de reacción de -251000 kJ/mol [4]. Por otro lado al igual que la presión parcial de hidrógeno la temperatura de HDS aumenta en forma monotonica con el aumento del punto de ebullición de la corriente de alimentación a tratar.

1.5.3 Velocidad espacial: controla el tiempo de residencia de los reactivos en el reactor; manteniendo todas las condiciones constantes, el incremento de la velocidad espacial trae consigo una poca desulfuración; cuando esto sucede se puede contrarrestar con un aumento ligero de la temperatura.

1.6 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La cinética y los modelos de reacciones de HDS han sido estudiados extensamente en la literatura científica desde los últimos 70 años. El modelo más simple para la HDS es el unidimensional homogéneo con una velocidad de reacción global de primer orden. La ecuación diferencial obtenida del balance de masa en un elemento diferencial de volumen, el cual contiene un diferencial de peso de catalizador (dW):

$$\frac{dF_s}{dW} = Q_L \frac{dC_s^L}{dW} = -r_s^{[C]} = \eta k_{in} C_s^L \quad (1.2)$$

Integrando se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln \frac{(C_S^L)_0}{(C_S^L)_f} = \frac{\eta k_{in}}{\left(\frac{Q_L}{W}\right)} = \frac{\eta k_{in} \rho_c}{LHSV} \quad (1.3)$$

La complejidad de la reacción puede razonablemente tomar lugar asumiendo una cinética de orden n donde $-r_s = \eta k_{in} (C_S^L)^n$, con $n \neq 1$. La ecuación final para este caso resulta:

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(C_S^L)_f^{n-1}} - \frac{1}{(C_S^L)_0^{n-1}} \right] = \frac{\eta k_{in}}{LHSV} \quad (1.4)$$

Este modelo predice que el logaritmo de la concentración de los compuestos de azufre varía inversamente con el LHSV.

En 1974 Paraskos y otros [23], estudiaron el efecto de la humectación incompleta y el retro mezclado en reactores trickle-bed de hidrotratamiento. Ellos encontraron que la variación en el logaritmo versus $1/LHSV$ 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:

$$\ln \frac{(C_S^L)_0}{(C_S^L)_f} = \frac{k_{in} b Q_L^\beta}{(LHSV)^{1-\beta}} \quad (1.5)$$

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 [23] 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 [2] 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 H₂/HC en el intervalo de 200 a 700 Nm³/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 composición de la carga (azufre, nitrógeno y aromáticos).

El trabajo de investigación adoptó la estrategia propuesta por Ganguly [24] 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:

$$C_f = C_0 \cdot e^{\left[-k_0 \cdot RCH \cdot LHSV^y \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT} \right)} \right]} \quad (1.6)$$

Donde C_f, C₀ corresponde a las concentraciones finales e iniciales de azufre respectivamente y k₀ 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 y otros [23], presenta las mismas limitaciones del modelo de Paraskos y otros [23] anteriormente mencionadas.

Froment y otros (1994) [25] presentaron el modelamiento cinético y simulación del reactor de HDS de fracciones tipo diésel, las cuales contenían benzotiofenos, dibenzotiofenos y 4,6-dimetildibenzotiofeno como compuestos azufrados. El modelo cinético desarrollado por estos autores fue basado 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.

Korsten y Hoffman [1] reportaron en 1996 un modelo de un reactor de tres fases para la HDS de reactores pilotos trickle-bed. 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.

Matos y Guirardello [26] en 1999 presentaron un modelo heterogéneo en contra corriente para la descripción de la HDS en un TBR; en este modelo tuvieron en cuenta la disminución de la eficacia con respecto al tiempo, la dispersión axial y cinética de primer orden. 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 [5] 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.

Jinwen y Zbigniew [27], 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. El montaje utilizado en el estudio y sus ecuaciones correspondientes se muestran en el anexo B.

Chowdury y otros [28] en el 2002, publicaron un estudio acerca de la HDS de diésel en un TBR. 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 [29, 30] desarrollaron modelos pseudohomogéneos de reactores TBR para el hidrotratamiento de fracciones de crudo. Dimitrios [29] usa fracciones de petróleo livianas y tiene en cuenta la vaporización parcial del líquido. Por otro lado, Bellos [30] 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.

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 [31] presentan un estudio de un TBR en dos etapas, uno operado en co-corriente y otro en contracorriente 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%.

En el 2004 Ancheyta y Rodríguez [32], presentaron resultados para la simulación de un TBR donde tuvieron en cuenta la HDS, HDN y HDA. El modelo se basó los

estudios presentados por Korsten y Hoffman [1] y 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.

Ancheyta y otros [33] en el 2006 extendieron el estudio anterior para formular un modelo dinámico. Para tener en cuenta, 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 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.

1.7 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 importancia clasificarlos para tener en cuenta sus restricciones y posibles aplicaciones. Esta clasificación se presenta en

la Tabla 1.3, 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 1.3. 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	HII: HI +	Gradientes intrapartícula
Bidimensional.	PIII: PII +	Mezclado radial	HIII: HII +	Mezclado radial

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), hidrotreamiento de combustibles (HI) y descomposición de H_2O_2 (PI). Los balances, las ventajas y desventajas para los dos modelos se presentan en el anexo C.

Investigaciones acerca de la hidrosulfuración han demostrado que existe un efecto inhibitorio cuando existe presencia de H_2S [13, 21, 34, 35, 36] y como la presión parcial de H_2S aumenta la largo del lecho los modelos pseudohomogéneos no arrojan resultados acordes a las reacciones de hidrosulfuración debido a que se omite la transferencia de masa entre las fases presentes y los cambios de concentración en la 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]

2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

El desarrollo de este trabajo se produjo en seis etapas secuenciales como se muestra en la Figura 2.1. En primer lugar se hizo una selección del modelo matemático del TBR, el cual fue un modelo heterogéneo unidimensional en el balance de masa, posteriormente se plantearon los balances másicos en las diferentes fases. La selección de correlaciones para la transferencia de masa, propiedades bajo condiciones de operación que permitieran el modelo vino a continuación. Siguiendo la secuencia se escogió un modelo cinético de tipo Langmuir-Hinshelwood propuesto por H.Korsten y U.Hoffmann [1]. Dada la magnitud y complejidad del sistema de ecuaciones resultante, se consideró conveniente utilizar MATLAB como herramienta computacional y el “solver ode15s” para la solución. La programación obtenida del reactor de HDS dio como resultado un sistema de ecuaciones diferenciales-algebraicas (DAE), en consecuencia se tuvo que utilizar la función “odeset” de MATLAB para solucionar el problema DAE. La validación del modelo matemático y la estructura de código se realizó con los estudios presentados por Korsten y Hoffmann [1], donde se simuló la HDS de un gasóleo de vacío.

2.1 SELECCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

Debido a las consideraciones presentadas en el anexo C se escogió el modelo heterogéneo para simular la HDS, Para nuestro caso se seleccionó el modelo desarrollado por Korsten y Hoffmann [1].

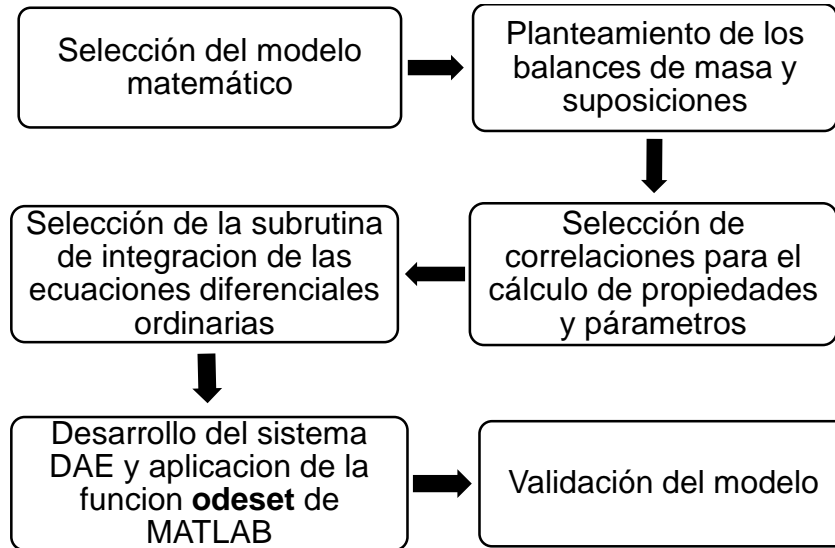
2.2 PLANTEAMIENTO DE LOS BALANCES DE MASA

Se considera un patrón de flujo pistón a lo largo del reactor debido a las distribuciones de tiempo de residencia experimentales reportadas por H.Korsten y U.Hoffmann [1]. Para la formulación de los balances de masa se asumen las consideraciones siguientes:

- Operación isotérmica
- Operación Isobárica
- La actividad del catalizador no cambia.
- Los gradientes radiales de concentración son despreciables.
- Los gradientes radiales de concentración son despreciables.
- Flujo pistón en el reactor (no hay efectos de retromezclado).
- Las velocidades del fluido no cambian a lo largo del reactor.
- Distribución homogénea del catalizador en el lecho.
- El gas y el líquido están en equilibrio en la interfase.
- No hay vaporización y condensación parcial del aceite.
- La reacción se da en la superficie del catalizador y no en la fase líquida o la fase gaseosa.
- La transferencia de masa intrapartícula dentro de los poros está incluida en el factor de efectividad.

Una explicación de estas consideraciones se puede consultar en el anexo D.

Figura 2.1. Etapas secuenciales realizadas durante el presente trabajo.



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

La deducción de las ecuaciones se presenta en el anexo G.

- 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:

$$k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) = -v_i \rho_B \zeta \eta r_{C_i}, \quad i = 1,2,3,4 \quad (2.7)$$

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 $z = 0$

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

2.3 SELECCIÓN DE CORRELACIONES PARA EL CÁLCULO DE PROPIEDADES Y PARÁMETROS

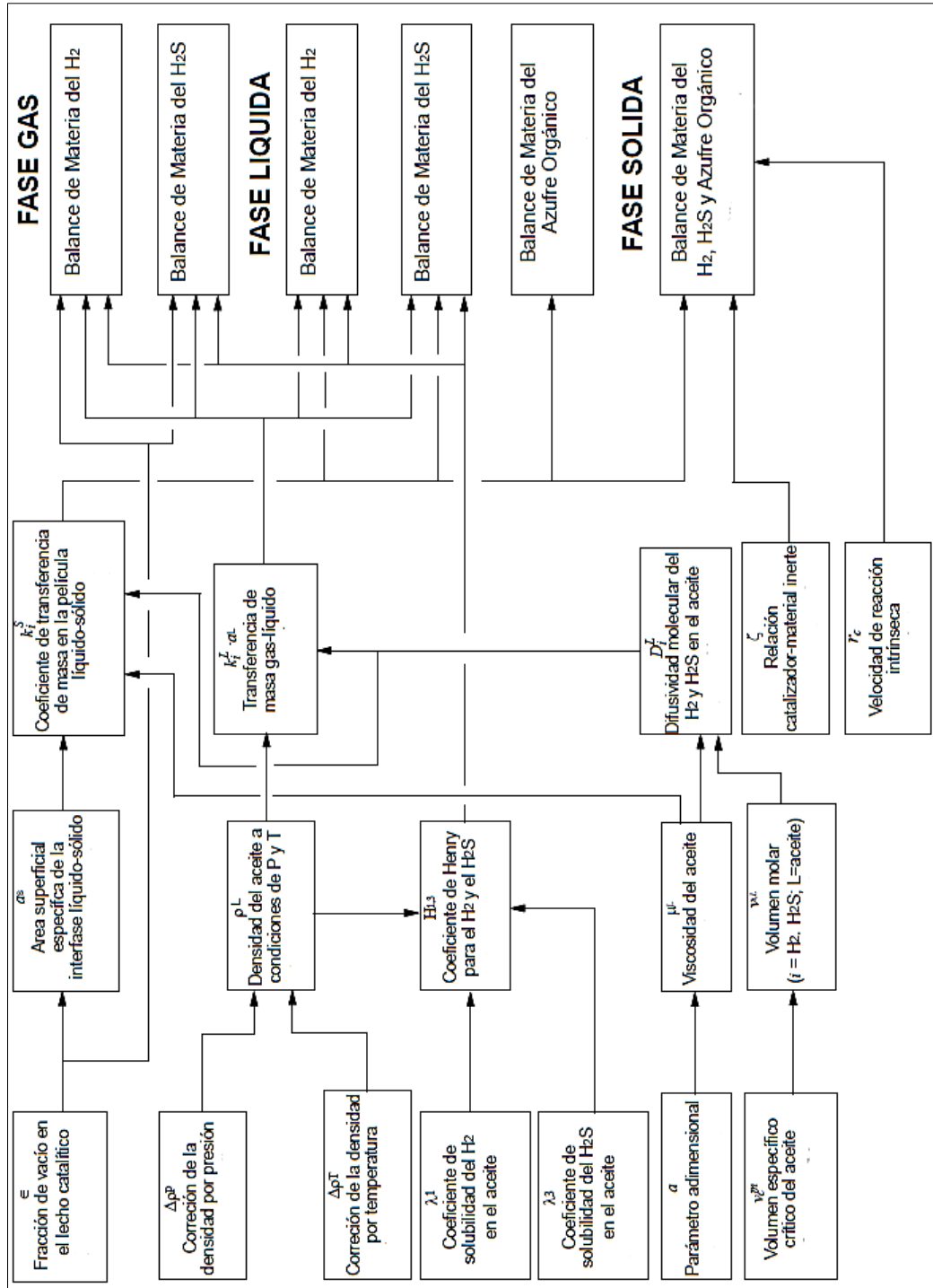
Las correlaciones utilizadas para calcular los coeficientes de transferencia de masa, solubilidad, constante de Henry y parámetros fisicoquímicos son mostradas en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Correlaciones utilizadas en el modelo matemático.

Ecuación	
$C_4^L = \frac{\rho_L W_4}{PM_L}$	
$\rho_L(P, T) = \rho_0 + \Delta\rho_P - \Delta\rho_T$ $\Delta\rho_P = [0.167 + 16.181 \times 10^{-0.0425\rho_0}] * \frac{P}{1000}$ $- 0.01[0.299 + 263 \times 10^{-0.0603\rho_0}] * \left[\frac{P}{1000} \right]^2$ $\Delta\rho_T = [0.0133 + 152.4(\rho_0 + \Delta\rho_P)^{-2.45}] * (T - 520)$ $- 8.1 \times 10^{-6} - 0.622 \times 10^{-(\rho_0 + \Delta\rho_P)} (T - 520)^2$	Ecuación de Standing-Katz presentada por Ahmed [37]
$H_i = \frac{v_N}{\lambda_i \rho_L}$	Ley de Henry
$\lambda_{H_2} = a_0 + a_1 T + a_2 \frac{T}{\rho_{20}} + a_3 T^2 + a_4 \frac{1}{\rho_{20}^2}$ $\lambda_{H_2S} = \exp(3.367 - 0.00847 T)$	Korsten y Hoffman [1]
$\frac{k_i^L a_L}{D_i^L} = \alpha_1 \left(\frac{G_L}{\mu_L} \right)^{\alpha_2} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L} \right)^{1/2}$	S.Goto y J.Smith [38]
$\mu = 3.14 \times 10^{10} * (T - 460)^{-3.444} * [\log_{10}(API)]^a$ $a = 10.313 * \log_{10}(T - 460) - 36.447$	Ecuación de Vogel, que presenta R.Reid [39]:
$D_i^L = 8.93 \times 10^{-8} * \frac{v_L^{0.267}}{v_i^{0.433}} * \frac{T}{\mu_L}$	Correlación de Tyn-Calus reportada por R.Reid [39]:
$v = 0.285 * v_c^{1.048}$	Correlación reportada por R.Perry y D.Green [40]
$v_c = (7.5214 \times 10^{-3} * T_{MeABP}^{0.2896} * \rho_0^{-0.766}) \cdot PM$	Correlación de Riazi-Daubert, presentada por T.Ahmed [37]:
$\frac{k_i^S}{D_i^L a_s} = 1.8 \left(\frac{G_L}{\mu_L a_s} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L} \right)^{1/3}$	ecuación de Krevelen-Krekels reportada por G.Froment y K.Bischoff [25]
$a_s = \frac{6}{d_p} (1 - \varepsilon)$	
$\varepsilon = 0.38 + 0.073 \left[1 + \frac{\left(\frac{d_t}{d_p} - 2 \right)^2}{\left(\frac{d_t}{d_p} \right)^2} \right]$	Ecuación propuesta por Haughey y Beveridge [25]:
$\zeta = \frac{V_c}{V_c + V_i}$	
$r_c = k_{app} \frac{(C_s^S)^{m_1} (C_{H_2}^S)^{m_2}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^S)^2}$	Korsten y Hoffmann [1]

La secuencia de cálculo de cada correlación se presenta en la Figura 2.2.

Figura 2.2. Secuencia de cálculo para las correlaciones utilizadas en el modelo.



2.4 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. Los diferentes sistemas de solución diseñados por MATLAB para la solución de problemas stiff son presentados en el anexo E.

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 [3], el cual combina un método explícito con un implícito, donde el primero predice una aproximación de la solución y el segundo la corrige.

2.5 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 2.2

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

$$\text{odeset}('Mass', M, 'MassSingular', 'yes', 'MStateDependence', 'none') \quad (2.8)$$

Tabla 2.2. Estructura del ode15s utilizado.

[z, y] = ode15s(@HDS_REACTOR, zspan, y_0, 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 sólido de los compuestos
Options	Estructura que modifica el ode

El problema DAE consistió en un conjunto de ecuaciones algebraicas y diferenciales que se resolvieron simultáneamente. El planteamiento matemático se abordó de la siguiente forma:

Teniendo la matriz singular $M(z, y)$ entonces:

$$M(z, y)y' = f(z, y) \quad (2.9)$$

Un DAE tiene solución cuando existe una curva py_0 tal que $M(z_0, y_0)py_0 = f(z_0, y_0)$.

Definición de la función odeset:

- Definición de la Matriz másica M .

$$M = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

La Matriz M es una matriz idéntica donde los últimos tres valores de su diagonal corresponden a cero. Los primeros cinco valores de la diagonal

hacen referencia a las ecuaciones diferenciales. Los tres últimos ceros corresponden a las ecuaciones algebraicas. Esta es la forma como el ode15s diferencia que ecuaciones corresponden a diferenciales y cuales a 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”.

2.6 VALIDACIÓN

Para la validación del modelo matemático TBR desarrollado en este trabajo, se corrió el programa a partir del script de MATLAB con unas condiciones previamente definidas. El programa generó las siguientes curvas: presiones parciales de hidrógeno y ácido sulfhídrico, concentraciones de hidrógeno, ácido sulfhídrico y azufre orgánico en el líquido, concentraciones de hidrógeno, ácido sulfhídrico y azufre orgánico en la superficie catalítica. Se compararon solo las curvas de la presión parcial de hidrógeno, presión parcial de ácido sulfhídrico, concentración de hidrógeno en el líquido, concentración de ácido sulfhídrico en el líquido y concentración de azufre en el líquido contra las reportadas por Korsten y Hoffmann [1]. Los datos utilizados para la validación se encuentran consignados en el anexo F.

3. RESULTADOS

3.1 RESULTADOS DEL CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA EN LA VALIDACIÓN DEL MODELO HETEROGÉNEO

En la Tabla 3.1 se presentan los valores de los coeficientes de transferencia de masa obtenidos en el presente estudio vs los presentados por H.Korsten y U.Hoffmann [1].

Tabla 3.1. Comparación de resultados en el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa.

VARIABLE	PLANTA PILOTO [1]	SIMULACIÓN (CORRELACIONES)	% ERROR ABSOLUTO (RESPECTO A PLANTA PILOTO)
P, MPa		10	
T, °C		370	
$G_L, g/(cm^2 \cdot s)$		0.00572	
Transferencia de masa Gas-Líquido, s^{-1}			
Hidrógeno ($k_1^L a_L$)	7.05×10^{-3}	6.70×10^{-3}	5.0
H ₂ S ($k_3^L a_L$)	6.42×10^{-3}	6.10×10^{-3}	5.0
Transferencia de masa Líquido-Sólido, s^{-1}			
Hidrógeno ($k_1^L a_L$)	7.06×10^{-2}	6.63×10^{-2}	6.2
H ₂ S ($k_3^L a_L$)	6.22×10^{-2}	5.84×10^{-2}	6.1
Azufre Org ($k_4^L a_L$)	2.76×10^{-2}	2.50×10^{-2}	11.0

El error en los valores de los coeficientes de transferencia en la interfase gas-líquido se puede explicar porque el coeficiente de transferencia de masa global gas-líquido puede expresarse de acuerdo a la teoría de doble película en términos de coeficientes de transferencia de masa del lado del líquido y del lado del gas.

$$\frac{1}{K_i^L a_L} = \frac{1}{H_i k_i^G a_L} + \frac{1}{k_i^L a_L} \quad (3.1)$$

Para gases altamente solubles tales como H₂, el valor de la constante de Henry H_i es mayor que la unidad, y se puede asumir que el valor de transferencia de masa

global es aproximadamente igual al de transferencia de masa del lado del líquido $k_i^L a_L$.

El mayor porcentaje de error que se presentó fue para el coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido del azufre; esto puede atribuirse a la suposición donde se asume que debido a la complejidad de la mezcla del combustible, el azufre orgánico tiene la misma densidad, peso molecular, temperatura de ebullición promedio y volumen molar que todo el hidrocarburo. No obstante se puede destacar que las correlaciones presentan de modo general, una buena predicción de los coeficientes de transferencia de masa.

Las Figuras 3.1 a la 3.5, muestran los perfiles de las concentraciones de los componentes para la fase gas y líquida a lo largo del reactor trickle-bed. Cabe anotar además que la buena predicción de los datos de transferencia de masa y el correcto perfil de concentración del H_2S es de vital importancia para modelar el comportamiento de los otros compuestos en el reactor.

La RCH tiene una gran influencia en el contenido de azufre del producto; esto se debe a la inhibición producida por el H_2S en la reacción. Cuando la RCH disminuye, la concentración de H_2S aumenta, dando como resultado una baja eliminación de azufre; por otro lado, el aumento en el flujo de hidrógeno ocasiona un mejoramiento en la transferencia de masa entre las fases y una mejor distribución del aceite [41].

Figura 3.1. Presión parcial de hidrógeno vs longitud del lecho catalítico.

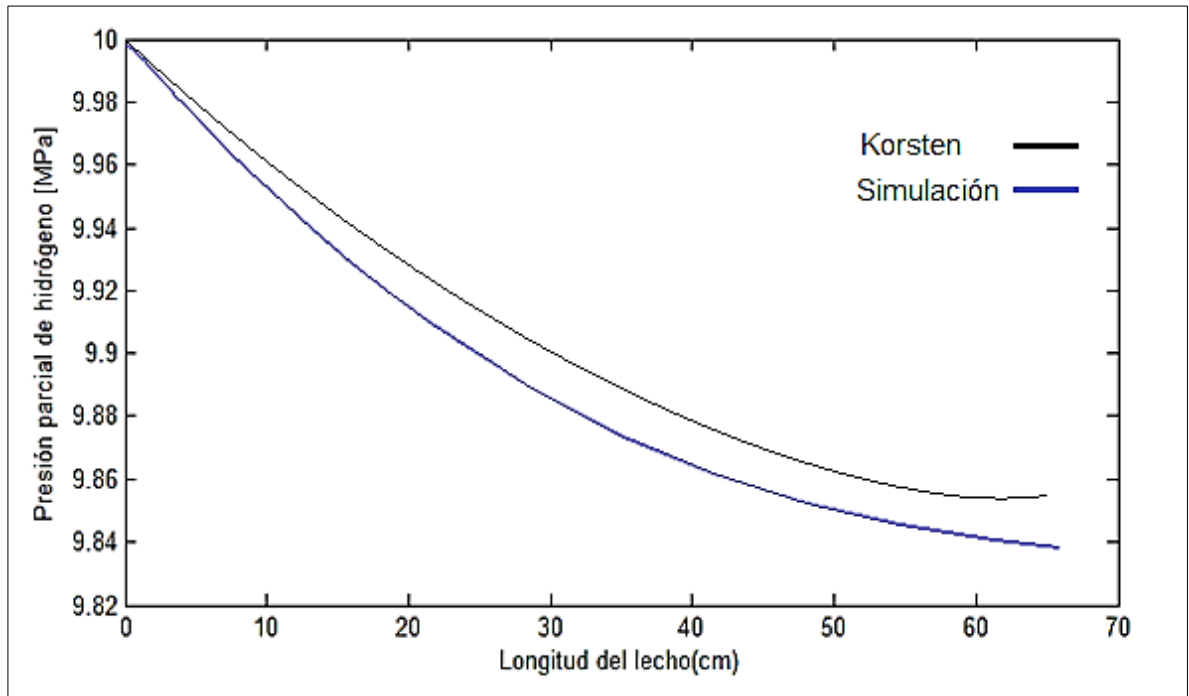


Figura 3.2. Presión parcial ácido sulfhídrico vs longitud del lecho catalítico.

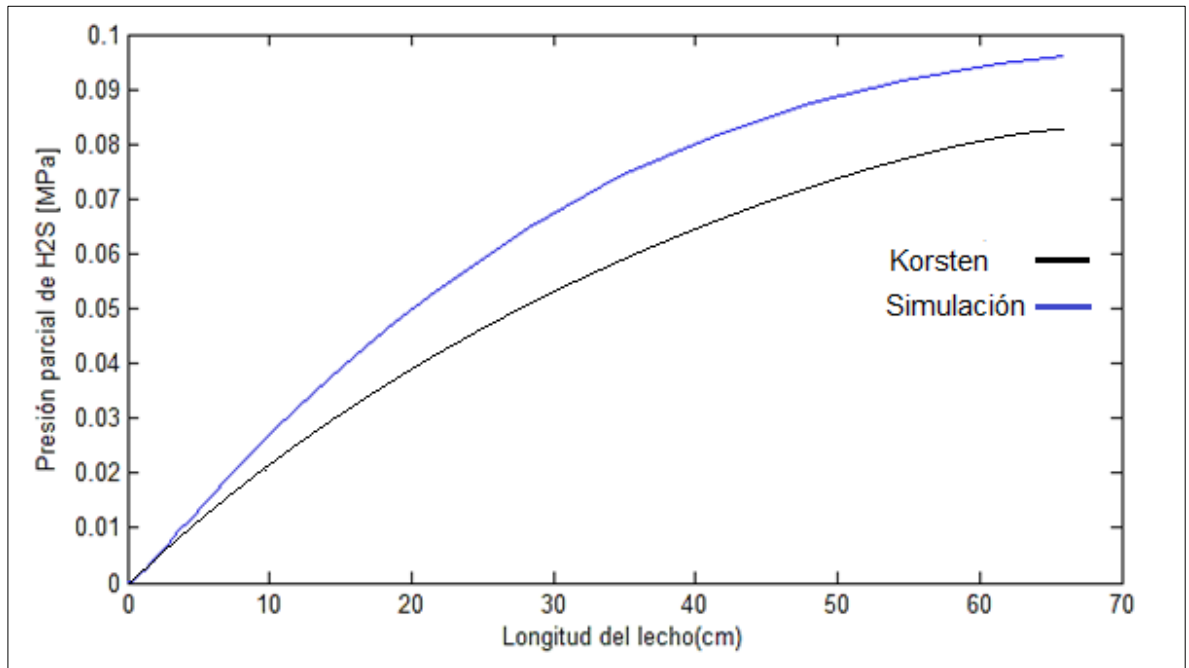


Figura 3.3. Concentración de hidrógeno en el líquido vs longitud del lecho catalítico.

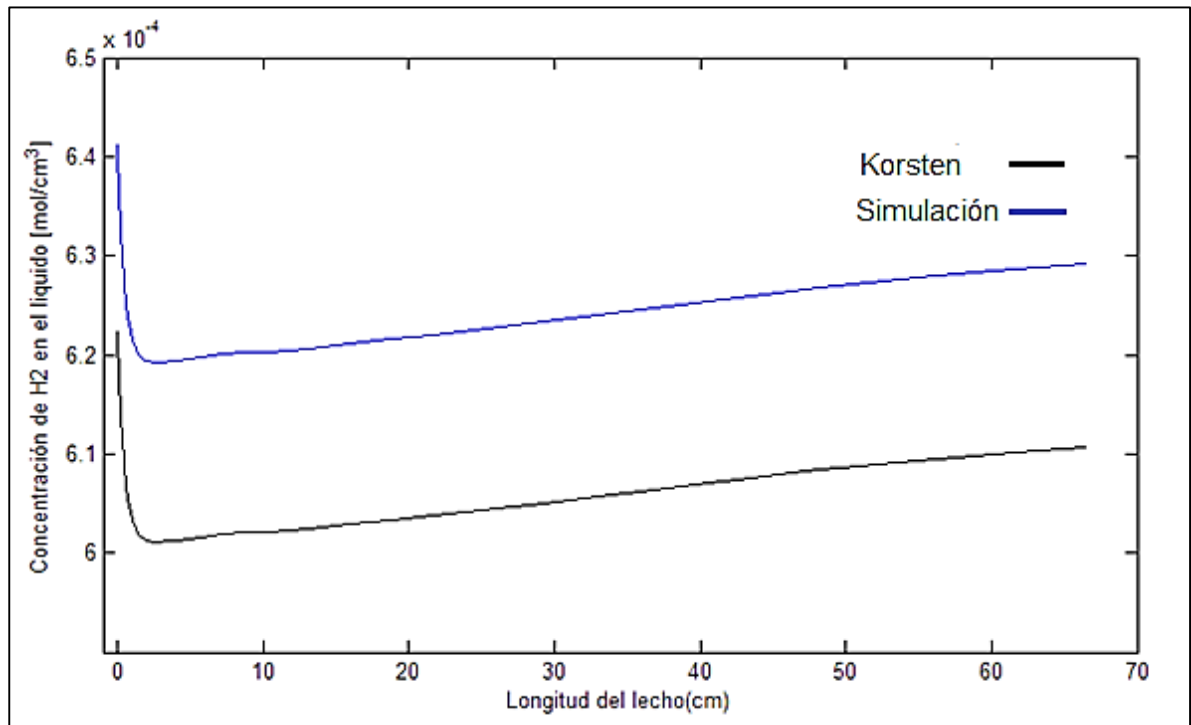


Figura 3.4. Concentración de ácido sulfhídrico en el líquido vs longitud del lecho catalítico.

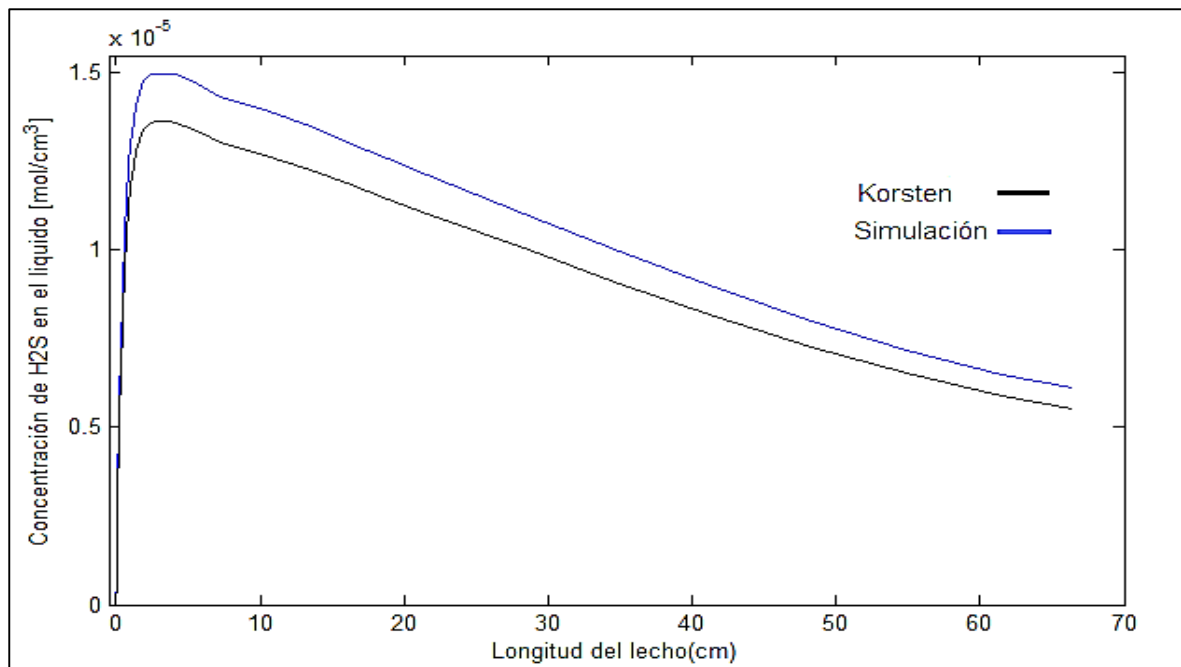
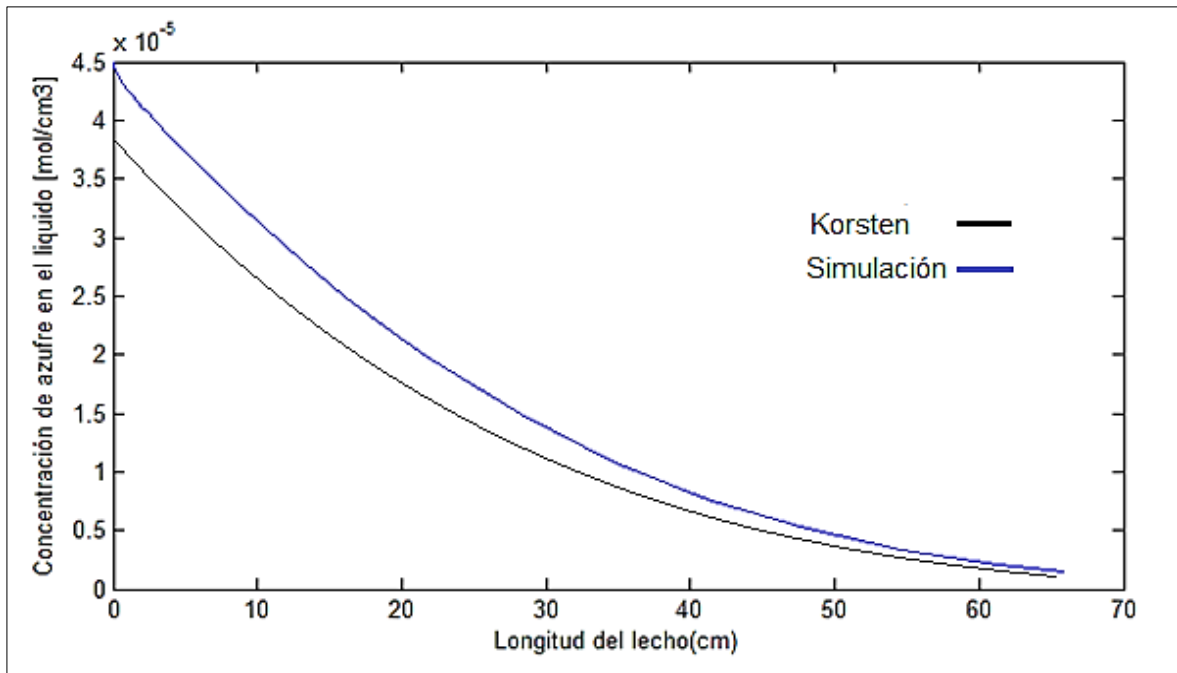


Figura 3.5. Concentración de azufre orgánico en el líquido vs longitud del lecho catalítico.



En la Figura 3.1 se observa como la presión parcial del hidrógeno (curva azul) disminuye en un 1.6 %, y llega a un mínimo de 9.84 MPa, esta disminución se debe al consumo de hidrógeno por parte de la reacción de HDS, pero el pequeño cambio de 10 Mpa a 9.84 MPa es atribuido al gran exceso de hidrógeno que se utiliza en el reactor. En la Figura 3.2 se observa un aumento gradual de ácido sulfhídrico a lo largo del lecho hasta alcanzar un valor máximo de 0.09 Mpa (curva azul); este comportamiento está de acuerdo con el comportamiento conocido.

En la Figura 3.3 (curva azul) se observa como la concentración de hidrógeno comienza en un valor de $6.4 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ y desciende hasta un valor mínimo de $6.2 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$, para luego alcanzar un valor al final del lecho de $6.3 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$. La disminución del 3.1 % al inicio del reactor es producto del efecto predominante que tiene el término correspondiente a la transferencia de masa gas-líquido; la concentración de hidrógeno en el líquido aumenta desde su

mínimo de $6.2 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ hasta su valor final de $6.3 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$; esto se debe a la predominancia de la transferencia de masa desde la superficie catalítica a la fase líquida.

En la Figura 3.4 (curva azul), se observa el comportamiento contrario al de la concentración del hidrógeno en la fase líquida (Figura 3.3). En la Figura 3.4 la concentración del ácido sulfhídrico en la fase líquida se incrementa hasta llegar a un máximo de $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ para luego disminuir de forma gradual a lo largo del reactor hasta llegar a un valor de $0.65 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. El comportamiento de la concentración de ácido sulfhídrico (curva azul) es causado por la diferencia en la velocidad de transferencia entre la interfase gas-líquido, líquido-sólido y la velocidad de reacción, es decir al inicio del reactor $z < 5 \text{ cm}$ el término representado por la transferencia líquido-sólido es el predominante y por esto la concentración en la fase líquida aumenta; luego cuando la transferencia de masa en la interfase gas-líquido tiene un efecto apreciable, la concentración en la fase líquida disminuye.

Comparando las curvas presentes en la Figura 3.5 (azul y negra), la concentración del compuesto de azufre orgánico presenta una tendencia descendente con un valor al final cercano al experimental $0,15 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. De la misma forma al comparar los resultados para la presión parcial de H_2S para ambos modelos, se recrea la misma tendencia ascendente hasta un valor final cercano a 0.082 MPa; lo anterior expuesto, sumado a los bajos porcentajes de error relativo en los cálculos de transferencia de masa, muestra que el modelo, el solver y las correlaciones planteadas en este trabajo, predicen de manera adecuada el proceso de hidrosulfuración para el caso propuesto en este estudio.

En cuanto a la expresión cinética de Langmuir-Hinshelwood utilizada en el modelo; se hizo un ajuste de los parámetros m_1 y m_2 por el método de homotopía [46]

(variación de los parámetros mediante un incremento diferencial previamente establecido). Sin embargo las variaciones de los parámetros en un 3% de su valor, producían discrepancia en los perfiles de concentración menores del 0.5%. Por consiguiente se decidió en este trabajo no intentar hacer un estudio más profundo de este comportamiento. Se sugiere hacer una revisión más amplia de los datos experimentales reportados en la literatura para hacer una regresión no lineal tipo.

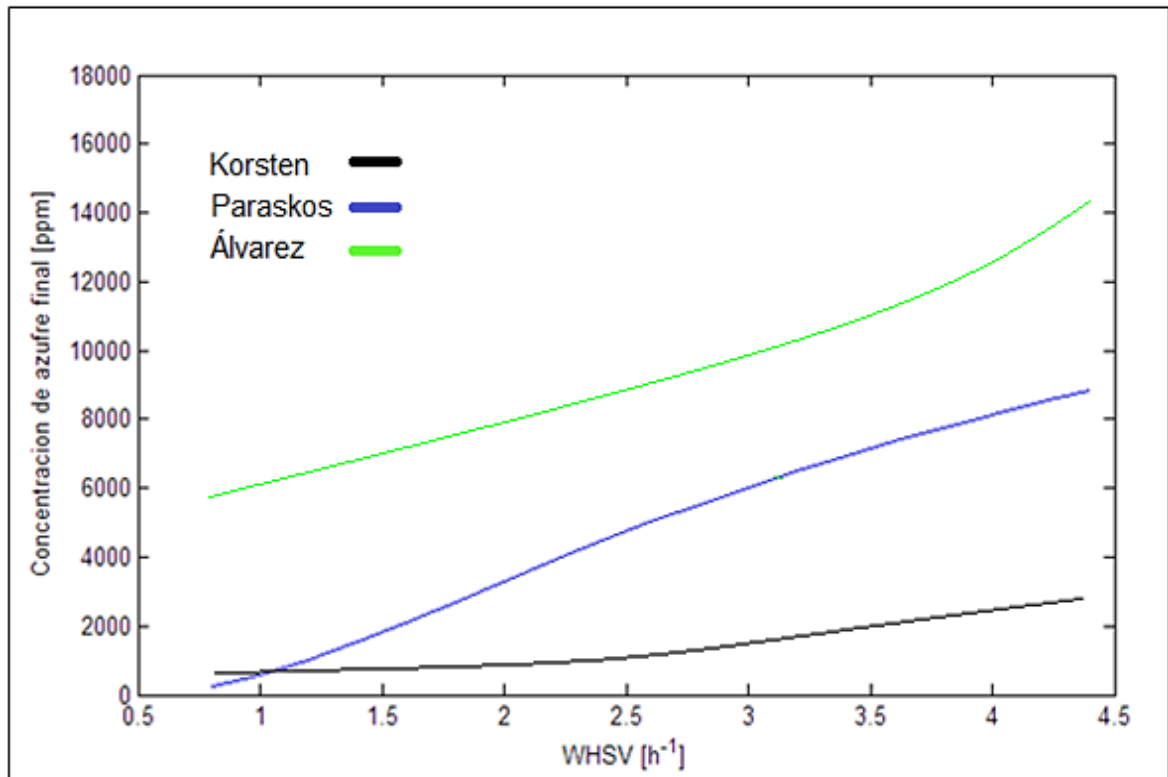
De todos los resultados presentados de las Figuras 3.1 a la 3.5 se puede observar que existen diferencias en los cálculos hechos por Korsten y Hoffmann [1] con los realizados en este trabajo. Por ejemplo en la Figura 3.1 el porcentaje de error está alrededor del 0.2% para $z = 40 \text{ cm}$; para la Figura 3.2 el error presentado en $z = 50 \text{ cm}$ es de 7.6%; en el perfil de la Figura 3.3 la discrepancia en $z = 40 \text{ cm}$ es del 3.3 %; la desviación mostrada en la Figura 3.4 se encuentra alrededor del 2.7% para $z = 40 \text{ cm}$ y para el contenido de azufre en el líquido el error que se encontró fue del 7% para $z = 40 \text{ cm}$. Las discrepancias de los datos de este trabajo con respecto a los de Korsten y Hoffmann [1], puede deberse al método numérico de Runge Kutta empleado por los anteriores autores ya que Runge-Kutta no aborda de manera correcta el problema stiff y la solución del DAE.

En la sección 1.6 se habló sobre el modelo de Paraskos y otros [23] y la derivación planteada por Álvarez [2]. A continuación en la Figura 3.6 se comparan los resultados obtenidos por las ecuaciones 1.3 y 1.6 con los datos experimentales presentados por Korsten y Hoffmann [1].

Los valores η , k_{in} y C_0 para la ecuación 1.3 fueron tomados del estudio de H.Korsten y U.Hoffmann [1], para la ecuación 1.6 la relación hidrogeno hidrocarburo

fue la misma utilizada por H.Korsten y U.Hoffmann [1] y los parámetros x, y y E_a fueron suministrados por ECOPETROL S.A.

Figura 3.6. Concentración de azufre vs WHSV.



En la figura anterior se hace una comparación entre el modelo presentado por Paraskos [23] con datos experimentales y simulados obtenidos por Korsten y Hoffmann [1]. La desviación de la curva simulación propuesta por Paraskos [23] con los datos experimentales, se debe a la fuerte dependencia de la conversión con la eficiencia de humectación en reactores trickle bed a escala piloto. Otro problema que se atribuye al modelo de Paraskos [18] se debe a que los parámetros cinéticos no son ajustados para tener en cuenta la dependencia de las propiedades físicas de la carga, la cantidad de líquido que se vaporiza, el equilibrio entre la fase líquida y gaseosa y el efecto del H_2S en la inhibición de la reacción. Por otro lado el modelo presentado por Álvarez, Hoyos y Zambrano [2] presenta los mismos problemas del

modelo de Paraskos y otros [23] al ser una derivación de este; otra falencia que presenta el modelo es que cuando se cambia la carga, como es la dinámica de una refinería, se tienen que cambiar todas las ecuaciones pseudo-cinéticas. Todo esto hace que el modelo se inviable desde el punto de vista práctico.

4. CONCLUSIONES

- Los modelos pseudohomogéneos tipo Paraskos [23] y tipo Álvarez y otros [2] no son adecuados para la simulación de un problema de hidrodesulfuración; debido a que desprecian las resistencias interfaciales y por lo tanto no estiman las verdaderas concentraciones en las fases (gas, líquida, sólida).
- El modelo presentado por Paraskos [23] y el de Álvarez [2] y otros se restringe mucho para aplicaciones de HDS puesto que los parámetros cinéticos no son ajustados para tener en cuenta la dependencia de las propiedades físicas de la carga, la cantidad de líquido que se vaporiza, el equilibrio entre la fase líquida y gaseosa y el efecto inhibitorio del H_2S en la reacción.
- El modelo heterogéneo desarrollado en este trabajo fue utilizado para simular el comportamiento de un reactor de HDS de planta piloto; los datos calculados mostraron el comportamiento esperado y se encontraron muy cercanos a los reportados por H.Korsten y U.Hoffmann [1]. El mayor porcentaje de error que se presentó fue para el coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido del azufre; esto puede atribuirse a la suposición donde se asume que debido a la complejidad de la mezcla del combustible, el azufre orgánico tiene la misma densidad, peso molecular, temperatura de ebullición promedio y volumen molar que todo el hidrocarburo. El menor error se presentó para los cálculos de los coeficientes de transferencia de masa líquido-gas (5%), este pequeño error puede atribuirse debido a que se asumió que el valor de transferencia de masa global es aproximadamente igual al de transferencia de masa del lado del líquido.

- Los resultados obtenidos con la implementación del ode15s y la función odeset de Matlab muestran un comportamiento de las concentraciones en la fase líquida y sólida similar a las reportadas H.Korsten y U.Hoffmann [1]. La concentración de azufre en el líquido calculada por el modelo muestra una reducción constante a lo largo del lecho, con un valor final cercano al experimental $0,15 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. De la misma forma al comparar los resultados para la presión parcial de H_2S para ambos modelos, se recrea la misma tendencia ascendente hasta un valor final cercano a 0.082 MPa; lo anterior expuesto, sumado a los bajos porcentajes de error absoluto en los cálculos de transferencia de masa, muestra que la estructura del programa, el solver y las correlaciones planteadas en este trabajo, predicen de manera adecuada el proceso de hidrosulfuración para el caso propuesto en este estudio.
- Los errores presentados en los perfiles de concentración a lo largo del reactor se encontraron en un rango entre 0.2% - 7%. Las discrepancias de los datos de este trabajo con respecto a los de Korsten y Hoffmann [1], puede deberse al método numérico de Runge Kutta empleado por los anteriores autores ya que Runge-Kutta no aborda de manera correcta el problema stiff y la solución del DAE.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

[3] The Mathworks Inc. Ordinary Differential Equations. En: MATLAB, The Language of Technical Computing. Versión 5 p. 8-10.

[4] TARHAN, M. Orhan. Catalytic reactor design. McGraw-Hill Companies, 1983.

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

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

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

[8] 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.

[9] ANCHEYTA, Jorge. Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining. John Wiley & Sons, 2011.

[10] MCKINLEY, Joseph B. Catalysis. PH Emmett, Ed, 1957, vol. 5, p. 453.

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

[12] WEISSER, Otto; LANDA, Stanislav. Sulphide catalysts, their properties and applications. Elsevier, 2013.

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

[14] MITCHELL, P. C. H. Catalysis. Chem. Soc. Spec. Periodic Rep., London 1981, 1981, vol. 4, p. 175.

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

[16] MASSOTH, F. E. Characterization of Molybdena. *Advances in Catalysis*, 1979, vol. 27, p. 265.

[17] DELMON, B. *American Chemical Society Petroleum Division Preprints*. 1977.

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

[19] GRANGE, Paul. Catalytic hydrodesulfurization. En: *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 1980, vol. 21, no 1, p. 135-181.

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

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

[22] RODRIGUEZ, M. A.; 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.

[23] PARASKOS, J. A.; FRAYER, J. A.; 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.

[24] 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.

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

[26] 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.

[27] CHEN, Jinwen; RING, Zbigniew; 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.

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

[29] AVRAAM, Dimitrios G.; 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.

[30] 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.

[31] 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.

[32] RODRIGUEZ, M. A.; 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.

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

[34] VAN PARIJS, Ignace A.; 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.; 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, Graham J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. En: Catalysis Today, 2000, vol. 59, no 3, p. 423-442.

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

[38] 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.

[39] REID, Robert C.; PRAUSNITZ, John M.; POLING, Bruce E. The properties of gases and liquids. 1987.

[40] Chemical engineers' handbook. Journal of Chemical Education, 1950, vol. 27, no 9, p. 533.

[41] MEDEROS, Fabián. Desarrollo de un Modelo Dinámico de una Planta Piloto de Hidrotratamiento. México D.F. 2004. 163 h. Trabajo de grado (Magister en Ciencias). Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Sección de Estudios de Posgrado e Investigación.

[42] HLAVACEK, V.; VOTRUBA, J. Steady-state operation of fixed-bed reactors and monolithic structures. En Chemical Reactor Theory, a Review. Prentice-Hall Englewood Cliffs, NJ, 1977. p. 314-404.

[43] 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.

[44] LEVENSPIEL, Octave. The chemical reactor omnibook. Oregon, USA: OSU book stores, 1996.

[45] HOFMANN, U.; HOFFMANN, H. Einfiihrung in die Optimierung. 1971.

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

BIBLIOGRAFÍA

- ANCHEYTA, Jorge. Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining. John Wiley & Sons, 2011.
- BEERS, Kenneth J. Numerical methods for chemical engineering: applications in Matlab. Cambridge University Press, 2006.
- FROMENT, Gilbert F., et al. Chemical reactor analysis and design. New York: Wiley, 1990.
- KORSTEN, Hans; HOFFMANN, Ulrich. Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors. En: AIChE Journal, 1996, vol. 42, no 5, p. 1350-1360.
- MEDEROS, Fabián. Desarrollo de un Modelo Dinámico de una Planta Piloto de Hidrotratamiento. México D.F. 2004. 163 h. Trabajo de grado (Magister en Ciencias). Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Sección de Estudios de Posgrado e Investigación.
- PARASKOS, J. A.; FRAYER, J. A.; 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.
- TARHAN, M. Orhan. Catalytic reactor design. McGraw-Hill Companies, 1983.

ANEXO

Anexo A. Código en Matlab para el Modelamiento del Reactor

```
%Sistemas de ecuaciones DAE para el modelamiento de un reactor trickle-bed
%de hidrodesulfuración isotérmico e isobárico
%Autores: Andrés Mauricio Montes, Pedro Luis Díaz Sepúlveda
%Escuela de Ingeniería Química
%Universidad Industrial de Santander
%Mayo 2016

function principal = HDS_REACTOR();
principal=0;
% Subrutina de condiciones y variables de entrada
condiciones = ajuste_condiciones();

% Subrutina de propiedades calculadas
propiedades = ajuste_propiedades(condiciones);

% Subrutina de vector inicial de estado
y_0 = ajuste_estadoinicial(condiciones, propiedades);

% Matrix mass
M = zeros(8,8);
M(1:5,1:5)=eye(5);

% Estructura de las opciones del odeset
Options=odeset('Mass',M,'MassSingular','yes','MStateDependence','none');

% Longitud del lecho
z_t = input('¿Cuál es la longitud del lecho (cm)?=');

% Solución de la simulación
[z_res,y_res] = ode15s(@sistem_DAE, [0 z_t], y_0, Options, condiciones, propiedades);

% Gráfica de resultados
plot_resultados(z_res, y_res);

principal=1;
return;

function condiciones = ajuste_condiciones();

condiciones.P=1450.37; %PRESION EN psig
condiciones.T=1157.67; %TEMPERATURA EN °R
condiciones.ro15= 58.79; %DENSIDAD A CONDICIONES 15.6°C, 101.3KPA [LB/FT^3]
condiciones.ro20= 0.9120; %DENSIDAD A 20 ° [g/cm^3]
condiciones.PMdiesel=420; % PESO MOLECULAR DEL COMBUSTIBLE lb/lbmol=g/gmol
condiciones.Temb=1303.47; %TEMPERATURA MEDIA DE EBULLICION °R
```

```

condiciones.GL=0.0572; % VELOCIDAD DE FLUJO DE MASA SUPERFICIAL DEL LIQUIDO
[g/(cm^2.s)]
condiciones.Dt= 3 ; %DIAMETRO INTERNO DEL REACTOR [cm]
condiciones.Dp=0.172; %DIAMETRO EQUIVALENTE DEL CATALIZADOR [cm]
condiciones.alf1=7; %PARAMETRO UTILIZADO DE LA CORRELACION DE GOTO&SMITH [19]
condiciones.alf2=0.4; %PARAMETRO UTILIZADO DE LA CORRELACION DE GOTO&SMITH [19]
condiciones.R=8.314471; %CONSTANTE DE LOS GASES MPa·cm3/(mol·K), kJ/(kmol·K)
condiciones.w4=0.02;%FRACCIÓN DE AZUFRE EN EL COMBUSTIBLE
condiciones.cf1=-15;%COEFICIENTE ESTEQUIOMÉTRICO PARA EL HIDRÓGENO
condiciones.cf3=9;%COEFICIENTE ESTEQUIOMÉTRICO PARA EL ÁCIDO SULFHIDRICO
condiciones.cf4=-1;%COEFICIENTE ESTEQUIOMÉTRICO PARA EL AZUFRE ORGÁNICO
condiciones.kapp=0.076784386 ;%CONSTANTE DE REACCIÓN APARENTE PARA KORSTEN
condiciones.KH2S=70000;%CONSTANTE DE ADSORCIÓN PARA EL H2S cm3/mol
condiciones.rocat=0.83;%DENSIDAD DEL CATALIZADOR
condiciones.efecti=1;%FACTOR DE EFECTIVIDAD INCLUIDO EN kapp
condiciones.catfrac=0.5;%FRACCIÓN DE CATALIZADOR EN EL LECHO
condiciones.ug=0.1606;%VELOCIDAD SUPERFICIAL DEL GAS cm/s
condiciones.ul=7.522e-03;%VELOCIDAD SUPERFICIAL DEL LIQUIDO cm/s
return;

```

```
function propiedades = ajuste_propiedades(condiciones);
```

```
%CORRECCIÓN DE LA DENSIDAD POR PRESIÓN, lb/pie^3
```

```
propiedades.dpP=((0.167+16.181*10^(-0.0425*condiciones.ro15))) ...
*(condiciones.P/1000)- ...
(0.01*(0.299+263*10^(-0.0603*condiciones.ro15))*(condiciones.P/1000)^2));
```

```
%CORRECCIÓN DE LA DENSIDAD POR TEMPERATURA, lb/pie^3
```

```
propiedades.dpT=((0.0133-152.4*(condiciones.ro15+propiedades.dpP)^-2.45) ...
*(condiciones.T-250))-((8.1*10^(-6)) ...
-0.0622*10^(-0.764*(condiciones.ro15+propiedades.dpP)))*(condiciones.T-250)^2;
```

```
%DENSIDAD DEL COMBUSTIBLE, lb/pie^3
```

```
propiedades.densidiesel = condiciones.ro15-propiedades.dpT+propiedades.dpP ;
```

```
%-----
```

```
%PARÁMETROS PARA EL CALCULO DE LA SOLUBILIDAD DEL HIDROGENO
```

```
propiedades.a0 =-0.559729;propiedades.a1 =-0.42947E-3; propiedades.a2 =3.07539E-3;
propiedades.a3 =1.94593E-6;
propiedades.a4 =0.835783;
```

```
%-----
```

```
%PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPUESTOS GASEOSOS
```

```
propiedades.vN =23.6939;%VOLUMEN MOLAR DEL GAS EN CONDICIONES ESTANDAR, l/mol
propiedades.vc1=65.1;%VOLUMEN ESPECÍFICO CRÍTICO DEL H2, cm3/mol
propiedades.vc3=98.6;%VOLUMEN ESPECÍFICO CRÍTICO DEL H2S, cm3/mol
```

```
%-----
```

```
%COEFICIENTE DE SOLUBILIDAD DEL HIDRÓGENO, l/(kg_aceite*MPa)
```

```
propiedades.landa1 =propiedades.a0+propiedades.a1*(5/9*(condiciones.T-491.67)) ...
+propiedades.a2*((5/9*(condiciones.T-491.67))/condiciones.ro20)+propiedades.a3 ...
*(5/9*(condiciones.T-491.67))^2+propiedades.a4*(1/condiciones.ro20);
```

```
%COEFICIENTE DE SOLUBILIDAD DEL ÁCIDO SULFHÍDRICO, l/(kg_aceite*MPa)
```

```

propiedades.landa3 =exp(3.36-0.00847*(5/9*(condiciones.T-491.67)));

%-----

%COEFICIENTE DE LA LEY DE HENRY, MPa*I/mol
propiedades.H1 = propiedades.vN/(propiedades.landa1*propiedades.densidiesel*1.601854096E-2);%H2
propiedades.H3 = propiedades.vN/(propiedades.landa3*propiedades.densidiesel*1.601854096E-2);%H2S

%-----

%VOLUMEN MOLAR DEL SOLUTO, cm^3/mol
propiedades.v1=0.285*propiedades.vc1^1.048;%H2
propiedades.v3=0.285*propiedades.vc3^1.048;%H2S

%-----

%GRAVEDAD ESPECIFICA DEL COMBUSTIBLE
propiedades.SG=(condiciones.ro15*1.601849752E-2)/0.9988904;

%API(15.6°C/15.6°C) DEL COMBUSTIBLE
propiedades.API=141.5/propiedades.SG-131.5;

%-----

%VOLUMEN ESPECIFICO CRITICO DE COMPUESTOS EN FASE LIQUIDA, ft3/lb
propiedades.vmc =7.5214E-3*condiciones.Temb^0.2896*propiedades.SG^(-0.7666);
%VOLUMEN MOLAR DEL SOLVENTE LIQUIDO, cm3/mol
propiedades.vL=0.285*(propiedades.vmc*62.4276582*condiciones.PMdiesel)^1.048;
%VOLUMEN MOLAR DEL AZUFRE ORGÁNICO, cm3/mol
propiedades.v4=propiedades.vL;

%-----

%VISCOSIDAD mPa·s

propiedades.a =10.313*log10(condiciones.T-460)-36.447;%COEFICIENTE a

propiedades.visc=3.141*(10^10)*(condiciones.T-460)^(-3.444) ...
*(log10(propiedades.API))^propiedades.a;%VISCOSIDAD

%-----

%DIFUSIVIDAD DEL SOLUTO i EN EL LIQUIDO, cm2/s

%H2:
propiedades.DL1=8.93E-8*propiedades.vL^0.267 ...
/propiedades.v1^0.433*(5/9*condiciones.T)/propiedades.visc;

%H2S:
propiedades.DL3=8.93E-8*propiedades.vL^0.267 ...
/propiedades.v3^0.433*(5/9*condiciones.T)/propiedades.visc;

```

```

%Azufre Orgánico:
propiedades.DL4=8.93E-8*((propiedades.vL^0.267) ...
/(propiedades.v4^0.433))*(5/9*condiciones.T)/propiedades.visc;

%-----

%FRACCION DE ESPACIO VACIO EN EL LECHO CATALITICO
propiedades.epsilon=0.38+0.073*(1+(condiciones.Dt/condiciones.Dp-
2)^2/(condiciones.Dt/condiciones.Dp)^2);

%AREA DE SUPERFICIE INTERFACIAL ESPECIFICA DEL EMPAQUE, cm^2
propiedades.as=6.0/condiciones.Dp*(1-propiedades.epsilon);

%-----

%COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA GAS-LIQUIDO, s-1

%H2:
propiedades.KL1aL=propiedades.DL1*(condiciones.alf1*(condiciones.GL/(propiedades.visc*0.01))^
condiciones.alf2 ...
*((propiedades.visc*0.01)/((propiedades.densidiesel*1.6018497E-2)*propiedades.DL1))^0.5);

%H2S:
propiedades.KL3aL=propiedades.DL3*(condiciones.alf1*(condiciones.GL/(propiedades.visc*0.01))^
condiciones.alf2 ...
*((propiedades.visc*0.01)/((propiedades.densidiesel*1.6018497E-2) ...
*propiedades.DL3))^0.5);

%-----

%COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA LIQUIDO-SOLIDO, s-1

%H2:
propiedades.Ks1=propiedades.DL1*propiedades.as*1.8 ...
*sqrt(condiciones.GL/(propiedades.as*propiedades.visc*0.01)) ...
*(propiedades.visc*0.01/(propiedades.densidiesel*1.6018497E-2 ...
*propiedades.DL1))^(1.0/3.0);

%H2S:
propiedades.Ks3=propiedades.DL3*propiedades.as*1.8 ...
*sqrt(condiciones.GL/(propiedades.as*propiedades.visc*0.01)) ...
*(propiedades.visc*0.01/(propiedades.densidiesel*1.6018497E-2*propiedades.DL3))^(1.0/3.0);

%Azufre Orgánico:
propiedades.Ks4=propiedades.DL4*propiedades.as*1.8 ...
*sqrt(condiciones.GL/(propiedades.as*propiedades.visc*0.01)) ...
*(propiedades.visc*0.01/(propiedades.densidiesel*1.6018497E-2*propiedades.DL4))^(1.0/3.0);

return;

function y_0 = ajuste_estadoinicial(condiciones,propiedades);
%CONDICIONES EN LA FRONTERA IZQUIERDA (Z=0)
y_0=zeros(8,1);%VECTOR NULO

```

```

y_0(1)=condiciones.P*6.895073489E-3;%Presión parcial de hidrógeno
y_0(2)=0.0;%Presión parcial de H2S
y_0(3)=y_0(1)/propiedades.H1*1E-3;%Concentración de hidrógeno en el liquido
y_0(4)=0.0;%Concentración de H2S en el liquido
y_0(5)=(propiedades.densidiesel*1.601854096e-2) ...
    /condiciones.PMdiesel*condiciones.w4;%Concentración de azufre en el liquido
y_0(6)=0.0;%Concentración de hidrógeno en el sólido
y_0(7)=0.0;%Concentración de H2S en el sólido
y_0(8)=0.0;%Concentración de azufre en el sólido

return;

function dydz=sistem_DAE(z, y, condiciones, propiedades);

%SISTEMA DAE
dydz=zeros(8,1);%MATRIZ NULA

%Definición de variables

PH2=y(1); %Presión parcial de hidrógeno
PH2S=y(2); %Presión parcial de H2S
CH2_L=y(3); %Concentración de hidrógeno en el liquido
CH2S_L=y(4); %Concentración de H2S en el liquido
CS_L=y(5); %Concentración de azufre en el liquido
CH2_S=y(6); %Concentración de hidrógeno en el sólido
CH2S_S=y(7); %Concentración de H2S en el sólido
CS_S=y(8); %Concentración de azufre en el sólido

%BALANCE DE MASA GAS
%H2:
dydz(1)= -
((condiciones.R*condiciones.T)/condiciones.ug)*(propiedades.KL1aL*(PH2/(1000*propiedades.H1)-
CH2_L));

%H2S:
dydz(2)= -((condiciones.R*condiciones.T)/condiciones.ug) ...
*(propiedades.KL3aL*(PH2S/(1000*propiedades.H3)-CH2S_L));

%BALANCE DE MASA LIQUIDO
%H2:
dydz(3)= (1/(condiciones.ul))*((propiedades.KL1aL*(PH2/(1000*propiedades.H1) ...
-CH2_L))-(propiedades.Ks1*propiedades.as*(CH2_L-CH2_S)));

%H2S
dydz(4)= (1/(condiciones.ul))*((propiedades.KL3aL*(PH2S/(1000*propiedades.H3) ...
-CH2S_L))-(propiedades.Ks3*propiedades.as*(CH2S_L-CH2S_S)));

```

%AZUFRE ORGÁNICO

```
dydz(5)= (-1/(condiciones.ul))*propiedades.Ks4*propiedades.as*(CS_L-CS_S);
```

%BALANCE DE MASA SUPERFICIE CATALITICA

%H2:

```
dydz(6)=(propiedades.Ks1*propiedades.as*(CH2_L-CH2_S))...  
/((-condiciones.cf1*condiciones.rocat*condiciones.catfrac*condiciones.efecti)...  
-(condiciones.kapp*((CS_S)*(CH2_S)^0.45)/(1+condiciones.KH2S*CH2S_S)^2);
```

%H2S:

```
dydz(7)=(propiedades.Ks3*propiedades.as*(CH2S_L-CH2S_S))...  
/((-condiciones.cf3*condiciones.rocat*condiciones.catfrac*condiciones.efecti)...  
-(condiciones.kapp*((CS_S)*(CH2_S)^0.45)/(1+condiciones.KH2S*CH2S_S)^2);
```

%AZUFRE ORGÁNICO

```
dydz(8)=(propiedades.Ks4*propiedades.as*(CS_L-CS_S))...  
/((-condiciones.cf4*condiciones.rocat*condiciones.catfrac*condiciones.efecti)...  
-(condiciones.kapp*((CS_S)*(CH2_S)^0.45)/(1+condiciones.KH2S*CH2S_S)^2);
```

```
return;
```

```
function plote = plot_resultados(z_res, y_res)
```

```
plote=0;
```

```
figure;
```

%RESULTADOS PRESIÓN PARCIAL DE HIDRÓGENO

```
subplot(4,2,1);  
plot(z_res, y_res(:,1));  
xlabel('Longitud del lecho(cm)');  
ylabel('Presión parcial de hidrógeno');
```

%RESULTADOS PRESIÓN PARCIAL DE H2S

```
subplot(4,2,2);  
plot(z_res, y_res(:,2));  
xlabel('Longitud del lecho(cm)');  
ylabel('Presión parcial de H2S');
```

%RESULTADOS CONCENTRACIÓN DE HIDRÓGENO EN EL LIQUIDO

```
subplot(4,2,3);  
plot(z_res, y_res(:,3));  
xlabel('Longitud del lecho(cm)');  
ylabel('Concentración de hidrógeno en el liquido');
```

%RESULTADOS CONCENTRACIÓN DE H2S EN EL LIQUIDO

```
subplot(4,2,4);  
plot(z_res, y_res(:,4));  
xlabel('Longitud del lecho(cm)');  
ylabel('Concentración de H2S en el liquido');
```

%RESULTADOS CONCENTRACIÓN DE AZUFRE ORGÁNICO EN EL LIQUIDO

```
subplot(4,2,5);  
plot(z_res, y_res(:,5));  
xlabel('Longitud del lecho(cm)');  
ylabel('Concentración de azufre en el liquido');
```

```
%RESULTADOS CONCENTRACIÓN DE HIDRÓGENO EN EL SÓLIDO
subplot(4,2,6);
plot(z_res, y_res(:,6));
xlabel('Longitud del lecho(cm)');
ylabel('Concentración de hidrógeno en el solido');

%RESULTADOS CONCENTRACIÓN DE H2S EN EL SÓLIDO
subplot(4,2,7);
plot(z_res, y_res(:,7));
xlabel('Longitud del lecho(cm)');
ylabel('Concentración de H2S en el solido');

%RESULTADOS CONCENTRACIÓN DE AZUFRE ORGÁNICO EN EL SÓLIDO
subplot(4,2,8);
plot(z_res, y_res(:,8));
xlabel('Longitud del lecho(cm)');
ylabel('Concentración de azufre en el solido');

plote=1;

return;
```

Anexo B. Modelos más representativos del reactor trickle-bed

B.1. Modelo pseudohomogéneo unidimensional ideal

El modelo de flujo pistón propuesto por Tarhan [4] (PI) supone que el único mecanismo de transferencia de masa y calor que se presenta es el convectivo; este modelo se emplea con frecuencia para describir el comportamiento de lechos empacados adiabáticos. El modelo de flujo pistón también se ajusta a lechos de gran longitud, pequeño diámetro, reacciones levemente exotérmicas y pequeños diámetros de partícula [36].

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

$$u \cdot \frac{dC_i}{dz} - \rho_b R_i(C, T) = 0 \quad (\text{B.1})$$

$$u \cdot \rho_f \cdot C_{pf} \cdot \frac{dT}{dz} - \rho_b \sum_{j=1}^m (-\Delta H_j) r_j(C, T) + \dot{Q}_w = 0 \quad (\text{B.2})$$

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 el calor en la pared. Si el reactor funciona de forma adiabática el valor \dot{Q}_w toma el valor de 0.

Las condiciones de frontera son: Para $z = 0 \Rightarrow \begin{cases} C_i = C_{i0} \\ T = T_0 \end{cases}$

B.2. Modelo pseudohomogéneo unidimensional con dispersión axial

El modelo de dispersión axial (PII) tiene en cuenta el mezclado en dirección paralela al flujo, el cual se da por la cantidad de movimiento, flujos viscosos y flujos turbulentos. Las ecuaciones para el modelo (PII) son iguales a las del modelo (PI) la diferencia es que un coeficiente de dispersión es superpuesto en las ecuaciones de balance de masa y energía $\varepsilon \cdot D_{eai} \cdot \frac{d^2 C_i}{dz^2}$, $\lambda_{ea} \cdot \frac{d^2 T}{dz^2}$, este modelo es adecuado para longitudes pequeñas de lecho [36]:

$$\varepsilon \cdot D_{\text{eai}} \cdot \frac{d^2 C_i}{dz^2} - u \frac{dC_i}{dz} + \rho_b R_i(C, T) = 0 \quad (\text{B.3})$$

$$\lambda_{\text{ea}} \cdot \frac{d^2 T}{dz^2} - u \cdot \rho_f \cdot C_{p_f} \cdot \frac{dT}{dz} + \rho_b \sum_j^m (-\Delta H_j) r_j(C, T) = 0 \quad (\text{B.4})$$

Las condiciones de frontera son las siguientes:

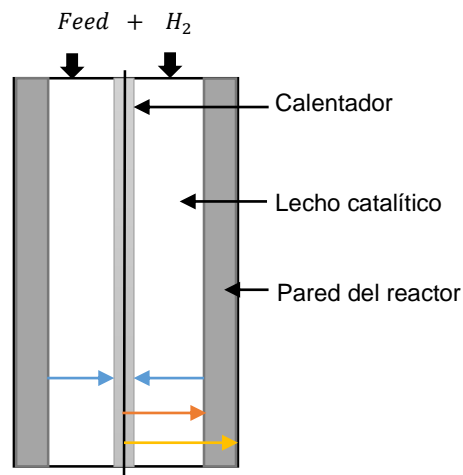
$$\text{Para } z = 0, \left\{ -\varepsilon \cdot D_{\text{eai}} \cdot \frac{dC_i}{dz} = u \cdot (C_{o_i} - C_i) \right\}, \left\{ -\lambda_{\text{ea}} \cdot \frac{dT}{dz} = u \cdot \rho_f \cdot C_{p_f} \cdot (T_o - T) \right\}$$

$$\text{Para } z = L_b, \left\{ \frac{dC_i}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0 \right\}$$

B.3 Modelo pseudohomogéneo bidimensional con dispersión axial

Jinwen Chen y Zbigniew Ring [27], presentaron un modelo dinámico bidimensional pseudohomogéneo (PIII); este tiene en cuenta la conducción de calor y el cambio de la temperatura, producto de la dinámica del flujo de hidrógeno. El montaje del estudio se presenta en la Figura B.1 el cual consta de un reactor calentado por 5 resistencias ubicadas a través del eje z y rodeadas a su vez de un lecho catalítico.

B.1. Configuración del reactor [27]



Donde R_w , R_{in} , y R_0 , corresponden al radio del calentador, del lecho catalítico y del reactor respectivamente.

Las ecuaciones que representan la transferencia de masa y calor de este modelo son las siguientes:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \varepsilon \cdot D_{ea} \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - u_G \frac{\partial C_i}{\partial z} + \varepsilon \cdot D_{er} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - \rho_b R_i(C, T) \quad (\text{B.5})$$

$$t > 0, \quad R_w < r < R_{in}, \quad 0 < z < L_b$$

$$C_{pf} \frac{\partial C_i}{\partial z} = \lambda_{ea} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - u_G \cdot \rho_f \cdot C_{pf} \frac{\partial T}{\partial z} + \lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho_b r_j (-\Delta H_j) \quad (\text{B.6})$$

$$t > 0, \quad R_w < r < R_{in}, \quad 0 < z < L_b$$

Las condiciones iniciales son para $t = 0 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} C_i = C_{i0} \\ T = T_0 \end{array} \right\}$

Las condiciones de frontera son para $z = 0 \left\{ \begin{array}{l} C_i = C_{i0} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{lecho} = \frac{u_G \cdot \rho_f \cdot C_{pf}}{\lambda_{ea}} (T - T_0) \end{array} \right\}$,

Para $z = L_b, \left\{ \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \right\}$,

Para $r = R_w \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{h_w}{\lambda_{er}(T_{Rw,lecho} - T_{Rw,pozo})} \end{array} \right\}$,

Para $r = R_{in} \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{-h_w}{\lambda_{er}(T_{Rin,lecho} - T_{Rin,pared})} \end{array} \right\}$,

Donde C_i es la concentración del componente i en la fase fluida, $T_{Rw,pozo}$ temperatura en la superficie externa de la batería y $T_{Rin,pared}$ temperatura en la pared el reactor.

B.4. Modelo heterogéneo unidimensional con gradientes interfaciales

El modelo heterogéneo unidimensional 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. Este modelo se ajusta de forma correcta cuando se tienen reacciones extremadamente exotérmicas.

Balance de masa en la fase gas:

$$\frac{u_G}{RT} \frac{dp_A^G}{dz} + k_A^L a_L \left(\frac{p_A^G}{H_A} - C_A^L \right) = 0 \quad (\text{B.7})$$

Balance de masa en la fase líquida para compuestos volátiles:

$$u_L \frac{dC_A^L}{dz} - k_A^L a_L \left(\frac{p_A^G}{H_A} - C_A^L \right) + k_A^S a_S (C_A^L - C_A^S) = 0 \quad (\text{B.8})$$

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

$$u_L \frac{dC_B^L}{dz} + k_B^S a_S (C_B^L - C_B^S) = 0 \quad (\text{B.9})$$

Balance de masa en la fase sólida:

$$k_{B,A}^S a_S (C_{B,A}^L - C_{B,A}^S) = -v_{A,B} \rho_B \zeta \eta \gamma_C \quad (\text{B.10})$$

B.5. Modelo heterogéneo unidimensional con gradientes intrapartícula

El modelo desarrollado por Hlavacek y Votruba [42] considera el transporte intrapartícula (HII+ dispersión de masa y energía), con el fin de modelar la ignición-extinción en un medio gas-sólido.

$$-\varepsilon \cdot D_{ea} \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + u_G \frac{\partial C_i}{\partial z} + k_g a'' (C_i - C_{Si}^S) = 0 \quad (\text{B.11})$$

$$-\lambda_{ea} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + u_G \cdot \rho_f \cdot C_{p_g} \frac{\partial T}{\partial z} + h_g a'' (T - T_S^S) = 0 \quad (\text{B.12})$$

Con condiciones de frontera:

$$\text{Para } z = 0, \left\{ -\varepsilon \cdot D_{eai} \cdot \frac{dC_i}{dz} = u \cdot (C_{O_i} - C_i) \right\}, \left\{ -\lambda_{ea} \cdot \frac{dT}{dz} = u \cdot \rho_f \cdot C_{p_f} \cdot (T_o - T) \right\}$$

$$\text{Para } z = L_b, \left\{ \frac{dC_i}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0 \right\}$$

Donde C_{Si}^S es la concentración del compuesto i en la superficie externa del catalizador, k_g y h_g son los coeficientes de transferencia de masa y calor respectivamente.

El mecanismo microscópico de transferencia de masa dentro de una partícula de catalizador es representado por un tipo de difusión Fickiana a través de un continuo:

$$\frac{D_{ei}}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{dC_{Si}(\xi)}{d\xi} \right) + v_i r_A(C_{Si}, T_s) \rho_s = 0 \quad (\text{B.13})$$

Las condiciones de frontera son:

Para $\xi = 0$, $\frac{dC_{Si}}{d\xi} = 0$,

Para $\xi = \frac{d_p}{2}$, $\varepsilon \cdot k_{gi}(C_{Si}^S - C_i) = -D_{ei} \frac{dC_i^S}{d\xi}$

El sistema compuesto por las ecuaciones B.11, B.12, B.13 conforma el modelado completo de un reactor heterogéneo unidimensional con gradientes intrapartícula. La estructura de los poros dentro de la partícula es considerada indirectamente por D_{ei} .

Anexo C. Ventajas y desventajas de los modelos presentados en el capítulo 1

D.1. Modelo Pseudohomogéneo

Ventajas

- Solo se considera una fase, lo que permite disminuir el número de variables y hacer mucho más fácil la solución de los balances de masa y energía.
- Útil para simular reactores industriales donde el volumen del reactor es demasiado grande comparado con una partícula individual.
- Adecuado para un análisis en estado estable.

Desventajas

- Desprecia las resistencias interfaciales, por lo tanto atribuye concentraciones diferentes a las que realmente se encuentran en la superficie catalítica.
- Los efectos inhibidores del ácido sulfhídrico son ignorados.
- No considera el cambio de la presión parcial de hidrogeno a lo largo del lecho.
- No permite predecir los efectos de la vaporización en fracciones livianas.
- No proporciona información acerca de la diferencia de temperatura entre las diferentes fases (sólida, líquida y gas).

D.2. Modelo heterogéneo

Ventajas

- Incorpora los gradientes de masa y temperatura en las tres fases. Los efectos fenomenológicos pueden ser modelados separadamente y luego incluirse para mejorar el modelo del reactor.
- Adecuado para reactores industriales y a escala piloto.
- Apropiado para la estimación de parámetros de masa y calor.
- La humectación incompleta de catalizador y los efectos de pared son tomados en cuenta.
- La difusión intrapartícula puede ser considerada.

Desventajas

- La validación de datos utilizando diferentes reactores y sistemas de reacción son escasos.
- Hay demasiados parámetros desconocidos especialmente los que involucran el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa y energía ya que se desarrollan correlaciones a bajas presiones y bajas temperaturas.
- Datos para la transferencia en la interfase gas-líquido a bajos números de Reynolds no existen en la literatura.
- Existe un gran obstáculo cuando se utilizan modelos que incluyen la vaporización ya que se presenta mucha dificultad al incluir el equilibrio líquido-vapor en los códigos de simulación.
- Inadecuada representación de la temperatura radial dentro del sólido cuando la reacción química se lleva a cabo.

Anexo D. Suposiciones consideradas para la solución del modelo matemático

1. Operación isotérmica.

La condición isotérmica es común encontrarla en arreglos a escala piloto. Debido a la dimensiones de los reactores pilotos el calor producido por la reacción es tan pequeño que sus efectos no son apreciables en el modelo [43].

2. Operación isobárica.

La caída de presión en las plantas pilotos es despreciable debido a la pequeña longitud de lecho. Esta suposición permite evitar la utilización de una correlación para predecir la caída de presión en lechos y el cálculo de las propiedades físicas de los fluidos que estén en función de ella.

3. La actividad del catalizador no cambia.

Como los tiempos de corrida en plantas pilotos son relativamente pequeños comparados con los de una planta industrial, no es apreciable la deposición de metales pesados y de carbono sobre la superficie del catalizador y por lo tanto la actividad no cambia mucho.

4. Los gradientes radiales de concentración son despreciables.

Debido a los pequeños diámetros utilizados y los que los efectos de convección y dispersión de masa y calor son en la dirección del flujo no se toman en cuenta los gradientes en dirección radial. Esta suposición implica que no se tengan en cuenta las derivadas con respecto al radio.

5. Flujo pistón en el reactor (no hay efectos de retromezclado).

A partir de estudios como los de Froment y otros [25], se han establecido que las desviaciones con respecto al flujo pistón para la fase gas no son considerables dentro de la operación de reactores trickle-bed, para las desviaciones en la fase líquida Levenspiel [44] mostró que son muy pequeñas para ser consideradas.

6. Las velocidades del fluido no cambian a lo largo del reactor.

Esta suposición permite que las velocidades superficiales del gas y del líquido no formen parte de las derivadas espaciales con respecto a la coordenada z .

7. Distribución homogénea del catalizador en el lecho.

La densidad volumétrica del catalizador es igual lo largo de todo el lecho.

8. El gas y el líquido están en equilibrio en la interfase.

La suposición permite utilizar la ley de Henry para calcular las concentraciones del H_2S y del H_2 en el líquido a través de la presión parcial de los mismos en el gas.

9. No hay vaporización y condensación parcial del aceite.

Debido a que si se considera una vaporización parcial o condensación tal como sucedería en la hidrodeshulfuración de fracciones ligeras como nafta, los poros se llenarían de líquido y vapor, y estudios para el cálculo del factor de efectividad en este caso aún no han sido realizados [41].

10. La reacción se da en la superficie del catalizador y no en la fase líquida o la fase gaseosa.

Esta suposición cumple con el mecanismo global que se estableció en 1.5

11. La transferencia de masa intrapartícula dentro de los poros está incluida en el factor de efectividad.

Anexo E. Solver presentados por Matlab para la solución de problemas stiff

Stiff Solvers	
ode15s	Se utiliza cuando los odes comunes como el ode45 falla y se sospecha que el problema es stiff, también se utilizan para solución de sistemas DAEs. Su exactitud.
ode23s	Puede ser más eficiente que el ode15s para resolver problemas stiff cuando la tolerancia de error es baja, este calcula el jacobiano en cada paso para mayor precisión. Este ode no resuelve sistemas DAEs.
ode23t	Puede utilizarse cuando el problema es moderadamente stiff, ode23t puede resolver sistemas DAEs.
ode23tb	Funciona de la misma forma que el ode23.

Anexo F. Datos del estudio de H.Korsten y U.Hoffmann [1] para validar el modelo matemático de la hidrodeshulfuración en un reactor trickle-bed

Los datos presentados para la validación se clasifican de la siguiente forma:

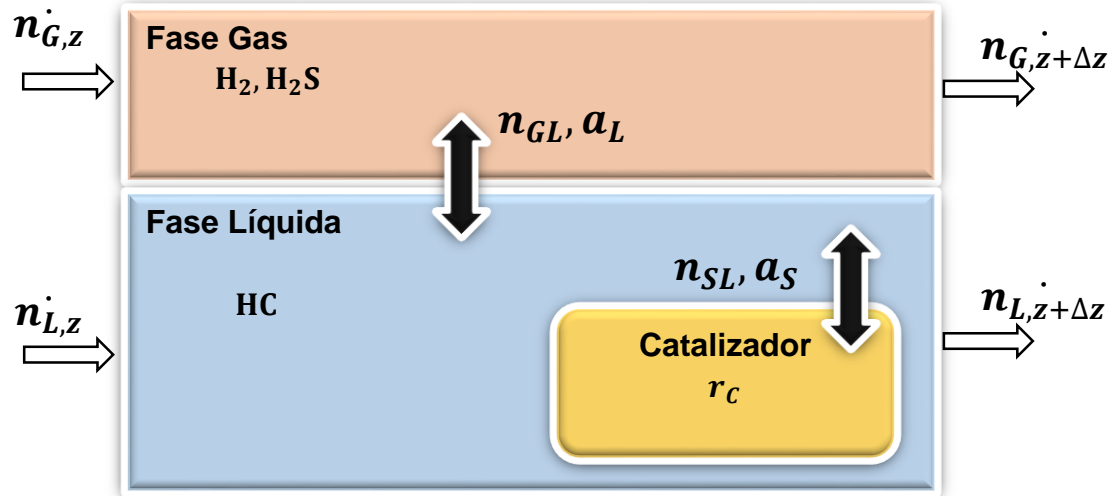
- Características del hidrocarburo: se presentan las propiedades del combustible que se va a hidrodeshulfurar (densidad, peso molecular, curva de destilación, % azufre); estos datos son obtenidos a través de métodos estandarizados de caracterización de combustibles.
- Variables de operación: son las condiciones a las cuales el proceso se quiere llevar a cabo; estas condiciones incluyen temperatura, presión de carga y velocidades superficiales de masa.
- Coeficientes estequiométricos de la reacción general: son una característica de la alimentación; estos tienen que calcularse experimentalmente debido a que la información disponible de fracciones de crudo de alto punto de ebullición es escasa. El coeficiente para el azufre orgánico es -1. Utilizando las cantidades de H_2S y H_2 a la entrada y la salida del reactor, para diferentes corridas pueden calcularse los coeficientes v_3 y v_4 por medio de regresión lineal [45].
- Especificaciones del catalizador: se presenta el tipo de catalizador, diámetro aparente y los coeficientes α_1 y α_2 que son función del diámetro de partícula y que influyen en los coeficientes de transferencia de masa.
- Dimensiones del reactor: se presentan datos de la configuración del reactor diámetro y longitud, así como la cantidad de catalizador e inertes que se utilizan.

CARACTERISTICAS DEL HIDROCARBURO A HIDRODESULFURAR	
Hydrocarburo	Gasóleo de vacío
Densidad a 15.6 °C	0.9146 g/cm ³
Densidad a 20°C	0.9120 g/cm ³

Peso molecular	420
Punto de ebullición promedio (T_{MeABP})	451 °C
Contenido de azufre (w_4)	2.0 % peso
VARIABLES DE OPERACIÓN EN EL REACTOR	
Presión de operación ($(p_1^G)_0$)	10 MPa
Temperatura del lecho catalítico	370 °C
WHSV	0.85 h ⁻¹
Velocidad de flujo de masa superficial (G_L)	0.00572 g/(cm ² · s)
Velocidad superficial del líquido (u_L)	0.007522 cm/s
Velocidad superficial del gas (u_G)	0.1606 cm/s
DATOS OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE (PARA APLICAR LA ECUACIÓN CINÉTICA GENERALIZADA)	
Coeficiente estequiométrico del hidrógeno (v_1)	-15
Coeficiente estequiométrico del ácido sulfhídrico (v_3)	9
Coeficiente estequiométrico del azufre orgánico (v_4)	-1
ESPECIFICACIONES DEL CATALIZADOR	
Tipo	NiMo/Al ₂ O ₃ .
Diámetro equivalente de partícula (d_p)	0.172 cm
Valores de α_1 y α_2	$\alpha_1 = 7 \text{ cm}^{-1.6}$, $\alpha_2 = 0.4$
DIMENSIONES DEL REACTOR	
Diámetro interior del reactor (d_t)	3 cm
Longitud del lecho catalítico (L_B)	66.5 cm
Peso de catalizador e inertes en el lecho catalítico	160 g
Fracción volumen de catalizador en el lecho (ζ)	0.5[Vol.Cat/Vol.(Cat+Inerte)]

Anexo G. Deducción de las ecuaciones de los balances de masa

Figura G.1. Esquema de transferencia de masa para el reactor trickle-bed.



Realizando un balance de masa en la fase gas por componentes se obtiene:

$$\dot{n}_i^G|_z - \dot{n}_i^{Tr,GL} = \dot{n}_i^G|_{z+\Delta z} \quad (G.1)$$

Organizando se tiene:

$$\dot{n}_i^G|_{z+\Delta z} - \dot{n}_i^G|_z + = 0 \quad (G.2)$$

Utilizando la ley de gases ideales se tiene que:

$$\dot{n}_i = \frac{P_i \dot{V}}{RT} = \frac{P_i v_z A}{RT} \quad (G.3)$$

La transferencia de masa en la interfase gas-líquido se puede escribir de la siguiente forma:

$$\dot{n}_i^{Tr,GL} = ka(C_i^G - C_i^L) \quad (G.4)$$

Donde a corresponde al área superficial de la interfase.

Remplazando G.4 y G.3 en G.2 se obtiene:

$$\frac{P_i v_z A}{RT} |_{z+\Delta z} - \frac{P_i v_z A}{RT} |_z + ka(C_i^G - C_i^L) = 0 \quad (G.5)$$

Dividiendo entre un diferencial de volumen $\Delta z A$ y utilizando la ley de Henry se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{v_z}{RT} \frac{dP_i}{dz} + ka_L \left(\frac{P_i}{H_i} - C_i^L \right) = 0 \quad (G.6)$$

De la misma forma se realiza el procedimiento anterior para los demás balances de masa en las diferentes fases.