

**MODELO DE DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES DE
HIDROTRATAMIENTO**

JUAN PABLO OSORIO SUÁREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

2009

**MODELO DE DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES DE
HIDROTRATAMIENTO**

JUAN PABLO OSORIO SUÁREZ.

Proyecto de Grado realizado para optar al título de
Magister en Ingeniería Química

Director:

VIATCHESLAV KAFAROV

Ingeniero Químico Ph.D.

Codirectores

MANUEL NÚÑEZ ISAZA

Ingeniero Químico Ph.D.

CARMELO FUENTES LOZANO

Ingeniero Químico Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

2009

A Dios quien me colmó de bendiciones con mi familia y Francy
Al profesor Carmelo Fuentes por su valiosa y desinteresada asesoría

Juan Pablo

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
1. ESTADO DEL ARTE	3
1.1. HIDROTRATAMIENTO DE RESIDUOS	3
1.2. DESACTIVACIÓN CATALÍTICA	6
1.2.1. Desactivación a Nivel de Reactor	6
1.2.2. Desactivación a Nivel de Partícula.....	8
1.2.3. Desactivación por Coque	8
1.2.4. Desactivación por Metales	9
1.3. MODELAMIENTO DE REACTORES TBR.....	11
2. DESARROLLO DEL MODELO	14
2.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.....	14
2.2. SELECCIÓN DEL MODELO Y CARACTERÍSTICAS GENERALES	15
2.2.1. Hidrodinámica	15
2.2.2. Transferencia de Masa y Calor	16
2.2.3. Cinética Química	17
2.2.4. Desactivación Catalítica	18
2.3. PLANTEAMIENTO DEL MODELO Y SOLUCIÓN MATEMÁTICA.....	18
2.4. ESTABLECIMIENTO Y AJUSTE DE PARÁMETROS	19
2.5. RESULTADOS	19
2.5.1. Ajuste Corrida Industrial de UNIBON	19
2.5.2. Validación del Modelo	20
3. MODELO FENOMENOLÓGICO	21
3.1 PLANTEAMIENTO Y SOLUCIÓN MATEMÁTICA	21
3.1.1. Cinética Química y Estequiometría de las Reacciones.....	21
3.1.2. Modelo de Reactor	22
3.1.2.1. Balance de Materia en el Líquido.....	22
3.1.2.2. Balance de Materia en el Gas	23
3.1.2.3. Balance de Energía	24
3.1.3. Modelo de Partícula	25
3.1.3.1. Textura del Catalizador	25
3.1.3.2. Balance de Materia	26

3.1.4. Modelo de Desactivación	31
3.1.4.1. Desactivación Catalítica	31
3.1.4.2. Restricción Difusional	33
3.1.4.3. Evaluación de los Depósitos	34
3.1.5. Calculo de Propiedades Fisicoquímicas.....	36
3.1.5.1 Densidad y Flujo del Líquido	36
3.1.5.2. Viscosidad del Líquido	37
3.1.5.3. Coeficiente de Transferencia de Masa Líquido-Sólido.....	38
3.1.5.4. Capacidades Caloríficas	38
3.1.5.5. Peso Molecular y Volumen Molar del Líquido	39
3.1.5.6. Contenido de Aromáticos	40
3.2. ALGORITMO DE SIMULACIÓN.....	40
3.3. ESTABLECIMIENTO Y AJUSTE DE PARÁMETROS	42
3.3.1. Parámetros Constantes.....	42
3.3.2. Parámetros Ajustables	43
3.3.2.1. Parámetros en Estado Estacionario	43
3.3.2.2. Parámetros en Estado Dinámico.....	45
3.3.2.3. Intervalos de Discretización y Estabilidad de la Solución Numérica	46
4. RESULTADOS	49
4.1. Simulación Corrida Industrial de UNIBON.....	49
4.1.1. Ajuste de Parámetros	49
4.1.2. Desactivación Catalítica	52
4.1.3. Depósitos en el Reactor	57
4.1.4. Depósitos en la Partícula	60
4.1.5. Variación del Diámetro de Poro	62
4.2. Validación del Modelo	62
5. CONCLUSIONES.....	66
6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	67
BIBLIOGRAFÍA	73
ANEXOS	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desactivación en HDT de Residuos.....	7
Figura 2. Distribución Típica de Metales y Coque en el Catalizador.....	11
Figura 3. Esquema del Modelo.....	21
Figura 4. Algoritmo Global de Simulación.....	41
Figura 5. Estrategia de Ajuste Parámetros de Estado Estacionario.....	44
Figura 6. Estrategia de Ajuste Parámetros de Estado Dinámico.....	46
Figura 7. Variación de la Conversión Simulada con el N° de Divisiones por Reactor.....	47
Figura 8. Variación del % Error de Conversión Simulada.....	48
Figura 9. Distribución Catalizadores Corrida UNIBON.....	50
Figura 10. Temperatura de Salida de los Reactores.....	52
Figura 11. Conversión de Hidrodeniquelización.....	53
Figura 12. Conversión de Hidrodevanadización.....	54
Figura 13. Conversión de Carbón Conradson.....	54
Figura 14. Conversión de Hidrodesulfurización antes de la Modificación al Modelo de la Monocapa.....	55
Figura 15. Conversión de Hidrodesulfurización con la Modificación al Modelo de la Monocapa.....	56
Figura 16. Cambio de Actividad con el Tiempo – Reactor 1.....	57
Figura 17. Cambio de Actividad con el Tiempo – Reactor 2.....	57
Figura 18. Deposición de V sobre el Catalizador A.....	58
Figura 19. Deposición de Ni sobre el Catalizador A.....	59
Figura 20. Deposición de Coque sobre el Catalizador A.....	59
Figura 21. Deposición de Coque en la Unidad al Final de la Corrida.....	60
Figura 22. Deposición Intraparticular (Catalizador A - Cima R1).....	61
Figura 23. Deposición Intraparticular (Catalizador A - Intermedio R1/R2).....	61
Figura 24. Deposición Intraparticular (Catalizador A - Fondo R2).....	62
Figura 25. Diámetro de Poro Final del Catalizador A.....	62
Figura 26. Validación de Coquización.....	64
Figura 27. Validación de Retención de Metales.....	64

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Modelos de Desactivación TBR	13
Tabla 2. Características Operacionales UNIBON	16
Tabla 3. Reacciones Generalizadas de Hidrotratamiento	22
Tabla 4. Parámetros Constantes.....	43
Tabla 5. Parámetros Iniciales de Estado Estacionario	45
Tabla 6. Características Catalizadores Corrida UNIBON.....	50
Tabla 7. Parámetros de Estado Estacionario.....	50
Tabla 8. Parámetros de Estado Dinámico.....	51
Tabla 9. Comparación de Retención de Metales y Coque	63

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1. NOMENCLATURA DEL MODELO	74
ANEXO 2. ESTADÍSTICA CORRELACIONES DE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS ..	75
ANEXO 3. SOLUCIÓN ANALÍTICA DEL MODELO DE PARTÍCULA.....	77
ANEXO 4. MÉTODO DE OPTIMIZACIÓN SIMPLEX DOWN-HILL	78

RESUMEN

TITULO: MODELO DE DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO*

AUTOR: JUAN PABLO OSORIO SUÁREZ**

PALABRAS CLAVE: Desactivación Catalítica, Reactor TBR, Hidrotratamiento de Residuos.

DESCRIPCIÓN: La predicción del desempeño del catalizador es un factor clave de cualquier proceso catalítico. La selección de catalizadores y su distribución en reactores industriales TBR (Trickled Bed Reactors) es frecuentemente investigada para mejorar la vida útil del catalizador. De igual forma las condiciones de operación como la temperatura son importantes en este objetivo. Numerosos modelos son reportados en literatura para simular el desempeño catalítico y predecir la influencia de las características del catalizador, la calidad de la carga y condiciones del proceso sobre el ciclo de desactivación. Sin embargo su aplicación industrial es rara debido a que estos modelos necesitan un sofisticado soporte analítico, usualmente no presente en una refinería típica.

En este trabajo, un modelo de desactivación catalítica fue construido y usado para simular el desempeño catalítico de una unidad industrial de hidrotratamiento de fracciones pesadas del petróleo. El modelo uso una representación sencilla de la estructura catalítica con un modelo de reactor y partícula en estado pseudoestacionario para simular la deposición simultánea de sulfuros metálicos y coque sobre la superficie catalítica. El efecto combinado de dichos depósitos que conduce a la cobertura de área catalítica y restricción difusional intraparticular constituyó el mecanismo de desactivación catalítica propuesto en el modelo. Las principales reacciones de hidrogenación: Hidrodemetalización (HDM), Hidrodesulfurización (HDS), Hidrodearomatización (HDA), Hidrogenación de Carbón Conradson (HCCR) y Coquización (CK) fueron incluidas. El modelo simula de forma satisfactoria el desempeño catalítico de la unidad industrial de hidrotratamiento UNIBON de ECOPETROL S.A. en el procesamiento de residuos desasfaltados de vacío. La importancia del coque y los metales en la desactivación están de acuerdo con la teoría más aceptada por los investigadores. La simplicidad del modelo, facilita su uso real en la industria, sin sacrificar la precisión de predicción del ciclo industrial de desactivación del catalizador.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas - Escuela de Ingeniería Química. Viatcheslav Kafarov.

ABSTRACT

TITLE: CATALYST MODEL DEACTIVATION OF HYDROTREATING*

AUTHOR: JUAN PABLO OSORIO SUÁREZ**

KEYWORDS: Catalytic Deactivation, Trickle Bed Reactor, Hydrotreating Residua.

DESCRIPTION: The prediction of catalyst performance is a key factor of any catalytic process but its importance increases when feedstock is classified as heavy. The catalyst selection and distribution on industrial Trickle Bed Reactors (TBR) are currently investigated to enhance the catalyst lifetime. Likewise, principal operating conditions like temperature has been taking into account for this aim. Several models are reported in literature to simulate catalyst performance and predict the influence of its characteristics, quality feedstocks and process conditions on deactivation cycle. However industrial application of this kind of models is rarely used because they need a sophisticated analytical support, usually nonexistent at average refinery.

In this work, a hydrotreating catalytic deactivation model was built to simulate catalyst performance in an industrial hydrotreating plant operating with heavy fractions of petroleum. The model includes a simple approach to a catalyst structure with a pseudo stationary model reactor to simulate simultaneous deposition of metal sulfides and coke on the catalytic surface. Combined effect of those deposits, which are responsible of catalytic surface coverage and particle internal diffusion restriction were used to represent the catalytic deactivation mechanism successfully. The main hydrogenation reactions: Hydrodemetallation (HDM), Hydrodesulphuration (HDS), Hydrodearomatization (HDA), Conradson Carbon Hydrogenation (HCCR) and Coking (CK) are included into the model development. The model shows to be reliable to simulate the performance of ECOPETROL's industrial hydrotreating plant (UNIBON) in processing deasphalted oil residue. The influence of metal and coke deposits on catalyst deactivation shown by the model is agree with the most accepted theory for the researchers. The model simplicity permits a suitable industrial application without sacrificing accurate in predicting deactivation cycle.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas - Escuela de Ingeniería Química. Viatcheslav Kafarov.

INTRODUCCIÓN

El proceso de hidrotratamiento catalítico de residuos ha ganado una importancia creciente en los esquemas de refinación de los complejos industriales. La primera unidad de hidroconversión catalítica de residuos data de 1965 y ahora se encuentran en el mundo unas 40 unidades, que representan el 5% de la capacidad total de conversión ^[1]. La investigación y el desarrollo del conocimiento dirigido hacia el hidroprocesamiento de pesados va en crecimiento, movida por la también creciente demanda de productos del petróleo de alto valor (destilados medios, gasolina y lubricantes), y las exigencias ambientales cada vez más rigurosas. El agotamiento de los crudos livianos y por lo tanto la mayor participación de crudos pesados y extrapesados en la dieta de las refinerías, con un alto contenido de azufre, nitrógeno, aromáticos, metales y asfaltenos, incrementan la importancia del hidrotratamiento de residuos en los esquemas de refinación.

Las refinerías enfrentan el problema de “cómo obtener mejores productos a partir de cargas cada vez más difíciles”. La respuesta por supuesto no es sencilla y requiere: un conocimiento profundo de cada uno de los procesos involucrados en la refinación, introducción de nuevas tecnologías y evaluación de esquemas de refinación, que utilicen de forma óptima los procesos de conversión disponibles. El hidrotratamiento representa la principal “herramienta de limpieza” de productos intermedios y finales de una refinería. Sin embargo el hidrotratamiento de cargas pesadas tiene una fuerte limitante, la desactivación del catalizador producida principalmente por la deposición de metales y coque sobre su superficie. Este inevitable fenómeno obliga a la intensificación de las condiciones de reacción para mantener el desempeño del reactor, hasta un punto en el que la actividad catalítica resulta insostenible y/o las limitaciones de diseño de la planta obligan a finalizar la corrida industrial.

La unidad de hidrotratamiento de residuos UNIBON de ECOPETROL S. A., realiza la importante tarea de preparar los fondos de vacío de las unidades de destilación previamente desasfaltados, como alimento parcial apto para las unidades de Cracking Catalítico. Estas últimas no toleran los altos contenidos en metales y carbón conradson de

la carga sin hidrotreatar. El ciclo de desactivación obliga al reemplazo periódico de los lechos catalíticos (entre 8 y 10 meses). Actualmente UNIBON basa su planeación y operación en un seguimiento diario operacional y en herramientas estadísticas que ayudan a visualizar en el transcurso de la corrida industrial, la tendencia de la desactivación de la unidad. Esta estrategia únicamente cumple una función correctiva, o como mucho predictiva en cortos periodos durante la operación. En búsqueda de una herramienta más rigurosa, que permita evaluar los catalizadores con anterioridad a la corrida industrial, su distribución en el lecho empacado de los reactores y estrategias de operación planeadas, para optimizar el tiempo de vida útil de los catalizadores, es necesaria la simulación fenomenológica de la desactivación catalítica.

Este trabajo tiene como aporte principal un modelo de matemático sencillo que simula el complejo fenómeno de desactivación en hidrotreatamiento de pesados a nivel industrial. Para lograrlo, se realizó un análisis de cada uno de los fenómenos involucrados en los reactores TBR (Trickled Bed Reactor) con soporte en la literatura; esto condujo a la simplificación de dichos fenómenos (Hidrodinámica, Transferencia de Masa y Calor, Cinética y Desactivación) y a la posterior formulación y solución matemática del modelo. Los parámetros fueron entonces ajustados al comportamiento real de la unidad industrial, empleando una extensa base de datos de seguimiento operacional diario (flujos, condiciones y composiciones de las corrientes de entrada y salida). Para la validación del modelo fueron realizadas simulaciones de experiencias industriales reales anteriores a este trabajo, en la que distintos catalizadores de estudio fueron sometidos a envejecimiento en una corrida industrial completa en la unidad.

El modelo simula con buena precisión el comportamiento observado industrialmente de los perfiles de depósitos a lo largo de los reactores, y el decaimiento de la actividad catalítica en las reacciones de hidrotreatamiento. La concordancia entre la capacidad de retención relativa de depósitos estimada por el modelo y los resultados de las pruebas industriales de diferentes catalizadores de estudio (asumiendo la misma actividad intrínseca inicial para todos ellos), indican la fuerte influencia de la textura catalítica en el proceso de desactivación. El modelo construido demuestra que no obstante su sencillez fenomenológica, que tiene la capacidad para describir el proceso de desactivación de hidrotreatamiento de la unidad UNIBON.

1. ESTADO DEL ARTE

1.1. HIDROTRATAMIENTO DE RESIDUOS

El mejoramiento de la relación H/C de los residuos de destilación de crudos se logra por medio del retiro de carbono (procesos térmicos como el Delayed Coking y catalíticos como el Cracking Catalítico), o la adición de hidrógeno (procesos catalíticos como el Hidrotratamiento y el Hidrocraqueo); el primero tiene la desventaja de producir grandes cantidades de coque, y el segundo necesita de fuertes condiciones de reacción y un alto consumo de hidrógeno. Las operaciones de hidrotratamiento, preferidas por su mayor rendimiento a fracciones líquidas, son realizadas en reactores en serie de lecho fijo en circulación descendiente (TBR - Trickle Bed Reactor), cargados con catalizadores NiMo o CoMo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2,3]. La composición y estructura de las fracciones pesadas es muy amplia, con un orden aproximado de 10^4 tipos de componentes alifáticos, nafténicos y aromáticos. Los asfaltenos, presentes en la medida que se hace más pesada la fracción, son las moléculas más grandes y aromáticas del petróleo; moléculas como las metalporfirinas, son las principales portadoras de los metales (Ni y V) del crudo. Los tamaños moleculares presentes en los residuos pesados varían entre 25 a 150 Å, sin embargo en el caso de los fondos de vacío desasfaltados, las moléculas portadoras de metales están al rededor de los 20 Å, debido a la casi absoluta ausencia de los asfaltenos; mientras las resinas en baja concentración representan las especies más pesadas [5].

La actividad catalítica intrínseca en cualquier proceso de hidroconversión es muy importante; sin embargo en el hidrotratamiento de residuos es prestada especial atención a la textura de los catalizadores (distribución de volumen y tamaño de poro, forma y tamaño de la partícula [4]). Las unidades de hidrotratamiento de residuos suelen combinar catalizadores en reactores en serie, en donde en el primer reactor se realiza la hidrodemetalización, obteniéndose, una carga intermedia con menor contenido de

metales, aromáticos y asfaltenos, que se procesa en el segundo reactor para realizar la hidrodesulfurización ^[2,3].

Los reactores industriales de hidrotratamiento catalítico son usualmente operados en el régimen trickling (el líquido escurre y humedece el catalizador, separando la fase gaseosa de la líquida), en donde se espera obtener una buena distribución del líquido en el reactor evitando el humedecimiento parcial del catalizador y problemas de transferencia de calor e ineficiencia del lecho ^[6]. El humedecimiento interno del catalizador es total debido al efecto capilar del líquido en los sólidos porosos ^[8], y el humedecimiento externo en los reactores industriales es generalmente completo ^[9,10]. La dispersión axial disminuye con la velocidad de flujo y la profundidad del lecho, debido a que se establece un patrón más ordenado de flujo y de menor retromezcla. Mears ^[14] sugiere un criterio que define la mínima longitud del lecho que minimiza la desviación del flujo pistón. Otros criterios empíricos respecto a la relación entre longitud del lecho y el diámetro de partícula, indican que este valor debe ser mayor que 100 para omitir la dispersión axial y 10 para omitir la dispersión radial ^[15]. El efecto de pared en la distribución del líquido, debido a una mayor porosidad del lecho en esta zona, es generalmente despreciable en los reactores industriales, cuya relación entre el diámetro de la columna y el diámetro de la partícula es superior a 25 ^[7].

El perfil de temperatura dentro de la partícula catalítica es el fenómeno térmico de mayor impacto en el desempeño de todo el reactor, por la fuerte influencia sobre la cinética química. Sin embargo ha sido demostrado que cuando el catalizador está completamente humedecido los gradientes de temperatura pueden ser despreciados, esto debido a las bajas difusividades efectivas en la fase líquida y relativamente altas conductividades del catalizador ^[12,24]. La distribución de temperaturas dentro del reactor es básicamente causada por un mecanismo convectivo, en el que generalmente las fases son consideradas en equilibrio térmico ^[9].

La difusión intraparticular es representada por una difusividad efectiva $[D_e]$, relacionada con la difusividad molecular $[D_m]$ por medio de las características texturales del catalizador (Tortuosidad $[\tau]$ y Porosidad $[\varepsilon]$) y un factor restrictivo de diámetros $[\lambda = D_{\text{Molecular}}/D_{\text{poro}}]$. La difusividad molecular es evaluada con la ecuación de Stokes-Einstein derivada de la

teoría hidrodinámica o la correlación de Wilke-Chang ^[11]. Tsai ^[17] en un estudio de HDS y HDM sobre catalizadores CoMo, concluyó que el factor de eficacia del catalizador disminuye con el detrimento del tamaño de poro y el incremento de la temperatura de reacción, debido a una mayor influencia de ésta, sobre la velocidad de reacción que sobre la velocidad de difusión. Lee ^[18], utilizó moléculas modelo, considerando la variación del diámetro de los poros por la deposición de coque, observando que con pequeñas fracciones de coque depositado en el catalizador se produce un gran efecto restrictivo en la difusión. Wood ^[19] atribuye este fenómeno a la deposición en la boca de los poros y un aumento de la tortuosidad del catalizador. Lee ^[20] concluye que la difusión en los catalizadores de hidrotratamiento es controlada únicamente por la difusión microporosa, sin embargo existe un valor umbral de macroporosidad, en la que ésta resulta controlante del proceso difusivo. Núñez ^[21] en un extenso trabajo con diversos catalizadores NiMo expuestos a residuos de vacío desasfaltados a nivel industrial (UNIBON – ECOPETROL S.A.), concluyó que la hidrodemetalización de residuos desasfaltados tiene un valor umbral de tamaño de poro de 100 Å; por debajo de este valor la contribución a la actividad HDM de los poros resultó muy baja en todos los catalizadores analizados.

Existen cuatro importantes reacciones presentes en el hidrotratamiento (HDT) de residuos de petróleo, la Hidrodesulfurización (HDS), la Hidrodenitrogenación (HDN), la Hidrodemetalización (HDM) y la Hidrogenación (HYD que incluye la Hidroderaomatización o HDA). El hidrocraqueo (HDC) limita el proceso a temperaturas no muy elevadas (menos de 430 °C), para evitar que una excesiva coquización conduzca a una rápida e irreversible desactivación del catalizador ^[4]. Mientras el azufre, el nitrógeno y el oxígeno son removidos como productos gaseosos (H₂S, NH₃ y H₂O), los metales níquel y vanadio son removidos en forma de sulfuros sólidos depositados sobre la superficie catalítica ^[25]. En el modelamiento del proceso HDT de fracciones pesadas, es común el uso de un modelo cinético simple de ley de potencia, representando con una molécula generalizada cada tipo de reacción ^[60].

Se han encontrado diferentes ordenes cinéticos para representar las reacciones en el hidrotratamiento de residuos: el consumo de hidrógeno se ha expresado como una reacción intrínseca de 2° orden ^[26]; la HDS como una reacción intrínseca de 1^{er} orden ^[17,27], o como una reacción global de 1^{er} ^[28] y 2° orden ^[29,30,32]; la HDM como una reacción

intrínseca de 1^{er} orden y global de 2° orden ^[17,27]; otros investigadores diferencian la reacción global de remoción de vanadio como de 1^{er} orden y de remoción de níquel como de 2° orden ^[31], o ambas de 1^{er} orden ^[28,33]; la HDN por medio de dos reacciones intrínsecas en serie de 1^{er} orden, en la que el nitrógeno pasa de un carácter no básico a uno básico, antes de ser removido ^[35]. En algunos casos las reacciones HDS, HDM y HDN, son divididas en dos cinéticas simples paralelas para los compuestos refractarios y no refractarios. Martínez ^[34] observa que las velocidades intrínsecas de hidrotratamiento de fracciones de residuos nunca alcanzan altos ordenes cinéticos y que las reacciones globales de orden mayor a la unidad son atribuidas a la presencia de más de una clase de compuestos reaccionantes simultáneos con diferentes velocidades de reacción intrínsecas de 1^{er} orden.

1.2. DESACTIVACIÓN CATALÍTICA

Las principales causas de la desactivación del catalizador de hidrotratamiento de fracciones pesadas son la deposición de metales y coque, y las restricciones difusionales que estos depósitos generan; estos dos fenómenos suceden simultánea e inevitablemente, debido a que su origen se encuentra en las características fisicoquímicas de la carga y su intensidad aumenta con el contenido de metales, carbón conradson y asfaltenos ^[4].

1.2.1. Desactivación a Nivel de Reactor

La desactivación es compensada con la elevación progresiva de temperatura para mantener la conversión; sin embargo luego de un periodo determinado, la actividad decae dramáticamente y junto con otros factores (como temperatura y caída de presión máxima) determinan el fin de la operación. En la Figura 1A, se observa un típico perfil de temperatura durante una corrida industrial, en el cual resaltan tres zonas: la primera zona es una rápida y desacelerada disminución de la actividad, causada principalmente por la coquización debido a que el catalizador se encuentra en su máximo de actividad y es muy selectivo hacia reacciones que producen coque; luego, un prolongado y casi estable periodo de actividad, es atribuido principalmente a la lenta deposición de metales, por lo que su extensión depende fuertemente del nivel de metales en la carga; por último

aparece una pérdida acelerada de actividad, cuya principal causa es la aparición de fuertes restricciones difusionales y bloqueo de los poros del catalizador, producto de las dos anteriores etapas (deposición de metales y coque) [36]. Sie [37] corrobora las causas anteriormente expuestas (Figura 1B y 2B), mostrando perfiles de deposición de coque y metales del hidrotratamiento de 2 residuos con 2 catalizadores NiMo diferentes con respecto a la edad del catalizador.

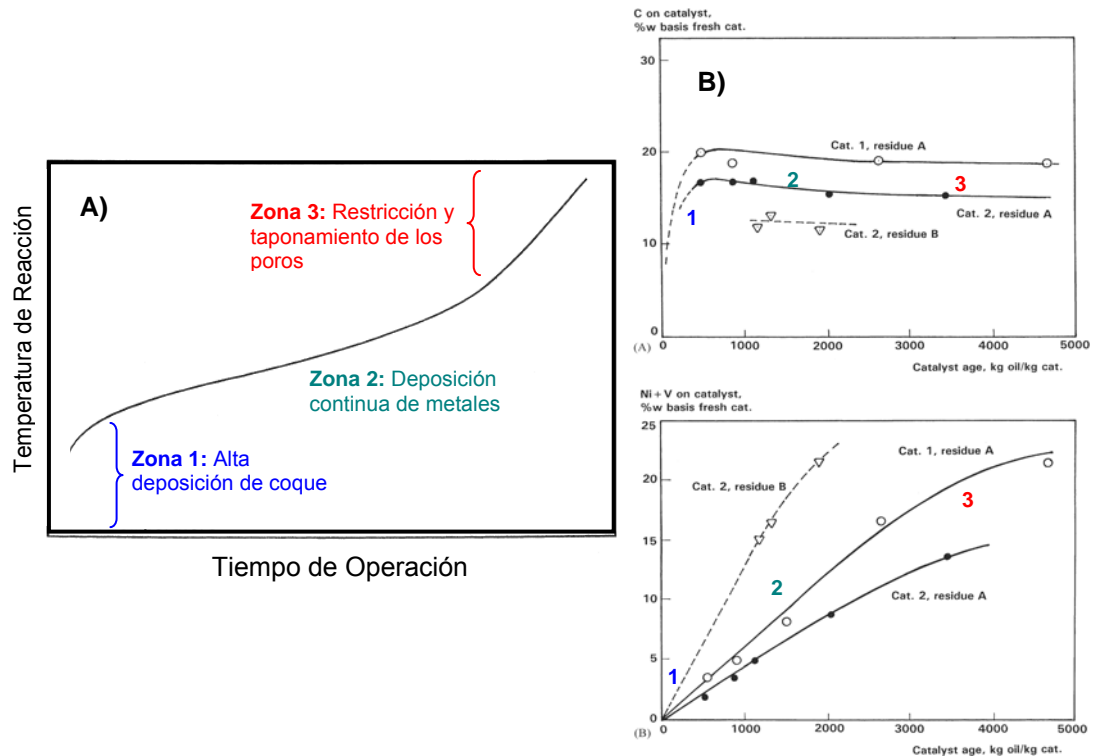


Figura 1. Desactivación en HDT de Residuos A) Trayectoria Temperatura-Tiempo en Reactor HDT [4], B) Deposición de Coque y Metales Respecto a la Edad del Catalizador [25]

Algunos investigadores han encontrado que el perfil final de deposición axial de coque es monótonamente creciente [39,40] y otros observaron un perfil uniforme [41]. El perfil creciente es explicado por el aumento de temperatura y disminución de la presión parcial de hidrógeno por la producción a lo largo del reactor [21]. Por el contrario, los metales tienden a decrecer axialmente debido a la continua mejoría de la calidad de la carga que avanza a través del lecho catalítico, aunque frecuentemente debido también a una disminución planeada de tamaño de poro del catalizador a lo largo del lecho [36,40].

1.2.2. Desactivación a Nivel de Partícula

La desactivación por coque y metales es un fenómeno complejo de interacción entre la difusión intraparticular de los compuestos causantes de los depósitos y su cinética de formación. Si los compuestos reaccionan y son rápidamente adsorbidos o depositados en la superficie catalítica, la difusión por los poros controlará la velocidad global de reacción y se producirá una deposición preferencial hacia la boca del poro; si no hay un fuerte control difusional se producirá un envenenamiento uniforme; por último, si la resistencia difusional es muy baja, los compuestos alcanzarán fácilmente la mitad del catalizador y se producirá un envenenamiento central ^[38]. Existe una combinación óptima de actividad intrínseca, área superficial y diámetro de poro que logra la máxima actividad global del catalizador. Si hay demasiada microporosidad ocurrirá con más frecuencia el taponamiento y restricción en la boca de los poros, y si hay demasiada macroporosidad, ocurrirá con más frecuencia la desactivación uniforme y central. En la medida que se incrementa el tamaño de poro, la tolerancia a los metales aumenta a costa del decrecimiento de la actividad, hasta un punto en el que cae abruptamente por la disminución de área superficial ^[16].

1.2.3. Desactivación por Coque

La desactivación por coquización no puede ser ubicada en un mecanismo simple, debido a que involucra muchos pasos graduales de gran complejidad ^[49]. Es el único fenómeno de desactivación presente en prácticamente todo proceso catalítico heterogéneo en mayor o menor extensión, pues es promovida por diversas reacciones (hidrogenación, deshidrogenación, ciclización, isomerización, craqueo, polimerización y condensación ^[42]). Su severidad aumenta con el rango de ebullición, peso molecular de la carga y contenido aromático, favorecida por el aumento de temperatura y reducida por el aumento de la presión de hidrógeno ^[4]. La excesiva coquización en el hidrotratamiento de residuos está relacionada con su contenido de asfaltenos, resinas y en general estructuras altamente aromáticas ^[44]. Los catalizadores deben tener poros suficientemente pequeños para restringir la entrada de los asfaltenos y precursores de coque, pero suficientemente grandes para las moléculas hidrocarbonadas y organometálicas ^[45]. Los átomos de

nitrógeno de naturaleza básica presentes en especies altamente aromáticas y en asfaltenos, pueden interactuar preferencialmente con los sitios de carácter ácido; esto podría explicar la rápida deposición inicial del coque al inicio de la corrida y la poca formación posterior por la neutralización temprana y permanente de estos sitios ^[4].

Observaciones estructurales reportan que el coque es depositado uniformemente en toda la superficie pero no tanto en la proximidad de los sitios activos ^[46]. El coque resultante puede tener el equivalente a 4 monocapas, correspondientes a un espesor de 10 Å; esta cantidad no es muy restrictiva para un catalizador de hidrotratamiento de residuos ^[47] (con diámetros de poro entre 100 y 200 Å). La variación continua de relación H/C, la disminución de la solubilidad de los depósitos y el aumento de aromaticidad del coque en el catalizador, demuestran que este sigue un lento proceso reactivo durante toda la operación industrial.

1.2.4. Desactivación por Metales

La desactivación por metales ocurre mediante dos mecanismos diferentes, primero ocurre una desactivación intrínseca por el envenenamiento de la superficie catalítica, debido a la adsorción de sulfuros metálicos identificados en su mayoría como V_2S_3 y el Ni_3S_2 ^[25,36]; estos depósitos tienen la capacidad de aumentar de espesor continuamente, pues cada capa que forman posee por sí misma actividad HDM ^[43], llevando a una reducción considerable del diámetros de poro; lo anterior conduce a una desactivación aparente del catalizador por la creciente resistencia a la difusional. Las moléculas metálicas avanzan cada vez menos al interior del catalizador antes de reaccionar y pueden terminar taponando la boca de los poros ^[36]. Los compuestos de vanadio son más reactivos que los de níquel, y los de níquel difunden con mayor facilidad que los de vanadio ^[21]; lo anterior puede sugerir que el vanadio tiene un efecto adverso sobre el níquel, especialmente porque esta diferencia de reactividad se incrementa con diámetro de poro ^[4]. La HDM se considera restringida difusionalmente inclusive en las etapas iniciales de la reacción, debido a que el rango de tamaño de los compuestos de vanadio encontrados en un residuo puede oscilar entre los 20 y 120 Å ^[50].

La verdadera actividad de los de los depósitos de vanadio (V_xS_y) es discutida por Hubaut^[51], quien explica que las diferencias en la actividad de los depósitos mostrada en distintos estudios, es debida a la variada de composición de los sulfuros y posible sinergia de éstos con sitios activos del catalizador. Pereira^[52] resume algunos datos, mostrando que la actividad HDM de los depósitos totales es de un 50 a 80% la actividad HDM del catalizador fresco y para los depósitos de níquel es de 47%. Los depósitos metálicos en un catalizador gastado pueden tener el equivalente de 5 a 12 monocapas, correspondientes a un espesor de 15 a 40 Å; esta cantidad es bastante restrictiva para un catalizador de hidrotratamiento de residuos^[43] (con diámetros de poro entre 100 y 200 Å). La hidrodemetalización de metalporfirinas es dividida en dos reacciones intrínsecas en serie de primer orden, en donde en el primer paso sucede la hidrogenación de la porfirina, y en el segundo el compuesto intermedio hidrogenado reacciona con el H_2S para producir el sulfuro metálico.^[53]

La mayoría de autores atribuyen la rápida desactivación inicial de la corrida en su mayor parte al coque; sin embargo Tamm^[43] discute una mayor importancia de los metales, argumentando que la longitud del periodo de desactivación inicial: 1. Está directamente relacionada con la concentración de compuestos organometálicos y no con la de precursores a coque, 2. Es comparable al tiempo necesario para formar una monocapa de sulfuros metálicos depositados monotónicamente en el reactor, y 3. Está relacionada con la duración total de la corrida. En contraste, Yumoto^[61] comparó dos catalizadores NiMo, el primero obtenido de un año de envejecimiento en un reactor industrial y el segundo un catalizador modelo con el mismo contenido de níquel y vanadio; la pérdida de actividad del catalizador gastado fue casi completa para todas las reacciones (HDS, HDA y HDN), pero al retirar el coque depositado por combustión, igualó la actividad del catalizador modelo; debido a esto el autor concluyó que la desactivación del catalizador era debida principalmente al coque y no a los metales.

Por otra parte, Núñez^[21] observó que el proceso de coquización tiene un impacto ligero sólo al inicio de la corrida industrial, mientras los metales son responsables de la desactivación continua del catalizador; mostró también que el efecto de la textura de los catalizadores sobre la desactivación es dominante. El contenido inicial de Mo, fue

correlacionado con la capacidad de HDM de la carga mientras el contenido de Ni influyó principalmente en la HDS.

En la Figura 2 se ilustra una comparación de un perfil típico de depósitos totales y metálicos del catalizador, en los que se observa que el coque depositado (diferencia entre los perfiles) está preferencialmente hacia el interior de la partícula y los metales hacia el exterior; se cree que esto no es únicamente producto de la deposición individual, sino que los sulfuros metálicos tienen la habilidad de gasificar una porción del coque depositado en el exterior de los poros^[43]. La presión parcial de hidrógeno suele disminuir la velocidad de formación de coque, sin embargo también aumenta la velocidad de deposición de los metales particularmente a la entrada del reactor y en el borde de las partículas catalíticas^[36].

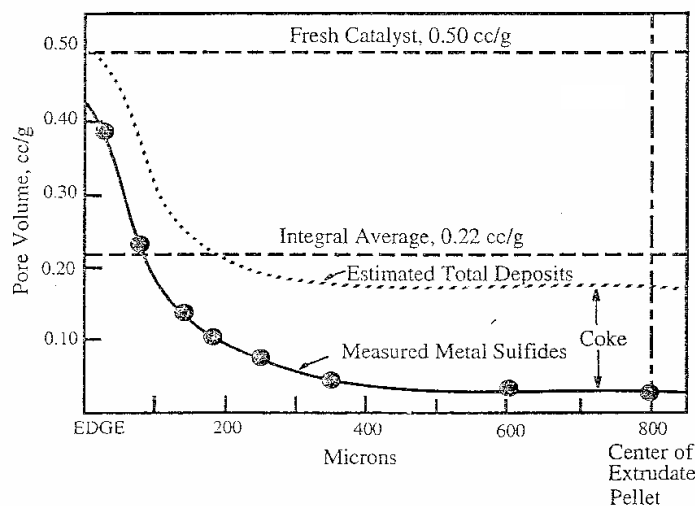


Figura 2. Distribución Típica de Metales y Coque en el Catalizador^[36]

1.3. MODELAMIENTO DE REACTORES TBR

En la Tabla 1 se hace un resumen de los modelos de de desactivación encontrados en la literatura y se describen algunas de sus más importantes características, haciendo referencia únicamente a los modelos utilizados en reactores de hidrotratamiento de lecho fijo (reactores TBR en cocorriente) que simulan unidades existentes (escala laboratorio, planta piloto o industrial), con cargas reales (fracciones del petróleo) y catalizadores comerciales (NiMo o CoMo). Los modelos de reactores industriales idealizan las

condiciones suponiendo flujo pistón, humedecimiento total, variación únicamente axial, despreciable resistencia a la transferencia de masa entre gas y el líquido y equilibrio térmico entre las fases. También usan expresiones generalizadas con cinéticas de primer orden según la ley de potencia (incluyendo la presión parcial del H_2 y H_2S en la constante de velocidad). Los modelos que acoplan un modelo de reactor y de partícula, y que simulan la desactivación del catalizador en presencia de cargas pesadas son escasos. El mecanismo de desactivación descrito comprende generalmente el bloqueo de poros y cubrimiento de área superficial, asumiendo la superficie catalítica homogénea. Las principales diferencias en los modelos de desactivación se centran en la forma como describen la estructura catalítica y por lo tanto la restricciones difusionales.

Sólo dos modelos de desactivación para unidades industriales fueron hallados: el modelo de Toulhoat ^[57], que utiliza una compleja y detallada descripción de la textura y estructura catalítica, y el modelo de Fuentes ^[59], basado en el modelo de desactivación de Pereira ^[52], que utiliza de forma explícita la actividad de los depósitos y una distribución uniforme de poros cilíndricos. Este último trabajo y el desarrollado por Núñez ^[21], para el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), fueron base fundamental del modelo construido.

FUENTE		MODELO				COMPONENTE			HIDRODINÁMICA				TRANSPORTE	
Año	Autor	Nivel	t	xyz	Fases	Reactor	Cat.	Carga	Flujo	DP	HPar	Ret	TM	TC
1989	Pereira [52]	Partícula	EPE	1D	Het	PP	CoMo	Residuo	-	-	No	No	Dif. Restrictiva	Isot
1989	Melkote [58]	Partícula	ET	1D	Het	Lab	CoMo	Residuo	-	-	No	No	Dif. Restrictiva	Isot
1990	Pereira [55]	Partícula	ET	1D	Het	Lab	CoMo	Residuo	-	-	No	No	Dif. Restrictiva	Isot
1990	Arbabi [56]	Partícula	EPE	1D	Het	Lab	CoMo	Mporfirina	-	-	No	No	Dif. Restrictiva	Isot
1993	Fuentes [59]	Reactor	EPE	1D	PHom	Ind	NiMo	Residuo	FP	No	No	Si	L-S	Adiab
		Partícula	ET	1D	Het						No	No	Dif. Restrictiva	Isot
2004	Long [54]	Partícula	EPE	1D	PHom	PP	Ni-CoMo	Residuo	-	-	No	No	Dif. Restrictiva	Isot
														Isot
2004	Oyekunle [23]	Partícula	ET	1D	Het	Lab	NiMo	Residuo	-	-	No	No	Macro (Fick) y Micro (Knudsen)	Isot
2005	Toulhoat [57]	Reactor	ET	1D	PHom	PP - Ind	Ni-CoMo	Residuo	FP	No	No	Si	No	Isot - Adiab
		Partícula	ET	1D	Het						No	No	Dif. Restrictiva	Isot
2006	Vogelaar [22]	Reactor	ET	1D	PHom	Lab	Mo/SiO2	Mporfirina	FP	No	No	Si	Dif. Restrictiva	Isot
		Partícula	ET	1D	Het						No	No		Isot
FUENTE		DESACTIVACIÓN							CINÉTICA					
Año	Autor	Depósito	Mecanismo		Tipo	Estructura Cat.	Ecuación	Expresión		Reacciones				
1989	Pereira [52]	M	Bloqueo y Cubrimiento		Uniforme	Macro y Micro	Generalizada	LP Simple		HDM				
1989	Melkote [58]	M	Bloqueo y Cubrimiento		No Uniforme	Percolation	C. Modelo	LP en serie		HDM				
1990	Pereira [55]	C	Bloqueo y Cubrimiento		Uniforme	Macro y Micro	Generalizada	LP Simple		HDM				
1990	Arbabi [56]	M	Bloqueo y Cubrimiento		Uniforme	Percolation	C. Modelo	LP en serie		HDM				
1993	Fuentes [59]	M y C	Bloqueo y Cubrimiento		Uniforme	Macro y Micro	Generalizada	LP Simple		HDS, HDA, HDM, CQ				
2004	Long [54]	M	1. Envenenamiento		Uniforme	Poros Uniformes	Generalizada	LP Simple		HDM				
			2. Adsorción y Reacción		Uniforme		Generalizada	IA Langmuir y LP Simple						
2004	Oyekunle [23]	M	Bloqueo y Cubrimiento		Uniforme	M. Poro Aleatorio	Generalizada	LP Simple		HDM				
2005	Toulhoat [57]	M y C	Bloqueo y Cubrimiento		No Uniforme	Formas Aleatorias	Generalizada	LHHW y LP		HDS, HDM, HDAs, CQ				
2006	Vogelaar [22]	M y C	Bloqueo y Cubrimiento		Uniforme	Percolation	C. Modelo	LP en Serie y Paralelo		HDM, CQ				

Tabla 1. Modelos de Desactivación TBR. **Siglas Arriba** (Cat: Catalizador, DP: Caída de Presión, HPar: Humedecimiento Parcial, Ret: Retención de Fase, TM: Transferencia de Masa, TC: Transferencia de Calor, EE: Estado Estacionario, EPE: Estado Pseudo Estacionario, ET: Estado Transitorio, 1D: Unidimensional, 2D: Bidimensional, Het: Heterogéneo, PHom: PseudoHomogéneo, Lab: Laboratorio, PP: Planta piloto, Ind: Industrial, D: Destilado, FP: Flujo Pistón, DA: Dispersión Axial, DR: Dispersión Radial, G: Gas, L: Líquido, S: Sólido, Dif: Difusión, Macro: Macroporos, Micro: Microporos, Adiab: Adiabático, Isot: Isotérmico) **Siglas Abajo** (Cat: Catalizador, Met: Metales, Coq: Coque, Macro: Macroporos, Micro: Microporos, T: Teoría. M: Modelo, C: Compuesto, M: Modelo, Gen: Generalizada, LHHW: LangmuirHinshelwood-HougenWatson, LP: Ley de la Potencia, IA: Isotherma de Adsorción, HDS: Hidrodesulfurización, HDN: Hidrodesnitrogenación, HDM: Hidrodesmetalización, HDA: Hidrodearomatización, CH: Consumo de Hidrógeno, CQ: Coquización)

2. DESARROLLO DEL MODELO

El modelo de desactivación fue desarrollado en cinco etapas secuenciales que comprendieron: 1. Descripción del proceso, 2. Selección del modelo y características generales, 3. Formulación del modelo y solución matemática, 4. Establecimiento y ajuste de parámetros, y 5. Simulación del proceso con datos industriales y validación del modelo de desactivación.

2.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La unidad de hidrotratamiento de residuos UNIBON de ECOPETROL S. A., recibe un producto denominado DMO (Aceite Demetalizado o Desasfaltado), libre de asfaltenos y relativamente bajo en metales, proveniente de un proceso de extracción por solventes (DEMEX) del fondo de vacío de las unidades de destilación. El producto de la unidad denominado DMOH (Aceite Demetalizado Hidrogenado) es un aceite con relación H/C incrementada, bajo contenido de azufre, carbón conradson, nitrógeno y metales, apto como alimento parcial a las unidades de Cracking Catalítico de la refinería. El DMO es una carga especial, pues es el resultado de retirar al crudo la fracción media y liviana (< 1000 °F) y al residuo obtenido extraerle los componentes de mayor peso molecular (moléculas aromáticas y metálicas de gran peso molecular, resinas y asfaltenos); por lo anterior, en el HDT de residuos se puede considerar que el DMO es una carga liviana entre las pesadas cuya composición y distribución molecular son relativamente estrechas [21].

UNIBON está conformada por dos reactores en serie, cargados con varios lechos de catalizador NiMo de distintas características (aproximadamente 40 Ton); con una capacidad de procesamiento de 22.000 barriles por día y condiciones de operación máximas de 400 °C y 1500 psi. Actualmente UNIBON basa la planeación y programación de su operación en un seguimiento riguroso operacional y en herramientas estadísticas para el cálculo de velocidad de reacción global, que ayudan a visualizar en el transcurso de la corrida la desactivación catalítica; esta estrategia no es la más apropiada, por lo menos por sí sola, pues no permite tomar decisiones a priori e independientes de la

operación en curso y únicamente cumple una función operacional correctiva. En este trabajo se simuló la operación real de la unidad UNIBON y su desactivación a largo plazo con un modelo fenomenológico de reactor-partícula.

2.2. SELECCIÓN DEL MODELO Y CARACTERÍSTICAS GENERALES

Las diferentes características y nivel de descripción de los fenómenos involucrados en el reactor TBR, de los modelos hallados en literatura (Tabla 1), fueron analizados en búsqueda de las pautas apropiadas para la formulación del modelo de la unidad UNIBON. Una limitante fundamental yace en la no disponibilidad de abundantes datos experimentales, ya que el modelo que se propone construir en principio debe ser aplicable al ambiente de una refinería, que sólo dispone de técnicas y datos básicos para el seguimiento del proceso. A continuación se describirán las principales simplificaciones en la formulación de los balances del modelo apoyadas en información de literatura.

2.2.1. Hidrodinámica

La hidrodinámica del reactor fue simplificada suponiendo el flujo de sus dos fases como flujo tapón. Significa que la dispersión axial y radial fue despreciada y por lo tanto no existe retromezcla dentro del reactor. Esta característica es común en los modelos TBR industrial pues sus dimensiones favorecen la cercanía con la idealidad del flujo; un criterio ampliamente aplicado para garantizar la ausencia de gradientes axiales es propuesto por Mears ^[14]:

$$\frac{L_R}{d_p} > \frac{20n}{Pe} \ln \left[\frac{1}{1-X} \right] \quad (1)$$

Donde X es la conversión HDS del reactor y el número de Peclet es calculado por medio de la correlación de Hochman ^[13] para régimen de baja interacción:

$$Pe_L = 0.034 Re_L^{0.5} \cdot 10^{0.003 Re_G} \quad (2)$$

$$Pe_C = 1.8Re_C^{-0.7} \cdot 10^{-0.005Re_L} \quad (3)$$

Suponiendo como caso extremo una conversión HDS del 90% con reacción de orden $n=1$, es evidente que la dispersión axial en los reactores puede ser despreciada (Tabla 2). Adicionalmente, la dispersión radial y el efecto de pared fueron omitidos según otros criterios heurísticos para los cuales la relación D_R/d_P debe ser superior a 10 y 25, respectivamente [15].

Tabla 2. Características Operacionales UNIBON

Característica	Valor		
Operación	T (K)	P (MPa)	
	616	10342	
Reactor	L _R (m)	D _R (m)	
	8.0	3.3	
Partícula	d _P (m)	D _R /d _P	L _R /d _P
	0.001	3300	8000
Propiedad	Líquido	Gas	
u _s (m/s)	4.6E-03	7.8E-02	
\dot{F}_v (Kg/m ² .s)	3.67	0.51	
μ (Pa.s)	1E-03	1E-06	
ρ (Kg/m ³)	815	0.14	
Número Re	3.7	11.3	
Número Pe	0.07	0.32	
Lado Derecho Ec. (1)	648	146	

La caída de presión en los dos reactores bajo condiciones normales (50 psi en promedio), es relativamente baja respecto a la presión de operación de la unidad (1500 psi), de forma que se aproximó la presión en cualquier punto de los dos reactores a este valor. El humedecimiento interno del catalizador fue considerado completo debido al efecto capilar del líquido [8], mientras que el humedecimiento externo en los reactores industriales [9] es también completo suponiendo que la distribución radial del líquido es realizada homogéneamente.

2.2.2. Transferencia de Masa y Calor

Los modelos de desactivación se enfocan principalmente en el modelo de la partícula, haciendo frecuentemente omisión a la transferencia de masa en el gas o incluso en ambas fases (Tabla 1). Esta simplificación es justificada por la relativa alta concentración y fácil difusión del hidrógeno respecto a las moléculas a hidrogenar del hidrocarburo, que hacen de su resistencia a la transferencia de masa un fenómeno no dominante en el proceso catalítico. En el modelo se involucró únicamente la resistencia a la transferencia de masa de los compuestos de la carga en el líquido y su restricción difusional en los poros del catalizador. Se consideró que el ácido sulfhídrico (H_2S) y el hidrógeno (H_2) estaban en equilibrio con la fase líquida y por lo tanto se omitió la resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa. Debido a que el hidrotratamiento de pesados utiliza un gran exceso de hidrógeno (reacciona menos del 10% en volumen del H_2 alimentado), las presiones parciales de H_2S y H_2 se asumieron aproximadamente constantes a lo largo de los reactores y por lo tanto también su concentración en el líquido. Dado que las restricciones difusionales para los gases son mucho menores que las restricciones de los compuestos de la carga se consideró entonces que la concentración de H_2 y H_2S es constante a lo largo de los poros de la partícula. Las anteriores observaciones evitaron el uso explícito de la presión parcial de H_2 y H_2S en las expresiones cinéticas, por lo que este efecto queda incluido en las constantes de reacción [22,23]. El hidrotratamiento de pesados no es fuertemente exotérmico [62] (30 a 75 BTU/ft³ de H_2 consumido), por lo que se consideró que no hay perfiles de temperatura intraparticular [12,24]; en adición a la condición adiabática de los reactores, la transferencia de calor radial no fue contemplada y las tres fases fueron asumidas en equilibrio térmico [9].

2.2.3. Cinética Química

El modelo de desactivación no involucró ningún fenómeno de inhibición o envenenamiento, y por lo tanto se utilizó una expresión cinética simple de ley de potencia respecto a la concentración del compuesto a hidrogenar (Sección 3.1.1) La variedad de ordenes encontrados por distintos autores para cada reacción del hidrotratamiento y la gran cantidad de compuestos, rutas químicas y velocidades presentes en una carga pesada por su compleja composición, llevó a asumir la cinética de todas las reacciones de primer orden. Lo anterior ha sido referido por Martínez [34] en HDM y HDS, en donde la

ocurrencia simultánea de varias reacciones de primer orden con diferentes velocidades condujo a ordenes de reacción aparentes superiores a la unidad.

2.2.4. Desactivación Catalítica

La importancia en la desactivación de los depósitos metálicos vs el coque es una discusión aún abierta. Sin embargo debido a las observaciones realizadas por Núñez ^[21] en UNIBON, el modelo de desactivación fue formulado teniendo presente la posición más aceptada por los investigadores: “El coque es el principal responsable de la rápida desactivación inicial, los metales mantienen una influencia constante de desactivación aunque más suave que la generada por el coque, y juntos (coque y metales) aumentan las restricciones difusionales causando la última y acelerada fase de desactivación”. El modelo de desactivación seleccionado corresponde a un modelo de restricción de poro y cubrimiento de área, generado por la continua deposición de coque y sulfuros metálicos. El modelo de monocapa de Pereira ^[52] representa de forma sencilla la variación de la actividad catalítica, con un número de parámetros reducido respecto a otros modelos. La unión de este mecanismo teórico, junto con la restricción difusional y una estructura porosa simple, acoplados a un modelo de reactor unidimensional conforman el modelo construido este trabajo.

2.3. PLANTEAMIENTO DEL MODELO Y SOLUCIÓN MATEMÁTICA

Con las características del proceso y las consideraciones anteriormente mencionadas, se procedió a la formulación matemática del modelo, compuesto esencialmente por ecuaciones de balance a nivel de reactor (Sección 3.1.2) y a nivel de partícula (Sección 3.1.3), ecuaciones de desactivación (Sección 3.1.4) y ecuaciones para el cálculo de propiedades fisicoquímicas (Sección 3.1.5). Tanto el tiempo como el espacio fueron discretizados, y una aproximación pseudoestacionaria fue aplicada a los balances de masa y energía; de esta forma la dinámica fue asignada únicamente a los balances de deposición del coque y los metales sobre la superficie catalítica. Esta simplificación facilita la solución matemática del modelo, convirtiendo las ecuaciones diferenciales de los balances en diferencias finitas, que son resueltas secuencialmente a lo largo de los

reactores y a lo largo de los poros. El algoritmo de simulación del modelo puede ser consultado en la sección 3.2.

2.4. ESTABLECIMIENTO Y AJUSTE DE PARÁMETROS

Los parámetros constantes del modelo, entre los cuales se encuentran las fórmulas, diámetros, volúmenes y pesos moleculares de las especies que generalizan los compuestos para cada reacción HDT y las características de los depósitos, fueron establecidos mediante fuentes bibliográficas y las características particulares de los residuos desasfaltados que procesa UNIBON. Las ecuaciones estequiométricas de cada reacción fueron propuestas y balanceadas según las especies generalizadas y según la fórmula molecular asignada a los depósitos metálicos.

Los parámetros variables del modelo se dividieron en dos: Los parámetros necesarios para establecer la solución inicial en estado estacionario para arranque del modelo, y los parámetros dinámicos, responsables de ajustar el comportamiento de desactivación de los reactores a largo plazo. Los parámetros de estado estacionario fueron ajustados por medio del algoritmo de optimización multivariado Simplex DownHill ^[63]; por otra parte no fue posible aplicar un algoritmo similar a los parámetros dinámicos, y estos fueron ajustados haciendo algunas suposiciones iniciales, y por prueba y error, hasta conseguir un ajuste aceptable con la realidad. El establecimiento y procedimiento matemático de ajuste de parámetros se describe en la sección 3.3.

2.5. RESULTADOS

El modelo fue escrito en su totalidad en lenguaje MS Visual Basic Application, en aproximadamente 1800 líneas de código. La aplicación utilizó la interface de Excel, para alimentar dinámicamente los datos y publicar los resultados. Con los intervalos de discretización espacial y temporal referidos más adelante (Sección 3.3.2.3.) el modelo procesó en aproximadamente 30 minutos una operación total de 300 días.

2.5.1. Ajuste Corrida Industrial de UNIBON

El modelo fue utilizado en la simulación de una corrida industrial del histórico disponible de la unidad UNIBON, seleccionada por su comportamiento estable respecto a variaciones extremas de la calidad de la carga, perfil de temperatura programada claramente definido por la típica forma de S y bajos incidentes no relacionados con el comportamiento catalítico de los reactores, como paradas no programadas por daño de equipos o altas caídas de presión por grandes concentraciones de sedimentos en la carga. La información histórica de operación de esta corrida fue alimentada al modelo y los parámetros fueron ajustados según la estrategia anteriormente explicada.

2.5.2. Validación del Modelo

La validación del modelo fue realizada desarrollando simulaciones con la corrida UNIBON seleccionada, en la que lechos catalíticos delgados fueron insertados en la distribución original de cargue de la unidad a la entrada del primer reactor; la ubicación buscaba validar el efecto únicamente de las condiciones y composiciones de entrada a la unidad determinado por el modelo de desactivación; analizar posiciones distintas involucraría la influencia del desempeño de los lechos anteriores al catalizador en cuestión; estas simulaciones son experiencias virtuales similares a las desarrolladas por Núñez ^[21], con los mismos catalizadores que este investigador utilizó; la información obtenida fue entonces comparada con los resultados de la experiencia real.

3. MODELO FENOMENOLÓGICO

3.1 PLANTEAMIENTO Y SOLUCIÓN MATEMÁTICA

En la Figura 3 se ilustra el modelo haciendo referencia a cada una de sus partes, para un mejor entendimiento de los balances y ecuaciones matemáticas formuladas en esta sección. La nomenclatura utilizada puede ser consultada en el Anexo 1.

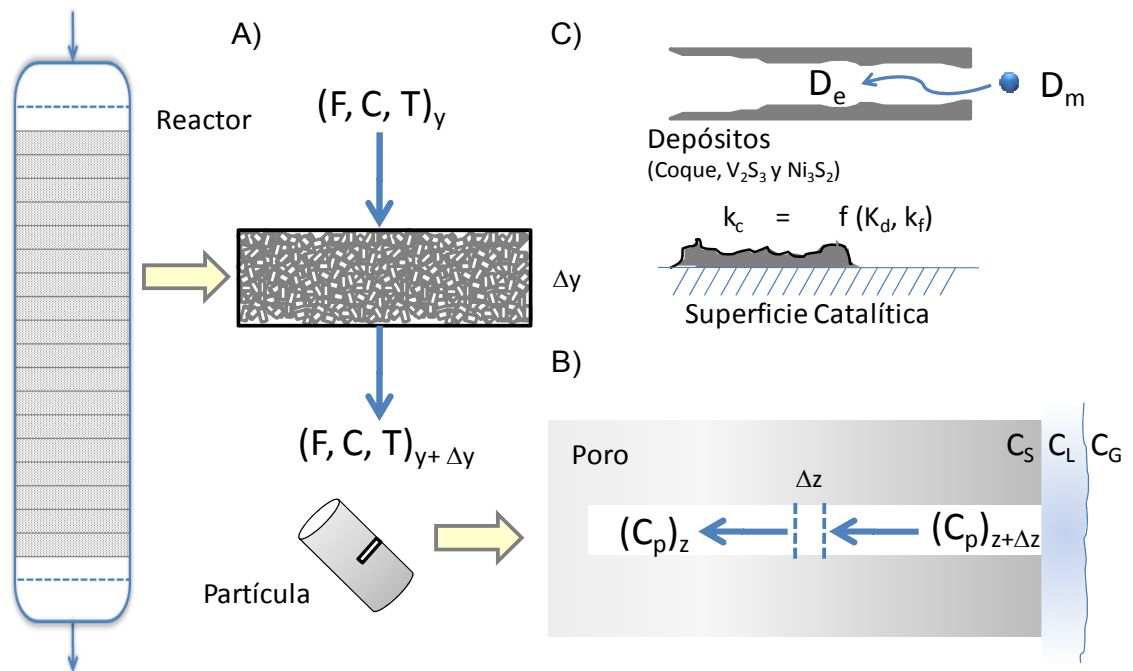


Figura 3. Esquema del Modelo

A) Modelo de Reactor, B) Modelo de Partícula y C) Modelo de Desactivación

3.1.1. Cinética Química y Estequiometría de las Reacciones.

La cinética química es representada una ley de potencia de primer orden respecto al componente hidrogenado en la que cada reacción posee una constante preexponencial (k_o), y una energía de activación (E_A):

$$r = kC_i \text{ donde } k = k_o \exp^{-E_A/RT} \quad (4)$$

Cada componente de la carga fue generalizado a una estructura química para representar una reacción específica del hidrotratamiento. Las reacciones de hidrotratamiento consideradas son: HDS, HDV y HDNi. Las reacciones de HDM son las responsables de los depósitos metálicos, mientras que la formación de coque es completamente atribuida a la coquización (CQ) de los compuestos que hacen parte del carbón conradson (CCR) de la carga, denominados como precursores de coque (PC). En competencia con la coquización se añadió una reacción de hidrogenación de carbón conradson (HCCR). Por último, una reacción de hidrogenación de aromáticos (HDA) es también incluida para justificar junto con la HCCR el consumo total de hidrógeno en los reactores por medio de los coeficientes estequiométricos n y m , respectivamente (Tabla 3).

Tabla 3. Reacciones Generalizadas de Hidrotratamiento

Nombre	Sigla	Reacción
Hidrodevanadización	HDV	$R^1V_{(L)} + 3/2H_2S_{(G)} \rightarrow R^1H_{3(L)} + 1/2V_2S_{3(S)}$
Hidrodenuquelización	HDNi	$R^2Ni_{(L)} + 2/3H_2S_{(G)} \rightarrow 2/3R^2H_{2(L)} + 1/3Ni_3S_{2(S)}$
Coquización	CQ	$PC_{(L)} \rightarrow Coque_{(S)}$
Hidrogenación	HCCR	$PC_{(L)} + nH_{2(G)} \rightarrow PCH_{(L)}$
Hidrodesulfurización	HDS	$R^3S_{(L)} + 2H_{2(G)} \rightarrow R^3H_{2(L)} + H_2S_{(G)}$
Hidrodearomatización	HDA	$A_{(L)} + mH_{2(G)} \rightarrow A^{1R}_{(L)}$

3.1.2. Modelo de Reactor

El modelo planteado fue discretizado en espacio y tiempo. El término de acumulación fue omitido, de forma que el modelo dinámico fue simplificado a un modelo en estado pseudoestacionario. La dinámica dentro del reactor fue entonces promovida únicamente por la dinámica de desactivación del catalizador y por cambios externos a la unidad (cambios de flujo, temperatura y composición de la carga).

3.1.2.1. Balance de Materia en el Líquido. El lecho catalítico de cada reactor fue dividido en Y secciones de balance, las cuales se consideraron como reactores de mezcla perfecta suponiendo que cada división y es lo suficientemente pequeña para aproximar la

composición y condición de cada fase a un único valor. El balance de masa para cada componente i en el líquido es expresado por:

$$\left[(F)_{VL}C_L \right]_{y+\Delta y} = \left[(F)_{VL}C_L \right]_y - \left[(N_P \bar{r}_P V) \right]_{i,y} \quad (5)$$

La omisión del término de acumulación en el líquido, es coherente con el modo de operación de una unidad de hidrotreatmento, donde se requiere mantener una calidad específica del producto, por lo que la conversión y los perfiles de concentración son estables para una determinada calidad de carga. Realizando un balance a una partícula del catalizador y teniendo en cuenta la resistencia a la transferencia de masa en la interfase L-S, se obtiene que la velocidad global de reacción por partícula es igual a la velocidad de transporte en la interfase:

$$\left[\bar{r}_P = k_{LS} A_P (C_L - C_S) \right]_{i,y} \quad (6)$$

El número de partículas por división es:

$$\left[(N)_P = \frac{A_R \Delta y (1 - \epsilon_b)}{V_P} \right]_y \quad (7)$$

La velocidad global de reacción por sección es:

$$\left[\bar{r} = \bar{r}_P N_P \right]_{i,y} \quad (8)$$

3.1.2.2. Balance de Materia en el Gas. El balance en el gas para el componente j esta dado por:

$$\left[(F)_{VG}C_G \right]_{y+\Delta y} = \left[(F)_{VG}C_G \right]_y - (\bar{r})_y \quad (9)$$

Donde la velocidad global de reacción por sección de reactor para cada componente gaseoso es:

$$[\bar{r}_{H_2} = (\bar{r}V)_{HDS} + (\bar{r}V)_{HDA} + (\bar{r}V)_{HDCCR}]_y \quad (10)$$

$$[\bar{r}_{H_2S} = (\bar{r}V)_{HDV} + (\bar{r}V)_{HDNI} + (\bar{r}V)_{HDS}]_y \quad (11)$$

$$[\bar{r}_{Inertes} = 0]_y \quad (12)$$

Los inertes del gas están compuestos por hidrocarburos livianos, en su mayoría metano y debido a especificaciones de diseño de la unidad se asume que el gas fresco que entra a la unidad no contiene H₂S, mientras el gas de reposición tiene un 0.6 % en volumen; el contenido de hidrógeno tanto del gas de reposición como el fresco hace parte de las mediciones diarias de seguimiento sobre la unidad y por lo tanto es variable con el tiempo.

3.1.2.3. Balance de Energía. Como la operación es adiabática, no hay transferencia de calor con el entorno y las fases están en equilibrio térmico, el balance de energía se reduce a:

$$[[(F)_{NG}H_G]_y - (F)_{NG}H_G]_{y+\Delta y}] - [[(F)_{NG}H_G]_y - (F)_{NG}H_G]_{y+\Delta y}] = 0 \quad (13)$$

El balance de materia global en el reactor, de forma similar al de componentes esta dado por:

$$\text{Gas: } [(F)_{NG}]_{y+\Delta y} = [(F)_{NG}]_y + \left(\sum v_j \bar{r} \right)_{y,G} \quad (14)$$

$$\text{Líquido: } [(F)_{NL}]_{y+\Delta y} = [(F)_{NL}]_y + \left(\sum v_i \bar{r} \right)_{y,L} \quad (15)$$

Reemplazando la ecuación (13) y (14) en (12), y reordenando se obtiene:

$$\left[(F)_{NL} \right]_y [(H)_L]_{y+\Delta y} - [(H)_L]_y + \left[(F)_{NG} \right]_y [(H)_G]_{y+\Delta y} - [(H)_G]_y + \sum \bar{r} (H_L v_i + H_G v_j)_{y+\Delta y} = 0 \quad (16)$$

Donde cada sumando del último término corresponde al calor generado por cada reacción. Con el fin de reducir el número de parámetros se utilizó un calor de reacción global (ΔH_{rxn}), por lo que el balance de energía se convierte en:

$$\left[(F)_{NL} \right]_y [(H)_L]_{y+\Delta y} - [(H)_L]_y + \left[(F)_{NG} \right]_y [(H)_G]_{y+\Delta y} - [(H)_G]_y + \Delta H_{rxn} \sum \bar{r} = 0 \quad (17)$$

El cambio de entalpía del líquido o el gas esta dado por:

$$\Delta H = [(H)]_{y+\Delta y} - (H)_y = \left[(H)^\circ + \int_{T^\circ}^{T_{y+\Delta y}} [C_P dT] \right] - \left[(H)^\circ + \int_{T^\circ}^{T_y} [C_P dT] \right] \quad (18)$$

Por lo tanto:

$$\Delta H = [(H)]_{y+\Delta y} - (H)_y = \int_{T_y}^{T_{y+\Delta y}} C_P dT \quad (19)$$

Conociendo las capacidades caloríficas del líquido y el gas (Anexo 2), se calcula la temperatura a la salida de cada sección del reactor ($T_{y+\Delta y}$) resolviendo la ecuación (16) por medio del método de la secante ^[63].

3.1.3. Modelo de Partícula

3.1.3.1. Textura del Catalizador. La porosidad del catalizador fue representada por poros de tamaño uniforme de forma cilíndrica; su diámetro corresponde al diámetro promedio y su longitud es la distancia más corta al centro de la partícula según la forma que tenga el

catalizador. Se consideró que la totalidad de la conversión de la carga sucede en el área interna de estos poros, despreciando la actividad externa que pueda poseer la partícula catalítica. El número poros por partícula (N_p), es hallado a partir del volumen de poro por unidad de masa del catalizador (V_c):

$$\left[[N]_p = \frac{V_c \rho_c V_p}{V_p} \right]_y \quad (20)$$

El área por unidad de masa del catalizador (A_c), fue utilizada para verificar el correcto valor del diámetro promedio del poro escogido de la porosimetría, de forma que el valor de área superficial hallado a partir de los poros modelo debe ser cercana pero nunca superior al valor experimental:

$$\left[[A]_c \rho_c V_p \geq N_p A_p \right]_y \quad (21)$$

3.1.3.2. Balance de Materia. Al igual que el reactor cada poro fue dividido en Z secciones de balance, suponiendo cada división z lo suficientemente pequeña para aproximar su composición a un único valor. De esta forma el balance de materia para los reactivos dentro del poro es:

$$\left[\left(\frac{\pi}{4} D_s d_p \frac{dC_p}{dz} \right)_{z+\Delta z} - \left(\frac{\pi}{4} D_s d_p \frac{dC_p}{dz} \right)_z - (k_s C_p \Delta z \pi d_p) \right]_{i,y} = 0 \quad (22)$$

Donde la constante de velocidad intrínseca superficial de reacción puede ser expresada como volumétrica mediante:

$$\left[k_s = k_v \left(\frac{d_p}{4} \right) \right]_{i,z,y} \quad (23)$$

Este balance es generalmente simplificado suponiendo invariante, la difusividad efectiva, la constante de reacción y el diámetro con la longitud del poro; de esta forma la ecuación (22) puede ser resuelta analíticamente ^[59] (Anexo 3). Sin embargo, esta aproximación no es apropiada, para el hidrotreamiento de cargas pesadas; la restricción difusional es muy susceptible a cambios relativamente pequeños del diámetro de poro, debido a que el tamaño de las moléculas reactantes es próximo al del poro promedio del catalizador. Además, la cantidad de depósitos sobre el catalizador no es despreciable y el aumento de restricciones difusionales, producto de esos depósitos, especialmente hacia el final de la corrida probablemente tampoco lo sea. Se recurre entonces a una solución numérica, frecuentemente utilizada en problemas de transporte unidimensional, en los que el planteamiento de la ecuación de balance en diferencias finitas conduce a un sistema tridiagonal (Matriz de Diagonal Dominante) de ecuaciones; este sistema es resuelto mediante sustituciones sucesivas con un procedimiento conocido como algoritmo de Thomas ^[63]. La expresión del balance de materia en el poro (22) con diferencias finitas (Δz , entre $z=0$ y $z=Z-1$), número de nodos (z , entre $z=0$ y $z=Z+1$) y número de divisiones (Z) es:

$$\left[\frac{\left(D_e d_p^2 \frac{dC_p}{dz} \right)_{z+\Delta z} - \left(D_e d_p^2 \frac{dC_p}{dz} \right)_z}{\Delta z} - (k_v C_p d_p^2)_z \right]_{i,y} = 0 \quad (24)$$

Desarrollando la diferencial $\left(\frac{dC_p}{dz} \right)_z = \frac{[(C_p)_{z+1} - C_{p_z}]}{\Delta z}$, se obtiene:

Para $\Delta z = 0$, con $\left(\frac{dC_p}{dz} \right)_0 = 0$:

$$\left[\left(D_e \frac{d_p^2}{\Delta z^2} \right)_0 (C_{p_1} - C_{p_0}) - (k_v C_p d_p^2)_0 \right]_{i,y} = 0 \quad (25)$$

Ordenando

$$\left[(D_e d_p^2)_0 C_{p_1} + \left((-D_e d_p^2)_0 + (-k_v d_p^2 \Delta z^2)_0 \right) C_{p_0} \right]_{i,y} = 0 \quad (26)$$

Para $\Delta z = 1$:

$$\left[\left(D_\varepsilon \frac{d_p^2}{\Delta z^2} \right)_1 (Cp_2 - Cp_1) - \left(D_\varepsilon \frac{d_p^2}{\Delta z^2} \right)_0 (Cp_1 - Cp_0) - (k_v C_p d_p^2)_1 \right]_{i,j} = 0 \quad (27)$$

Ordenando

$$\left[(D_\varepsilon d_p^2)_1 Cp_2 + \left((-D_\varepsilon d_p^2)_1 + (D_\varepsilon d_p^2)_0 + (-k_v d_p^2 \Delta z^2)_1 \right) Cp_1 + (D_\varepsilon d_p^2)_0 Cp_0 \right]_{i,j} = 0 \quad (28)$$

En general para $\Delta z = z$:

$$\left[(D_\varepsilon d_p^2)_z Cp_{z+1} + \left((-D_\varepsilon d_p^2)_z + (D_\varepsilon d_p^2)_{z-1} + (-k_v d_p^2 \Delta z^2)_z \right) Cp_z + (D_\varepsilon d_p^2)_{z-1} Cp_{z-1} \right]_{i,j} = 0 \quad (29)$$

Nombrando cada término independiente de la concentración en la ecuación anterior:

$$\left[\alpha_z Cp_{z+1} + \beta_z Cp_z + \gamma_z Cp_{z-1} \right]_{i,j} = 0 \quad (30)$$

Nótese, que el contador z de las letras griegas no es necesariamente el contador de los miembros que lo componen. Planteando la anterior ecuación para $\Delta z = 0$ y despejando Cp_0 , se obtiene:

$$\left[Cp_0 = \omega_0 Cp_1 \right]_{i,j} \quad \text{donde} \quad \omega_0 = -\frac{\alpha_0}{\beta_0} \quad (31)$$

Para $\Delta z = 1$, reemplazando Cp_0 de la ecuación anterior y despejando Cp_1 :

$$\left[Cp_1 = \omega_1 Cp_2 \right]_{i,j} \quad \text{donde} \quad \omega_1 = -\frac{\alpha_1}{[(\beta)_1 + \gamma_1 \omega_0]} \quad (32)$$

En general para $\Delta z = z$, reemplazando Cp_{z-1} de la ecuación anterior y despejando Cp_z , se obtiene finalmente la siguiente recurrencia:

$$\left[Cp_{z-1} = \omega_{z-1} Cp_z \right]_{i,j} \quad (33)$$

Donde

$$\left[\omega_z = -\alpha_z / (\beta_z + \gamma_z \omega_{z-1}) \right]_{i,y} \quad (34)$$

$$\left[\alpha_z = \mathbb{I}(D]_e d_p^2) \right]_{i,y} \quad (35)$$

$$\left[\beta_z = (-D_e d_p^2)_z + (-D_e d_p^2)_{z-1} + (-k_v d_p^2 \Delta z^2)_z \right]_{i,y} \quad \text{si } z = 0, \quad (-D_e d_p^2)_{z-1} = 0 \quad (36)$$

$$\left[\gamma_z = \mathbb{I}(D]_e d_p^2)_{z-1} \right]_{i,y} \quad \text{si } z = 0, \quad \gamma_z = 0 \quad (37)$$

Obsérvese, que $z = 0$ para el fondo, $z = Z$ para la boca del poro y $\Delta z = L_p / Z$; aplicando la recurrencia a la penúltima sección de balance en el poro $(Z - 1)$, se obtiene:

$$\left[C_{pZ-1} = \omega_{z-1} C_s \right]_{i,y} \quad (38)$$

Con C_{pZ-1} , se aplica la recurrencia al resto de secciones en un reemplazo sucesivo, hasta el fondo del poro, y se obtiene finalmente el perfil de concentración; sin embargo aún no es conocido C_s . Con el perfil de concentración la siguiente integral define la velocidad de reacción global en cada poro:

$$\left[\bar{r}_p = \int_0^{L_p} \pi/4 d_p^2 k_v C_p dz \right]_{i,y} \quad (39)$$

Multiplicando por el número de poros por partícula e igualando con la ecuación (5):

$$\left[\bar{r}_p = \bar{r}_p N_p = k_{LS} A_p (C_L - C_s) \right]_{i,y} \quad (40)$$

La integral de la ecuación (39), es evaluada numéricamente por el método de Simpson^[63]. La solución del perfil y la concentración en la superficie del sólido intentó realizarse

numéricamente por prueba y error; sin embargo fue notado que la solución obtenida era frecuentemente diferente de la solución analítica en $t=0$ (donde ambas soluciones deben ser similares para $Z = \infty$, pues inicialmente no hay variación de diámetro en los poros). Se realizó entonces, el reemplazo sucesivo explícito de la recurrencia obtenida por el algoritmo de Thomas (31), en la integral numérica (39). La integración por Simpson del perfil de concentraciones conduce a la velocidad global de reacción en cada partícula, con $f = d_p^2 k_v C_p$:

$$\left[\bar{r}_p = \int_0^{L_p} \frac{\pi}{4} d_p^2 k_v C_p dz = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{\Delta z}{3} \cdot N_p \left(f_0 + 2 \sum f_{par} + 4 \sum f_{impar} + f_{z+1} \right) \right]_{i,j} \quad (41)$$

Haciendo el reemplazo sucesivo de la recurrencia, cada concentración (C_{p_z}) es función de la concentración en la superficie C_S :

$$\begin{aligned} [C_{p_{z-1}} &= C_S \omega_{z-1}]_{i,j} \\ [C_{p_{z-2}} &= C_S \omega_{z-1} \omega_{z-2}]_{i,j} \\ [C_{p_{z-3}} &= C_S \omega_{z-1} \omega_{z-2} \omega_{z-3}]_{i,j} \dots \\ [C_{p_0} &= C_S \omega_{z-1} \omega_{z-2} \omega_{z-3} \dots \omega_0 = C_S \prod_{z-1}^0 \omega_z]_{i,j} \end{aligned} \quad (42)$$

De esta forma se puede redefinir, cada término de la integral de Simpson para dejar la expresión únicamente en función de C_S , y como resultado la concentración en la superficie externa del catalizador (C_S) es calculada directamente por:

$$\left[C_S = \frac{k_{LS} A_P C_L}{D(A + P + I + B) + k_{LS} A_P} \right]_{i,j} \quad (43)$$

Donde

$$\left[A = (k_v d_p^2)_{z=0} \prod_0^{Z-1} \omega_z \right]_{i,y} \quad (44)$$

$$\left[B = (k_v d_p^2)_{z=Z} \right]_{i,y} \quad (45)$$

$$\left[P = 2 \sum_{z=1}^{Par} \left[(k_v d_p^2)_z \prod_{z=1}^{Par} \omega_z \right] \right]_{i,y} \quad \text{donde } Par = (Z-2)/2, z : \text{Pares} \quad (46)$$

$$\left[I = 4 \sum_{z=1}^{Impar} \left[(k_v d_p^2)_z \prod_{z=1}^{Impar} \omega_z \right] \right]_{i,y} \quad \text{donde } Impar = (Z-2)/2 + 1, z : \text{Impares} \quad (47)$$

$$\left[D = (\pi/4) (\Delta z/3) N_p \right]_{i,y} \quad (48)$$

3.1.4. Modelo de Desactivación

3.1.4.1. Desactivación Catalítica. Se consideró que la superficie de la partícula es catalíticamente homogénea y cualquier reacción puede ser promovida en cualquier punto de esa superficie; por lo tanto los sólidos generados tienen la tendencia a depositarse en forma de monocapas. Puede entonces suponerse que la actividad intrínseca del catalizador es modificada, por el continuo y extensivo cubrimiento de la superficie catalítica. Sin embargo, como la cantidad de depósitos generados durante una corrida industrial de hidrotratamiento (alrededor de 10 meses), es suficiente para formar varias monocapas de depósitos, se espera que estos depósitos tengan por sí solos actividad catalítica. La actividad de los depósitos debe ser por lo tanto menor que la del catalizador fresco (sin depósitos) para cada reacción, explicando entonces la continua pérdida de actividad intrínseca del catalizador durante toda la corrida. Por otra parte, los depósitos reducen continuamente el diámetro de los poros del catalizador, lo que incrementa la dificultad de difusión de las moléculas dentro de la partícula produciéndose simultáneamente una pérdida de actividad aparente del catalizador.

Por lo tanto la actividad catalítica de una partícula (k_c), es debida a la combinación de las actividades catalíticas de los depósitos (k_d) y de la superficie aún libre de depósitos del catalizador (k_f)^[52], así:

$$[[k]_c = \left(1 - \sum [\theta_d] k_f \right) + \sum \theta_d k_d \Big]_{z,y} \quad (49)$$

$$\left[\theta_d = w_{ad} / w_{md} \right]_{z,y} \quad (50)$$

Donde θ_d , corresponde a la fracción de área catalítica cubierta por cada depósito d , w_{ad} , la masa actual del depósito por área superficial de catalizador y w_{md} , la masa de depósito por área superficial de catalizador para producir una monocapa. Cuando la suma de las fracciones de cada depósito es igual o mayor que 1, la actividad del catalizador es debida enteramente a los depósitos:

$$\left[k_c = \sum \theta_d k_d \right]_{z,y} \quad (51)$$

$$\left[\theta_d = w_{ad} / \sum w_{ad} \right]_{z,y} \quad (52)$$

Sin embargo, es más probable que la actividad de los depósitos sea función de la actividad inicial del catalizador fresco, tomando en consideración que su composición no es única, está fuertemente ligada a la naturaleza del catalizador y la composición de la carga^[57]. Se planteó entonces que la actividad de los depósitos corresponde a una fracción de la actividad del catalizador ($k_d = \varphi_d k_f$), de esta forma las ecuaciones (37) y (38), se convierten en:

$$\left[k_c = \left(1 - \sum \theta_d + \sum [\theta_d \varphi_d] \right) k_f \right]_{x,y} \quad (53)$$

$$\left[k_c = \sum \theta_d \varphi_d k_f \right]_{x,y} \quad (54)$$

Esta representación, no considera que la actividad de los depósitos, sea variable con el tiempo, pero sí que es dependiente de la actividad inicial del catalizador. Nótese también que la energía de activación de las reacciones es invariante ($E_{ACatalizador} = E_{ADepósitos}$). Esta condición es adoptada por conveniencia en el número de parámetros, sin embargo, Kim ^[64] en experiencias sobre catalizadores CoMo con depósitos de vanadio, obtuvo variaciones de energía de activación que no superaron las 1000 kCal/kmol para la HDS, entre el catalizador fresco y el catalizador con 6% de V. Esta variación (a pesar del efecto exponencial de la ecuación de Arrhenius), no es tan impactante respecto al valor de energía de activación HDS típica (30.000 kCal/kmol), aunque su efecto no es despreciable. El modelo de desactivación de hidrotratamiento industrial de Tolhuat ^[57], también asume esta condición.

3.1.4.2. Restricción Difusional. La difusividad de cada componente dentro de los poros del catalizador fue calculada de forma clásica por la correlación de Wilke-Chang ^[11]:

$$\left[D_m = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{(1 \cdot PM_L)^{0.5} T}{\mu_L \cdot VM_L^{0.6}} \right]_{x,y} \quad (55)$$

Con unidades $\mu_L [=] cP$, $VM_L [=] cm^3/mol$, $PM_L [=] g/mol$ y $D_m [=] cm^2/s$. La difusividad molecular (D_m) es convertida a difusividad efectiva (D_e), utilizando la porosidad (ϵ_c), tortuosidad (τ_c) del catalizador y el factor restrictivo ($f(\lambda)$):

$$\left[D_{\varepsilon} = D_m \left(\frac{\varepsilon_c}{\tau_c} \right) f(\lambda) \right]_{x,y} \quad (56)$$

Donde

$$\left[f(\lambda) = \left(1 - \frac{d_m}{d_p} \right)^n \right]_{x,y} \quad (57)$$

El exponente n depende del tipo de carga y del catalizador, sin embargo en general un valor de 4 es comúnmente utilizado para cargas pesadas si $\lambda < 0.2$ [22]. La porosidad es calculada localmente teniendo en cuenta la variación de área de flujo de los poros con su longitud:

$$\left[\varepsilon_c = \varepsilon_c^* \left(\frac{d_p}{d_p^*} \right)^2 \right]_{x,y} \quad (58)$$

Donde d_p^* es el diámetro inicial de poro y la porosidad inicial del catalizador es:

$$\varepsilon_c^* = V_c / V_p \quad (59)$$

La tortuosidad local fue hallada, asumiendo la valides de la correlación de Weissberg [57], para un modelo de esferas aleatorias:

$$\left[\tau_c = \frac{1}{\varepsilon_c \left(1 - 0.5 \text{Log}(\varepsilon_c) \right)} \right]_{x,y} \quad (60)$$

3.1.4.3. Evaluación de los Depósitos. La dinámica de deposición de los sulfuros metálicos y el coque fue evaluada numéricamente por Euler [63]. La variación de diámetro (61) y la variación de masa (62) en cada división del poro para el depósito d es expresada por:

$$\left[(d_p)_{z+\Delta z} = (d_p)_z + \left(\frac{d(d_p)}{dt} \right)_z \Delta t \right]_{z,y}$$

(61)

$$\left[(w_d)_{z+\Delta z} = (w_d)_z + \left(\frac{d(w_d)}{dt} \right)_z \Delta t \right]_{z,y} \quad (62)$$

La variación del peso del depósito por unidad de área es:

$$\left[\frac{d(w_{ad})}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{w_d}{\pi d_p L_p} \right) = k_v \frac{d_p}{4} C_{pi} v P M_d \right]_{z,y} \quad (63)$$

De forma similar, teniendo en cuenta que la densidad del depósito (ρ_d) se considera constante, la variación del volumen por unidad de área es:

$$\left[\frac{d(v_{ad})}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{v_d}{\pi d_p L_p} \right) = \frac{d[(w)_{ad}]}{dt} / \rho_d = k_v \frac{d_p}{4} C_{pi} v \frac{P M_d}{\rho_d} \right]_{z,y} \quad (64)$$

Desarrollando la derivada del segundo término de la ecuación anterior se obtiene:

$$\left[\frac{d[(v)_{ad}]}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{v_d}{\pi d_p L_p} \right) = \frac{1}{\pi L_p} \left(\frac{d_p \frac{d[(v)_{ad}]}{dt} - v_d \frac{d(d_p)}{dt}}{d_p^2} \right) \right]_{z,y} \quad (65)$$

El volumen de depósitos puede ser calculado por la diferencia entre el volumen del poro sin depósitos y con depósitos:

$$\left[v_d = \left(\frac{\pi}{4} \right) (d_p^2 - d_p^2) L_p \right]_{z,y} \quad (66)$$

Derivando la ecuación anterior se obtiene la variación del volumen:

$$\left[\frac{d[(v)_d]}{dt} = \left(-\pi/2 \right) d_p L_p \frac{d(d_p)}{dt} \right]_{z,y} \quad (67)$$

Reemplazando las ecuaciones (63), (64) y (67) en la ecuación (65), la variación del diámetro de poro queda expresada como:

$$\left[\frac{d(d_p)}{dt} = -4 \frac{d[(w)_{ad}]/dt}{\rho_d \left(\frac{d_p^2}{d_p^2 + d_p'^2} \right)} \right]_{z,y} \quad (68)$$

3.1.5. Calculo de Propiedades Físicoquímicas

Toda la información sobre calidad y composición de las corrientes fue obtenida de los datos históricos de la unidad UNIBON de Ecopetrol-Barrancabermeja. Las propiedades físicoquímicas necesarias para el modelo, fueron halladas usando distintas correlaciones disponibles en literatura y otras desarrolladas en el ICP (Instituto Colombiano del Petróleo) especialmente para este tipo de cargas (DMO y DMOH).

3.1.5.1 Densidad y Flujo del Líquido. La medición del flujo de carga entrante al primer reactor se realiza a una temperatura cercana a la temperatura ambiente, para corregir este valor por el cambio de densidad de la carga a condiciones de reacción, se uso la corrección propuesta por Standing-Katz ^[70]:

$$\left[\rho_{L(P,T)} = \rho_{60^{\circ}F} + \Delta\rho_P + \Delta\rho_T \right]_y \quad (69)$$

Donde

$$\left[\Delta\rho_P = \left(0.167 + 16.181 \cdot 10^{-0.0425\rho_{60^{\circ}F}} \right) \cdot \left(P/1000 \right) - 0.01 \left(0.299 + 263 \cdot 10^{-0.0603\rho_{60^{\circ}F}} \right) \cdot \left(P/1000 \right) \right] \quad (70)$$

$$\left[\Delta\rho_T = (0.0133 + 152.4(\rho_{60^{\circ}F} + \Delta\rho_P)^{-2.45}) \cdot (T - 520) - (8.1 \cdot 10^{-6} - 0.0622 \cdot 10^{-0.764(\rho_{60^{\circ}F} + \Delta\rho_P)} \right] \quad (71)$$

Con unidades $\rho [=] \text{Lb}/\text{ft}^3$, $P [=] \text{psi}$ y $T [=] ^{\circ}R$; así, el flujo de líquido a la entrada del primer reactor es corregido por:

$$\left[[F]_{VL(P,T)} = F_{VL(\rho_{60^{\circ}F})} \cdot \left(\frac{\rho_{60^{\circ}F}}{\rho_{L(P,T)}} \right) \right]_y \quad (72)$$

3.1.5.2. Viscosidad del Líquido. Se uso el método conocido como V50 de Shell ^[69] de 1 parámetro, el cual requiere de dos mediciones de viscosidad:

$$\left[\nu_{L(P,T)} = 10^{10} \frac{V_{50} - C \log(T/323)^{-19.2}}{33.5} - 0.85 \right]_y \quad (73)$$

Donde,

$$C = 33.5 \cdot \log \left(\frac{\log \left[\frac{\log(\nu_1 + 0.85)}{\log(\nu_2 + 0.85)} \right]}{\log(T_2/T_1)} \right) \quad (74)$$

$$V_{50} = 19.2 + C \cdot \log \left(\frac{T_1}{323} \right) + 33.5 \cdot \log[\log(\nu_1 + 0.85)] \quad (75)$$

y $\nu_1 > \nu_2$ $[=] \text{cSt}$, viscosidad dinámica experimental a T_1 y T_2 $[=] K$, respectivamente.

Las viscosidades experimentales fueron calculadas mediante correlaciones estadística desarrolladas por el ICP ^[71] (Anexo 2.1):

$$\nu_1 = \nu_{100^{\circ}C} = \text{Exp}(8.5211 - 0.2641API + 0.01006 IC + 0.0012Teb) \quad (76)$$

$$\nu_2 = \nu_{80^{\circ}C} = \text{Exp}(6.9709 - 0.2178API + 0.0082IC + 0.00105 Teb) \quad (77)$$

Donde IC (Índice de Correlación), API (Gravedad API) y Teb (Temperatura Media de Ebullición [=] °F - Correlación Riazi-Adwani ^[69]):

$$IC = 473.7 \rho_{60^{\circ}F} - 456.8 + 48640 \frac{1}{(Teb + 273.15)} \quad (78)$$

$$API = 141.5 / \rho_{60^{\circ}F} - 131.5 \quad (79)$$

$$Teb = 9.3369 \cdot e^{0.000165141PM_L + 1.4102\rho_{60^{\circ}F} - 0.00075152 + \rho_{60^{\circ}F}PM_L \cdot PM_L^{0.5369}} \cdot \rho_{60^{\circ}F}^{0.7276} - 283.15 \quad (80)$$

La viscosidad dinámica es corregida por presión ^[69] y convertida a cinemática por:

$$\left[\mu_{L(P,T)} = (10)^P \left(0.0239 + 0.01638 V_{L(P,T)}^{0.272} \right) V_{L(P,T)} \left(\frac{1}{\rho_{L(P,T)}} \right) \right]_y \quad (81)$$

3.1.5.3. Coeficiente de Transferencia de Masa Líquido-Sólido. Es calculado por medio de la correlación de Krevelen-Krekels ^[70], para régimen de baja interacción:

$$\left[\frac{k_{L5}}{D_m a_s} = 1.8 \left(\frac{\dot{F}_{VL}}{a_s \mu_L} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_m} \right)^{\frac{1}{3}} \right]_{i,z,y} \quad (82)$$

Donde

$$a_s = \frac{6}{d_e(1 - \varepsilon_p)} \quad (83)$$

$$d_e = \frac{6}{A_p/V_p} \quad (84)$$

$$\dot{F}_{VL} = \frac{F_{VL}}{A_R} \quad (85)$$

3.1.5.4. Capacidades Caloríficas. La capacidad calorífica de cada componente del gas fue determinada por la siguiente expresión polinomial ^[65]:

$$[C_p = R(a + bT + cT^2 + dT^{-2})]_{j,y} \quad (86)$$

Cuya integración nos proporciona el cambio de entalpía de cada componente del gas:

$$[\Delta H = [R(aT + bT^2/2 + cT^3/3 - dT^{-1})]_{j,(T_1)^j(T_2)^j + \Delta y}]_{j,y} \quad (87)$$

El cambio de entalpía del gas, es evaluado como suma de las contribuciones molares individuales de los cambios de entalpía de cada componente:

$$\left[\Delta H_G = \sum \Delta H_j \psi_j \right]_y \quad (88)$$

La capacidad calorífica del líquido fue calculada por medio de una correlación general para derivados del petróleo ^[69]:

$$\left[C_{PL} = 0.415 \frac{T}{\rho_L^{0.5}} + 0.0009 (T - 15) PM_L \right]_y \quad (89)$$

Donde $T [=] ^\circ\text{C}$; de igual forma la integración nos proporciona el cambio de entalpía del líquido:

$$\left[\Delta H_L = 0.415 T / \rho_L^{0.5} + 0.0009 (T^2 - 15T) PM_L \right]_{T_y}^{T_y + \Delta y} \quad (90)$$

3.1.5.5. Peso Molecular y Volumen Molar del Líquido. Estas dos propiedades son resultado de la contribución molar de cada componente:

$$\left[PM_L = \sum PM_i x_i \right]_y \quad (91)$$

$$\left[VM_L = \sum VM_i x_i \right]_y \quad (92)$$

De esta forma es calculado el flujo volumétrico y la densidad del líquido en cada sección del reactor son:

$$\left[FV_L = FN_L \cdot VM_L \right]_y \quad (93)$$

$$\left[\rho_L = PM_L / VM_L \right]_y \quad (94)$$

3.1.5.6. Contenido de Aromáticos. El contenido de estructuras aromáticas no es una prueba realizada en el seguimiento de la calidad del DMO y el DMOH, por lo que fue calculado mediante correlaciones estadística desarrolladas por el ICP ^[71] (Anexo 2.2):

$$\%Aromáticos = -546.6143 + 1.0031API + 0.1664IC + 356.1794IR \quad (95)$$

Donde IR es el índice de refracción ^[71] (Anexo 2.3):

$$IR = 1.57315 - 0.003632API \quad (96)$$

3.2. ALGORITMO DE SIMULACIÓN

En la Figura 4 se describe la secuencia matemática de cálculo del modelo y el acople entre las tres partes descritas anteriormente: En el inicio de la simulación (t=0) se supone que el reactor está absolutamente lleno con las dos fases Líquido-Gas fluyendo a través de él, en un estado estacionario de arranque en el que aún no existe desactivación catalítica; en este punto, con la información característica de los catalizadores y el cargue de los reactores se calculan: las constantes cinéticas de cada reacción y las difusividades de cada componente (valores correspondientes al catalizador fresco), los perfiles de concentración y temperatura a lo largo del reactor (Modelo de Reactor) y los perfiles de concentración dentro de los poros (Modelo de Partícula).

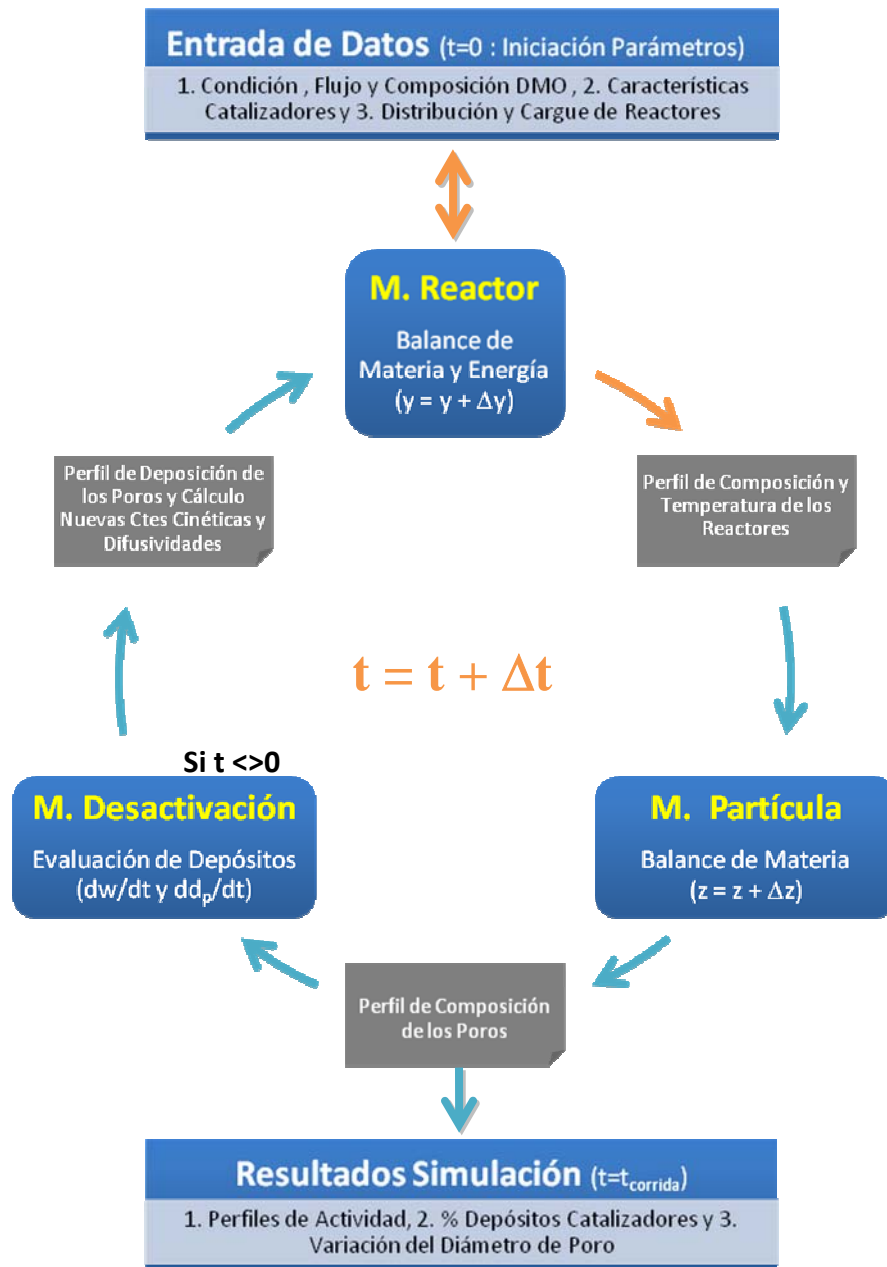


Figura 4. Algoritmo Global de Simulación

La discretización del tiempo implica que en un lapso lo suficientemente pequeño (Δt), la variación de estos perfiles es despreciable; así, una vez iniciada la dinámica ($t=t+\Delta t$), se evalúan los depósitos generados en dicho lapso con los perfiles actuales ($t=0$), obteniéndose un cambio de diámetro en los poros del catalizador y el cubrimiento de parte de área catalítica por dichos depósitos.

Esta modificación en la textura catalítica permite estimar nuevos parámetros cinéticos y difusivos (Modelo de Desactivación) correspondientes al nuevo tiempo de operación ($t=t+\Delta t$); se inicia entonces un nuevo cálculo en estado estacionario y se repite nuevamente el algoritmo completo; esta secuencia se realiza hasta el tiempo de operación (t) igual al tiempo de corrida establecido al inicio para la simulación.

3.3. ESTABLECIMIENTO Y AJUSTE DE PARÁMETROS

3.3.1. Parámetros Constantes

Los volúmenes y pesos moleculares de las especies reactivas fueron establecidos por valores típicos de compuestos puros comúnmente presentes en cargas pesadas ^[4]. La estequiometría y el peso molecular de los reactantes permiten estimar el peso molecular de los compuestos hidrogenados y junto con su densidad (establecida como un cambio promedio de la densidad de los reactivos), se obtiene su volumen molar.

A los depósitos metálicos se les asignó la fórmula molecular más comúnmente referida en literatura ^[25,36], correspondiente a Ni_3S_2 y V_2S_3 ; en realidad estos depósitos pueden ser mucho más complejos y su estructura e interacción catalítica son aún muy discutidas ^[51]. Por lo anterior, las propiedades asignadas a estos depósitos no son necesariamente las correspondientes a los compuestos puros tomados como modelo estructural ($\rho=4.7$ y 5.8 g/cm^3 , y $PM=198$ y 239 g/mol , respectivamente). Pereira ^[52], propone densidades entre 3.5 y 4.5 g/cm^3 para los depósitos metálicos, sin embargo experiencias previas de simulación indicaron la necesidad de asumir valores mucho más bajos para simular adecuadamente el efecto restrictivo de estos depósitos, por lo que fue utilizada una densidad de $1/3$ del valor de los compuestos puros.

El peso molecular del coque utilizado es relativamente bajo (similar al del precursor) debido a la también baja presencia de especies de gran peso molecular del DMO, por lo que se cree que el coque producto de este proceso posee una alta relación H/C y una baja densidad ^[21]. Los tamaños moleculares del DMO se espera que en promedio no superen los 20 Å. Teniendo en cuenta datos de tamaños moleculares típicos para

compuestos azufrados, aromáticos y porfirinas presentes en cargas pesadas ^[4], se asignó en orden ascendente (compuesto de azufre, aromáticos, metálico y precursor de coque), del rango entre 10 Å y 25 Å un tamaño molecular. La masa necesaria para producir una monocapa (w_{md}) de cada depósito fue establecida por datos reportados por Pereira ^[52]. En la Tabla 4, se presenta un resumen de los parámetros constantes utilizados en las simulaciones.

Tabla 4. Parámetros Constantes

Fase	Nombre	PM (g/mol)	VM (cm ³ /mol)	ρ (g/cm ³)	w_{md} (g/cm ²)	DM (Å)
Gas	Hidrógeno	2.02	22413	0.0001	-	-
	Acido Sulfhídrico	34.09		0.0015	-	-
	Inertes Gas	16.04		0.0007	-	-
Líquido	C. de Vanadio	658	670	0.9831	-	20
	C. de Níquel	650	660	0.9860	-	20
	Precursor de Coque	650	673	0.9658	-	25
	C. de Azufre	282	300	0.9400	-	10
	C. Aromático	400	421	0.9501	-	15
	Inertes Líquido	644	845	0.7621	-	-
	C. Devanadizado	610	755	0.8087	-	-
	C. Deniquelizado	890	1096	0.8115	-	-
	Precursor Hidrogenado	660	834	0.7914	-	-
	C. Desulfurizado	251.95	329.11	0.7655	-	-
	C. Dearomatizado	116.60	150.33	0.7757	-	-
Sólido	Sulfuro de Vanadio	198.09	125.90	1.5733	4.00E-08	-
	Sulfuro de Niquel	239.97	123.70	1.9400	4.93E-08	-
	Coque	650.00	433.33	1.5000	1.30E-06	-

3.3.2. Parámetros Ajustables

3.3.2.1. Parámetros en Estado Estacionario. Los parámetros cinéticos (E_A y k_0) y el calor de reacción global (ΔH_{Rxn}), fueron ajustados utilizando un método de optimización multivariado Nelder-Mead o Simplex DownHill ^[63] (Anexo 4), adaptado en este caso a múltiples funciones objetivo. La optimización fue realizada con la información del primer día de corrida, suponiendo que la actividad intrínseca del catalizador es mínimamente

afectada por la desactivación en este lapso. No obstante, la desactivación del catalizador durante las primeras 60 horas no es depreciable ^[21], fundamentalmente por que el catalizador fresco es muy activo. Sin embargo, esta pérdida de actividad casi instantánea (1 día) es considerada menor respecto a la desactivación resultante por el resto de la corrida (de 6 a 10 meses), y por lo tanto, los parámetros obtenidos por ajuste del modelo a estos datos son asumidos como próximo a los del catalizador fresco.

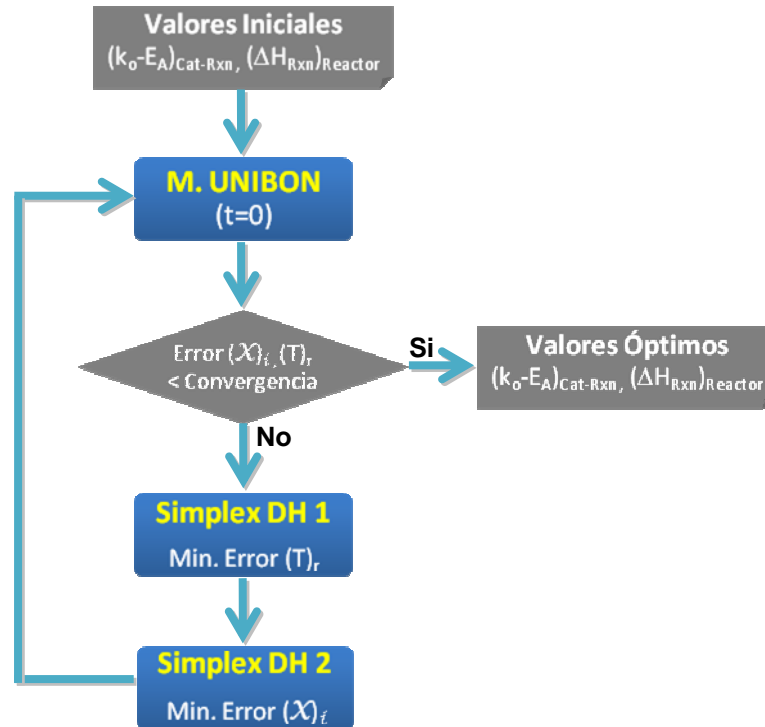


Figura 5. Estrategia de Ajuste Parámetros de Estado Estacionario

Aunque tanto los parámetros cinéticos como el calor de reacción tienen un impacto en la temperatura y en la calidad del producto, cada parámetro fue ajustado de acuerdo a su efecto principal; esto que significa que la optimización procedió de forma secuencial, ajustando la calidad del producto (DMOH) con los parámetros cinéticos y luego su temperatura con el calor de reacción, para luego verificar el criterio de convergencia y realizar o no una nueva iteración (Figura 5). Esta estrategia permitió hacer más estable la convergencia hacia un óptimo determinado y es especialmente útil al inicio donde probablemente el óptimo se encuentre muy distante del punto de partida.

Las mediciones de seguimiento a la operación de la unidad UNIBON, no contemplan la carga intermedia entre los dos reactores, aunque si se dispone de la temperatura a la salida de cada uno de ellos. Esto significa que los parámetros cinéticos de todos los lechos catalíticos, fueron manipulados simultáneamente para obtener la conversión experimentada en la unidad, mientras que fue posible ajustar un calor de reacción global individual para cada reactor. Los valores iniciales utilizados de energía de activación y calor de reacción fueron obtenidos de Ancheyta ^[62]. La optimización planteada conduce a un óptimo determinado, el cual no es necesariamente correspondiente a los valores reales de las constantes cinéticas; esto fundamentalmente por que el número de parámetros es muy grande (un par de constantes $[E_A-k_0]$, por cada catalizador y para cada reacción) en comparación con las funciones de respuesta (una función por cada rendimiento, χ) a optimizar. En contraste el calor de reacción obtenido para cada reactor, debe ser muy cercano a la realidad debido a que solo se está manipulando este parámetro para una única función de respuesta (la temperatura a la salida de cada reactor, T).

Tabla 5. Parámetros Iniciales de Estado Estacionario ^[62]

ΔH_{Rxn} (kCal/kmol)	Energía de Activación - E_A (kCal/kmol)					
	HDV	HDNi	CQ	HPC	HDS	HDA
60000	29000	27000	35000	40000	30000	24000

Debido a que no se cuenta con información experimental de la actividad individual de cada catalizador, los parámetros cinéticos fueron ajustados a partir de los mismos valores iniciales para cada lecho; por lo tanto la actividad intrínseca resultante no varió, permitiendo que solo las características texturales de los catalizadores y su posición en el reactor, influyeran y diferenciaran la desactivación entre uno y otro lecho. Aunque obviamente lo anterior no es cierto, se buscó ajustar el modelo construido a una corrida industrial particular para demostrar su capacidad de descripción de la desactivación como ejemplo teórico.

3.3.2.2. Parámetros en Estado Dinámico. El conjunto de fracciones de la actividad del catalizador fresco (Ψ_d), asignadas a cada depósito, constituyen los parámetros que simulan el comportamiento dinámico del reactor. Una técnica similar de optimización a la utilizada en estado estacionario se intento aplicar para ajustar estos parámetros, pero no

se logró una convergencia satisfactoria de dicho algoritmo. Por lo anterior, el ajuste de parámetros en estado dinámico fue realizado por prueba y error, partiendo de dos suposiciones básicas: 1. El coque no presenta actividad catalítica para ninguna reacción de hidrotratamiento, y 2. Los depósitos metálicos no son activos para la coquización.

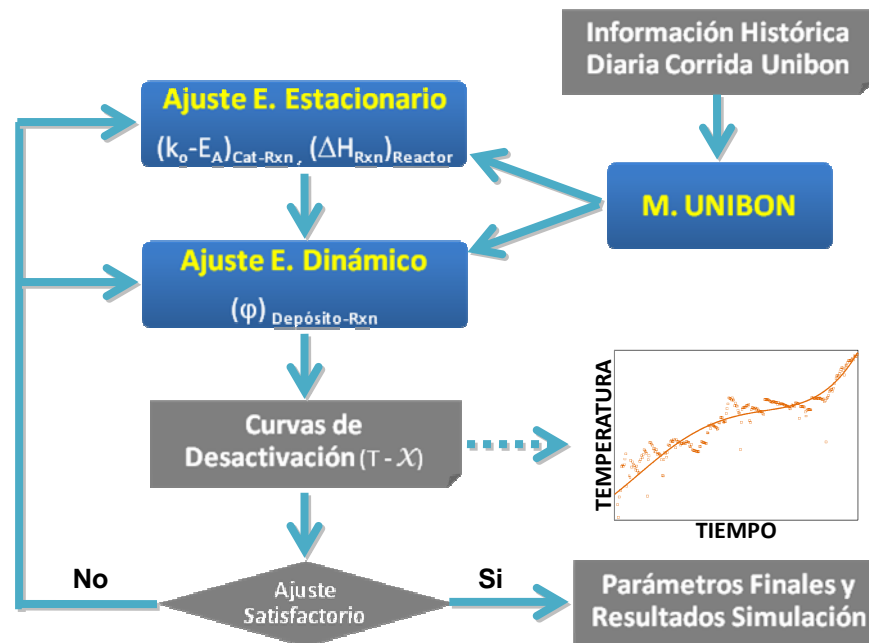


Figura 6. Estrategia de Ajuste Parámetros de Estado Dinámico

Esta estrategia se ajusta a la ya mencionada influencia coque-inicial, metales-continuos y restricción difusional mutua-final. De esta forma se modificaron los parámetros restantes en búsqueda de un ajuste simultáneo, de las curvas de desactivación experimentales (Temperatura y Conversión HDM, HDS, HDCCR - Figura 6). La energía de activación (fijada en el ajuste estacionario inicial), también fue modificada según el caso al observar que la sensibilidad de la velocidad de reacción a la temperatura no era la adecuada; la optimización de parámetros de estado estacionario fue recalculada cada vez que se realizó esta modificación.

3.3.2.3. Intervalos de Discretización y Estabilidad de la Solución Numérica. Las soluciones numéricas en diferencias finitas pueden presentar inestabilidades dependiendo de las características del modelo. La discretización espacial puede introducir divergencias

en la solución según el número de intervalos escogido; esto sucede en modelos que contemplan un fenómeno de convección-difusión simultánea en transferencia de masa, o convección-conducción simultánea en transferencia de calor con discretización temporal [65].

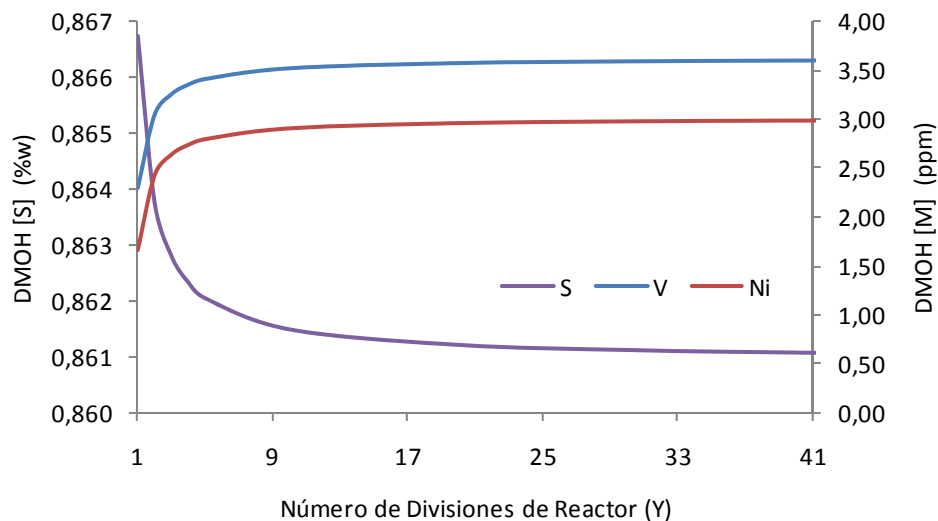


Figura 7. Variación de la Conversión Simulada con el N° de Divisiones por Reactor

Este no es el caso del modelo formulado en este trabajo, ya que tanto el modelo de reactor como el de partícula son considerados en estado pseudoestacionario, y solo ocurre uno de los dos fenómenos, convección en el reactor (se ha omitido la dispersión de las fases) y difusión en los poros (las moléculas se desplazan únicamente por difusión molecular - Ley de Fick). Por lo tanto la elección del número de intervalos de discretización espacial y temporal, fue establecida obedeciendo a criterios de precisión y no de estabilidad.

Cada reactor fue dividido en 30 secciones, al observar que después de este valor, la variación de la composición del DMOH en $t=0$ fue despreciable (Figura 7); las divisiones no fueron distribuidas homogéneamente sino que a cada lecho catalítico se le asignó un número distinto de divisiones según su altura en el reactor. El número de secciones de cada poro fue establecido haciendo una comparación entre la solución numérica y la solución analítica (Anexo 3) respecto a la composición del DMOH (Figura 8); esto fue realizado en $t=0$, donde la solución analítica es válida (el diámetro de los poros, las

constantes de reacción y las difusividades aún no son variables con la longitud, pues aún no hay depósitos); se estableció una precisión inferior al 1% , fijando así un valor de 20 divisiones por poro.

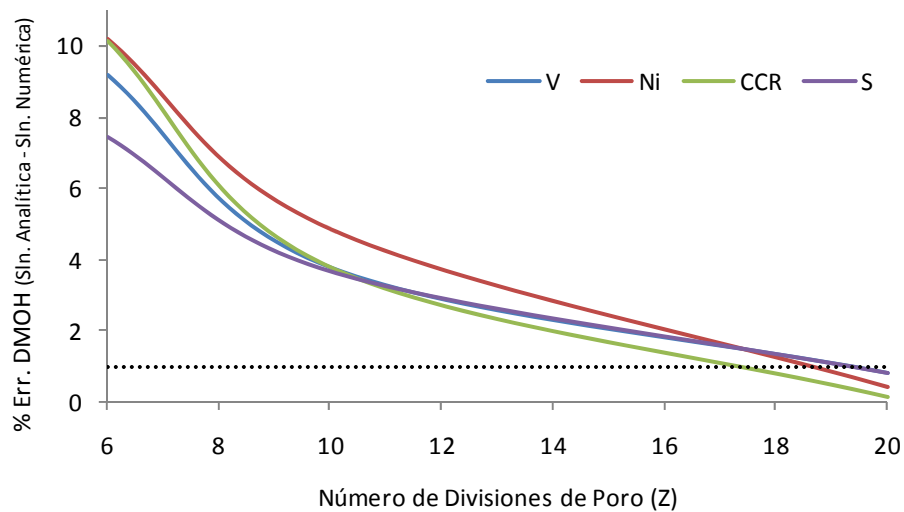


Figura 8. Variación del % Error de Conversión Simulada (Sln. Analítica - Sln. Numérica) con el N° de Divisiones por Poro

El lapso de avance (Δt) utilizado en las simulaciones fue de 1 hora; tiempo en el cual se espera que los cambios texturales de los catalizadores sean despreciables.

4. RESULTADOS

4.1. Simulación Corrida Industrial de UNIBON

4.1.1. Ajuste de Parámetros

En la Figura 9 se ilustra el cargue de los rectores de la corrida industrial UNIBON seleccionada. Los lechos principales (**A** a **F**), son los responsables de la actividad catalítica, el resto de lechos desempeñan un papel de guarda y filtro de partículas finas y sedimentos, que preparan la carga para su hidrotratamiento.

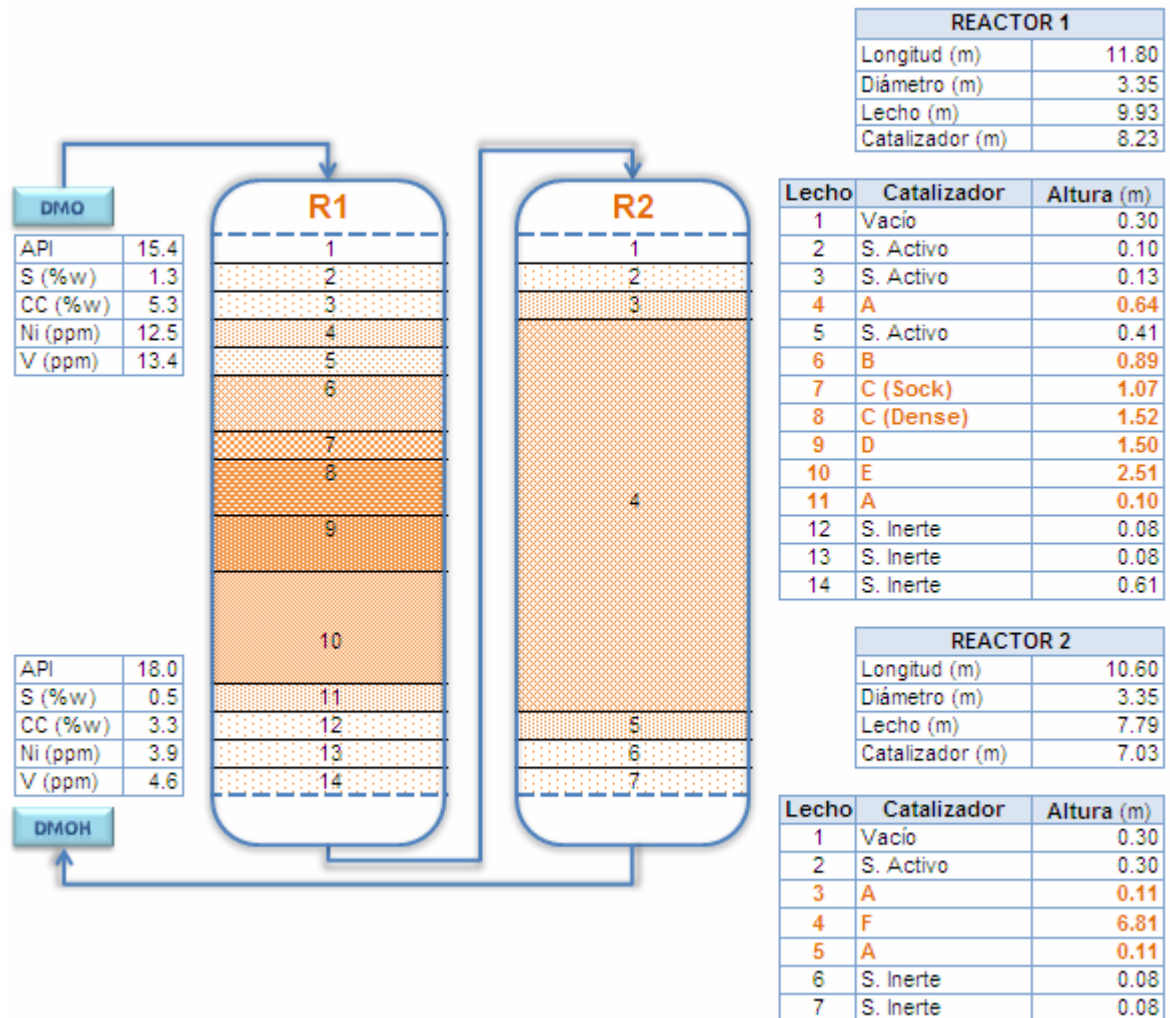


Figura 9. Distribución Catalizadores Corrida UNIBON (S. = Soporte)

En la Tabla 6 se presentan las características de los catalizadores utilizados y en la Tabla 7 las constantes de cinéticas y los calores de reacción obtenidos en el ajuste de parámetros de estado estacionario. Las constantes cinéticas representan un promedio de la actividad catalítica en la unidad al inicio de la corrida; esta simplificación no pretende despreciar la diferencia de actividades intrínsecas entre los catalizadores, sin embargo en ausencia de datos experimentales para determinarlas se ha supuesto que la desactivación es un fenómeno principalmente gobernado por las restricciones difusionales; esto es evidente al observar la disminución deliberada del tamaño de poro de los catalizadores a lo largo de ambos reactores, que favorecen la HDM en el primer reactor y la HDS en el segundo, por la diferencia de tamaños moleculares entre los compuestos de S y los de V y Ni.

Tabla 6. Características Catalizadores Corrida UNIBON

Cat.	Forma	Diámetro (cm)	Longitud (cm)	V. Poro (cm ³ /g)	Área BET (m ² /g)	D. Poro (Å)	L. Poro (Å)
A	Trilobular	0.16	0.65	0.80	185.00	173	8.1.E+06
B		0.15	0.59	0.80	185.00	173	5.3.E+06
C		0.11	0.42	0.62	165.00	151	7.3.E+06
D		0.15	0.59	0.57	172.00	132	7.3.E+06
E		0.11	0.42	0.74	281.00	106	5.3.E+06
F		0.11	0.42	0.48	232.00	84	5.3.E+06

Tabla 7. Parámetros de Estado Estacionario

Rxn	K _o (1/s)	E _A (kCal/kmol)
HDV	1.09E+05	20547
HDNi	1.96E+06	24220
CQ	2.73E+04	31071
HCCR	1.58E+05	23901
HDS	2.09E+07	28681
HDA	2.22E+06	28681
ΔH_{Rxn} (kCal/kmol)	Reactor 1	75000
	Reactor 2	62153

El orden de las constantes pre-exponenciales de HDM está de acuerdo con Chang ^[27], quien también utilizó cinéticas de primer orden para la HDM con catalizadores comerciales obteniendo valores de 1E+05 1/s; de igual forma las energías de activación

obtenidas son similares, y la HDNi tiene una mayor energía de activación que la HDV. Esto significa que los compuestos de vanadio son más reactivos que los de níquel ^[4], debido a que su velocidad de reacción es más sensible a un cambio dado temperatura. La energía de activación de la HDS es muy cercana al valor inicial del ajuste (30000 kCal/kmol), valor típico en cargas pesadas ^[62].

Los parámetros de desactivación obtenidos del ajuste en estado dinámico son publicados en la Tabla 8. El coque fue considerado inactivo para todas las reacciones, mientras que los depósitos metálicos no se consideraron promotores de la coquización (valores de color verde). Los demás parámetros son el resultado del ajuste al comportamiento de desactivación experimentado.

Tabla 8. Parámetros de Estado Dinámico

Rxn	Φ (V_2S_3)	Φ (Ni_3S_2)	Φ (Coque)
HDV	0.15	0.30	0.00
HDNi	0.10	0.30	0.00
CQ	0.00	0.00	0.00
HCCR	0.60	0.60	0.00
HDS	0.30	0.30	0.00
HDA	0.20	0.20	0.00

La influencia mostrada de los depósitos metálicos en la desactivación catalítica, especialmente en la HDM es muy fuerte. Ledoux ^[66] obtuvo resultados igualmente severos en catalizadores NiMo presulfurizados e impregnados con porfirinas de V y Ni, en los que la actividad HDS del tiofeno disminuyó 80%, para contenidos de metal de 1% en el catalizador. En experiencias similares, Dejonghe ^[67] observó una disminución de 70% en la actividad HYD del tolueno para un contenido de V de 8%. Comparando los resultados de Ledoux y Dejonghe resulta obvio que la HYD es menos influida por los depósitos metálicos que la HDS; de forma similar, los resultados de ajuste del modelo muestran una menor influencia de estos depósitos en la HYD (HDA+HCCR); el sulfuro de vanadio resultó ligeramente más influyente sobre la HDNi que sobre la propia HDV y menos activo para la HDM que el sulfuro de níquel; este resultado, como lo sugiere Furimsky ^[4], puede

explicar la mayor movilidad de los compuestos de níquel y la mayor reactividad de los compuestos de vanadio.

4.1.2. Desactivación Catalítica

La Figura 10 ilustra el perfil temporal de temperatura a la salida de ambos reactores, comparando los valores industriales con los obtenidos por el modelo; existen diferencias importantes entre la curva simulada y la real especialmente en la etapa final de la corrida; éstas son debidas probablemente a la simplificación realizada en los calores de reacción, sin embargo, se resalta la buena descripción lograda por el modelo de las tres etapas de desactivación en ambos reactores.

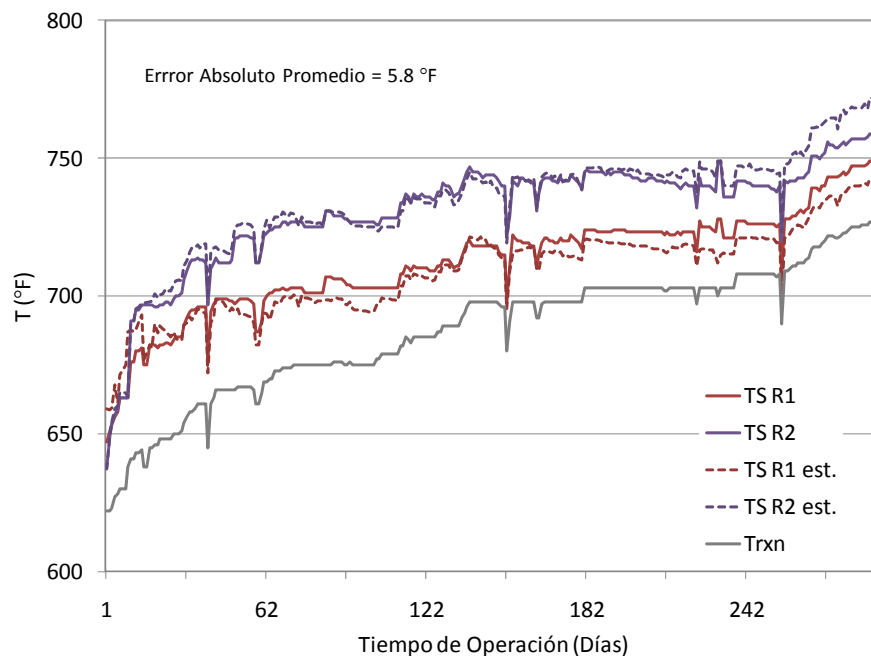


Figura 10. Temperatura de Salida (S) de los Reactores (R1 y R2)
Simulada (----) Experimentada (—)

La desactivación simulada de la unidad en las reacciones de HDT es muy cercana a la realidad para la HDNi, HDV, y HCCR (Figuras 11, 12 y 13); sin embargo, una vez superado el primer tercio del tiempo total de corrida, el modelo no consigue describir la continua desactivación de la HDS (Figura 14). Esto no es tan sorprendente, teniendo en

cuenta que el modelo de desactivación no involucró ningún mecanismo de envenenamiento y que el azufre por su menor tamaño molecular no es fuertemente afectado por la restricción de diámetro de poro, como si sucede con los demás compuestos.

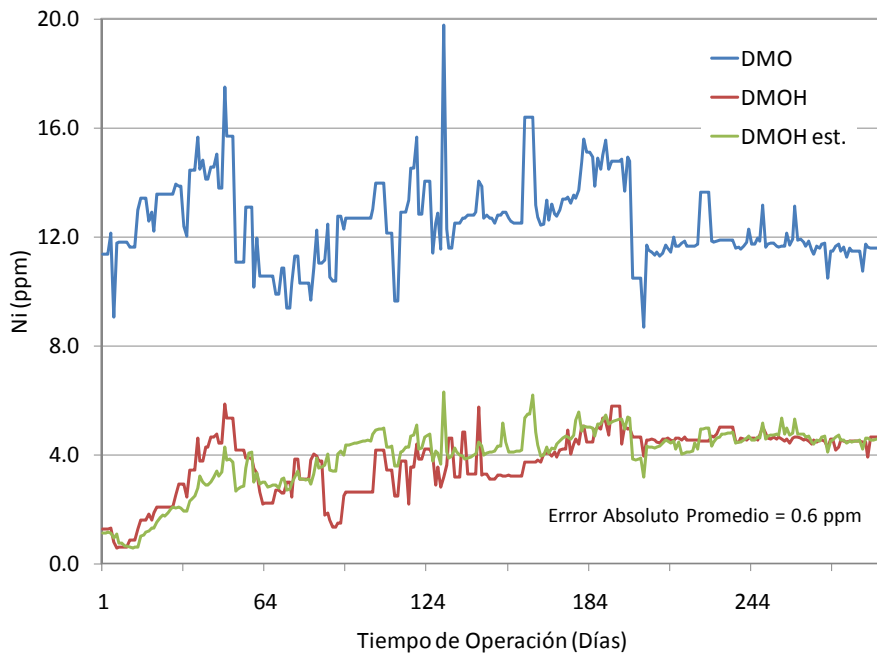


Figura 11. Conversión de Hidrodeniquelización (HDNi) Simulada (—) Experimental (—)

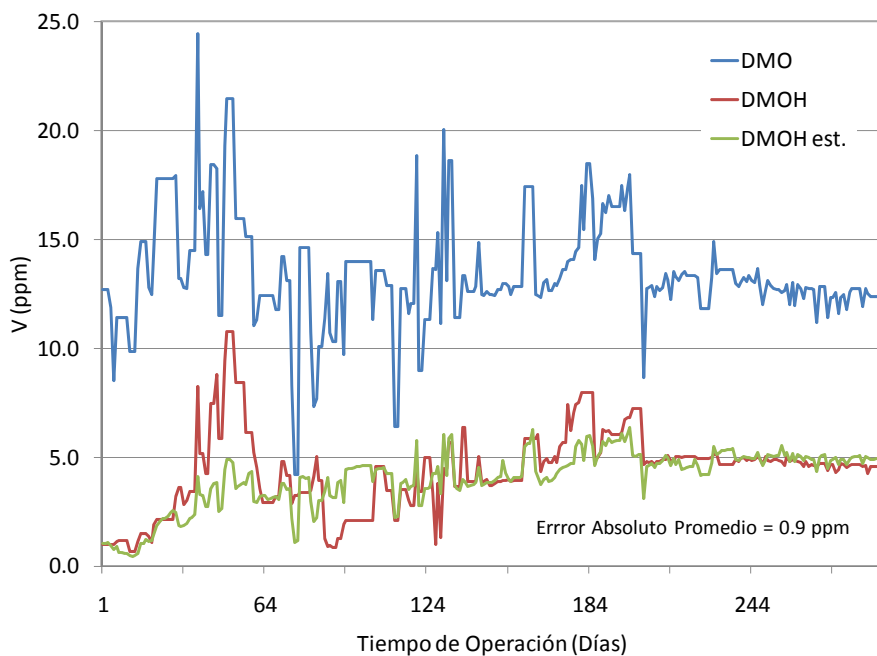


Figura 12. Conversión de Hidrodevanadización (HDV) Simulada (—) Experimentada (—)

La desactivación de las reacciones de HDM llevan al producto de la unidad a un aumento progresivo del contenido de metales; es visible que la fluctuación de la composición de metales del DMO, conserva un valor promedio durante toda la operación (12,5 ppm de Ni y 13.4 ppm de V); sin embargo el primer día, el DMOH obtenido contenía solo 2,16 ppm de metales, mientras que al final de la corrida este valor ascendió a 9.62 ppm. Similar comportamiento es observado en el carbón conradson, que paso de 3.4 % a un 3.7 %. Esta disminución en la actividad del HDT se refleja con mayor fuerza en la HDS, probablemente porque requiere una etapa previa de hidrogenación (aunque existe también un mecanismo de remoción directa ^[62]), cuya actividad decae con mayor intensidad que la posterior sustitución del azufre. Además, suelen diferenciarse dos tipos de moléculas de azufre, una más fácil de hidrogenar que la otra y sus actividades deben decaer a velocidades distintas. Las anteriores características no fueron tomadas en cuenta por el modelo y en parte pueden justificar su desacierto en la simulación de la desactivación HDS.

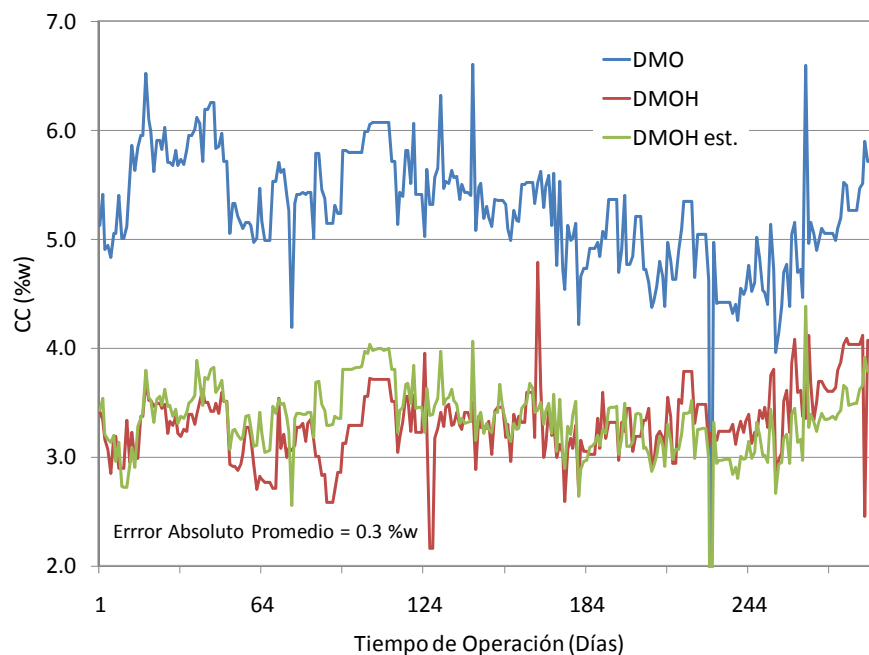


Figura 13. Conversión de Carbón Conradson (HCCR+CQ) Simulada (—) Experimentada (—)

El modelo de la monocapa parece entonces representar correctamente el fenómeno siempre y cuando exista una creciente y finalmente influyente restricción difusional. Esto sucede porque la inactividad intrínseca completa nunca se alcanzaría, aún sin restricciones difusionales, debido a que cada nueva monocapa tiene actividad catalítica propia. Para solucionar el problema observado con la HDS, se propone que la actividad de cada monocapa (posterior a la primera) para esta reacción, es variable y decreciente con el número de monocapas depositadas (MC), aunque sigue siendo función de la actividad del catalizador fresco, según la siguiente expresión:

$$\left[k_{HDS} = \sum \theta_d \phi_d k_f \cdot f(MC) \right]_{a,y} \quad \text{donde} \quad f(MC) = \frac{1}{1 + \alpha MC^\beta} \quad (57)$$

La función (f) es de carácter empírico, y las constantes $\alpha = 0.01$ y $\beta = 4.5$, fueron halladas por ajuste de la curva de actividad HDS; el resultado de esta modificación se observa en la Figura 15.

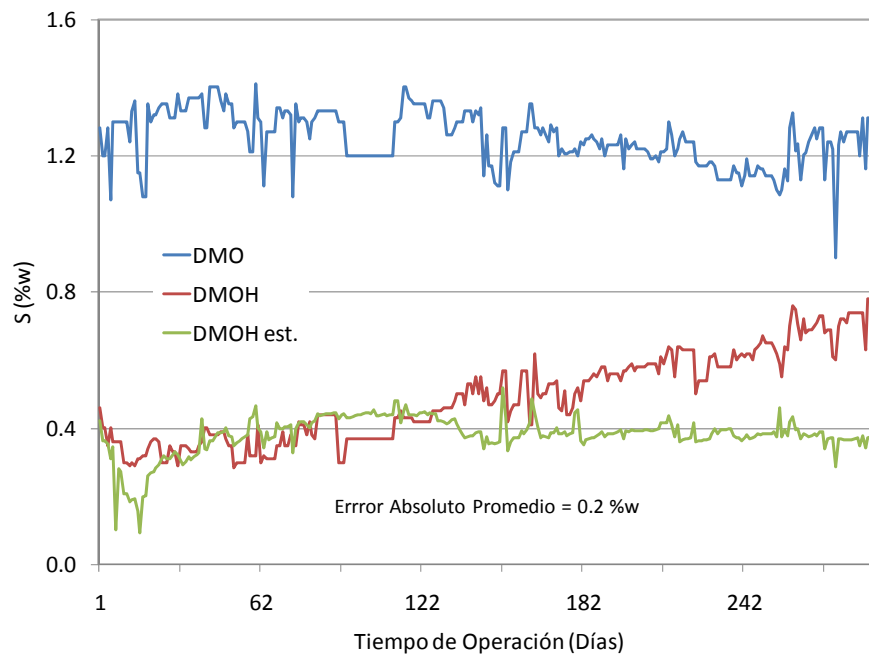


Figura 14. Conversión de Hidrodesulfurización antes de la Modificación al Modelo de la Monocapa

Simulada (—) Experimentada (—)

La actividad catalítica que el modelo describe está de acuerdo al propósito teórico de los lechos catalíticos en cada reactor; el primer reactor es muy activo hacia la HDM, mientras la HDS que inicialmente es alta decae continuamente, de forma que en la parte final de la corrida es inferior al 10% (Figura 16).

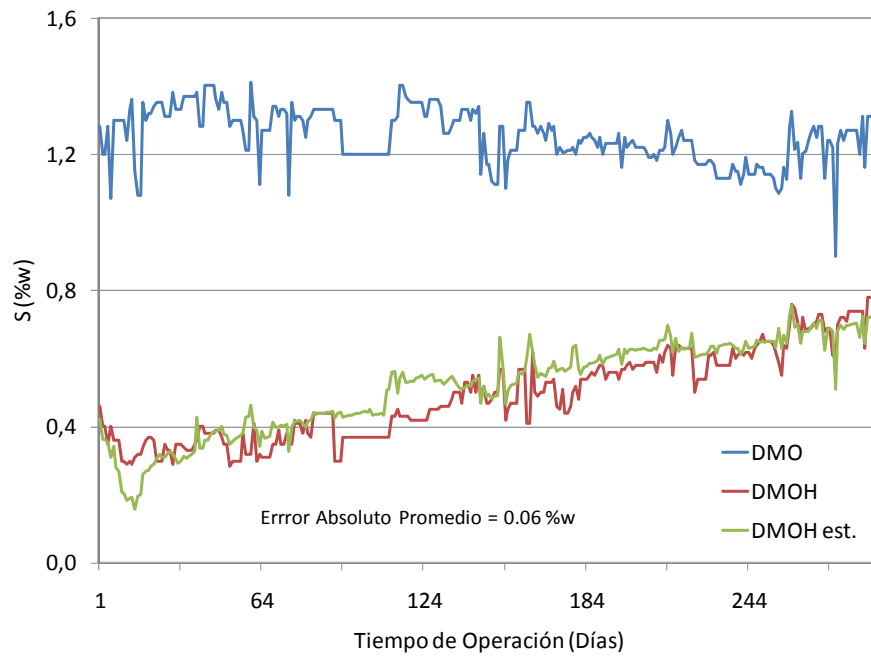


Figura 15. Conversión de Hidrodesulfurización con la Modificación al Modelo de la Monocapa
Simulada (—) Experimentada (—)

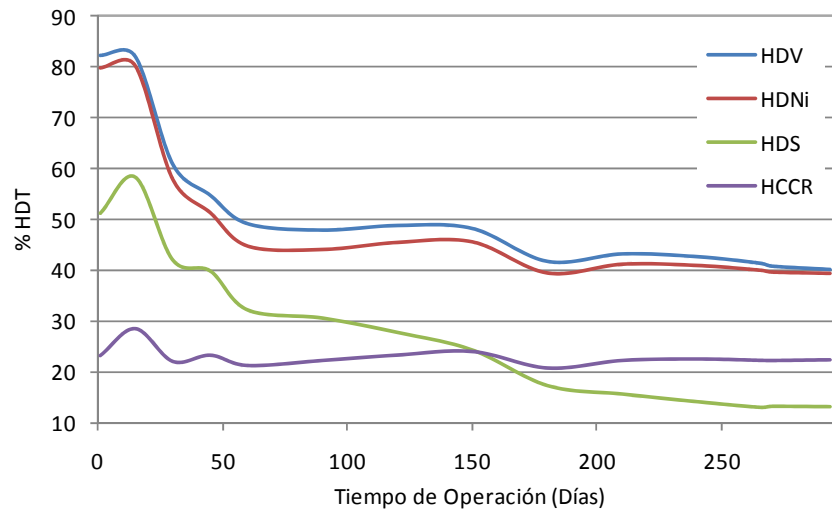


Figura 16. Cambio de Simulado Actividad con el Tiempo – Reactor 1

En el segundo reactor, la HDS es la reacción más activa, aunque la HDM se mantiene también en un buen porcentaje (Figura 17). Es muy particular de la operación realizada en esta corrida, que las actividades de todas las reacciones hayan ascendido en las dos primeras semanas de operación, probablemente se deseaba el producto (DMOH) con un valor inferior en contenido de azufre de 0,4 %, o la desactivación en la etapa inicial no fue tan fuerte como se esperaba (baja coquización).

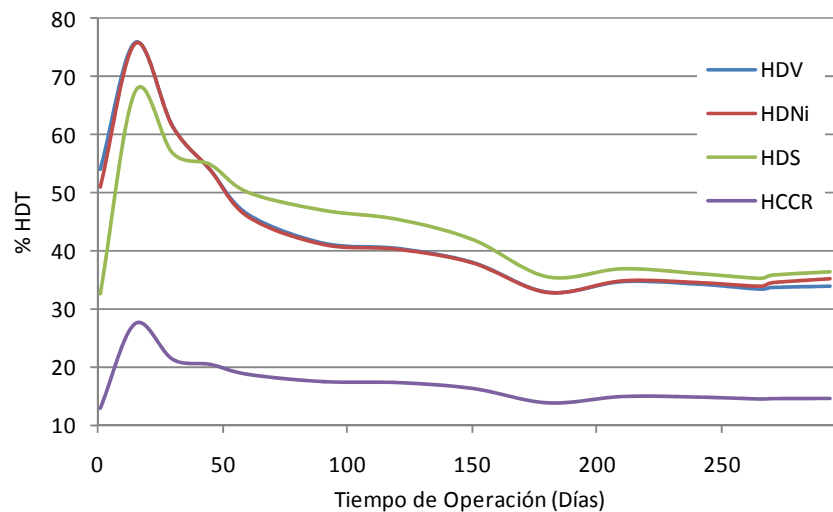


Figura 17. Cambio Simuldo de Actividad con el Tiempo – Reactor 2

Aprovechando que el lecho catalítico A de la corrida simulada se encuentra en la cima y en el fondo de ambos reactores, a continuación se exponen los perfiles de deposición temporal y espacial, de metales y coque en relación a este catalizador.

4.1.3. Depósitos en el Reactor

La deposición de metales con el tiempo (Figura 18 y 19), creció prácticamente a un ritmo continuo, observándose una mayor deposición al inicio del primer reactor, con decrecimiento constante hasta el fondo del segundo reactor, durante toda la corrida catalítica. Por el contrario la deposición de coque (Figura 20), inicialmente es más pronunciada que la de los metales, pero alcanza rápidamente un valor estable,

especialmente en el primer reactor; hacia el fondo del segundo reactor la coquización sigue aumentando suavemente por la mayor elevación de temperatura; el contenido de coque, aumenta desde la cima del primer reactor, alcanzando un máximo de deposición en el fondo del segundo reactor.

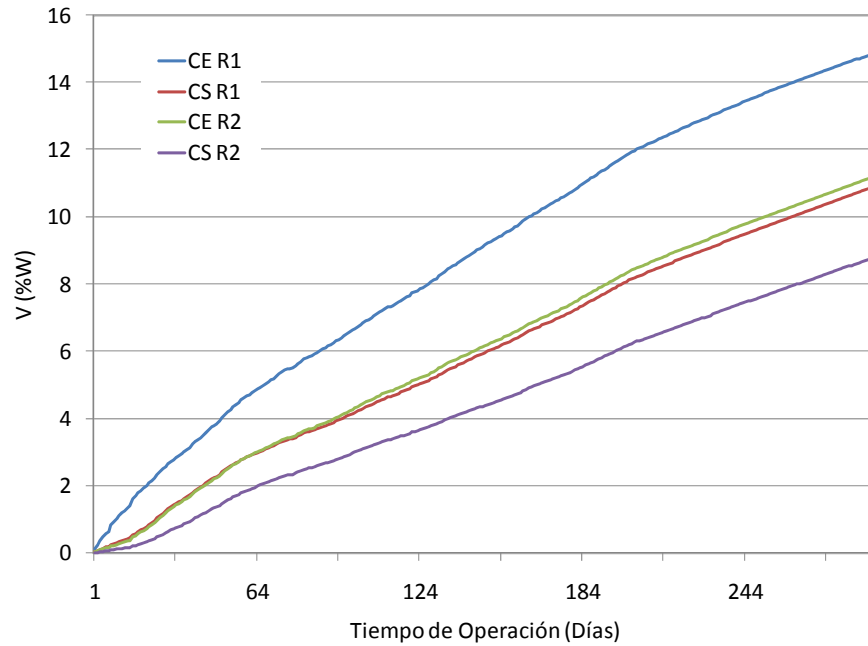


Figura 18. Deposición de V sobre el Catalizador A (C: Concentración, E: Entrada, S: Salida)

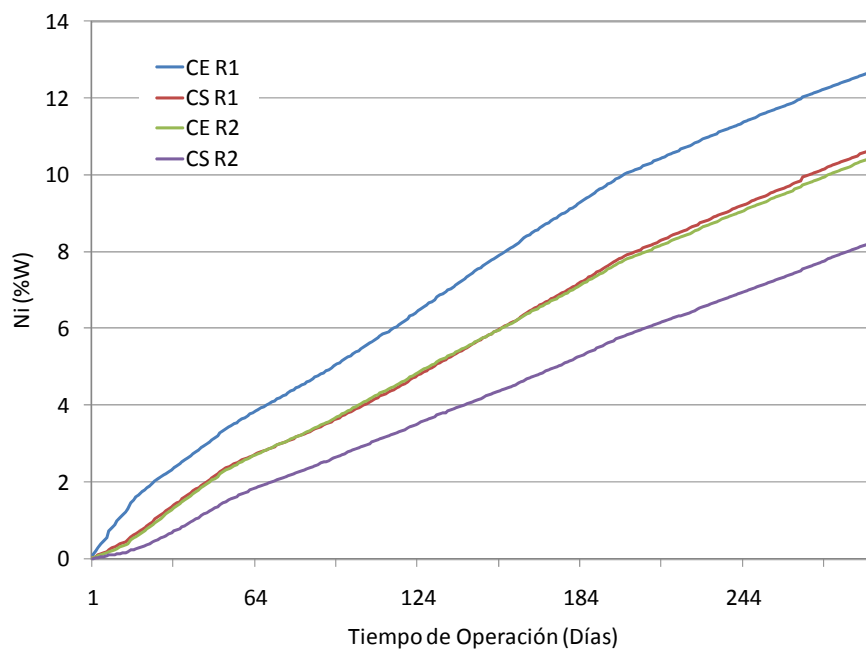


Figura 19. Deposición de Ni sobre el Catalizador A (C: Concentración, E: Entrada, S: Salida)

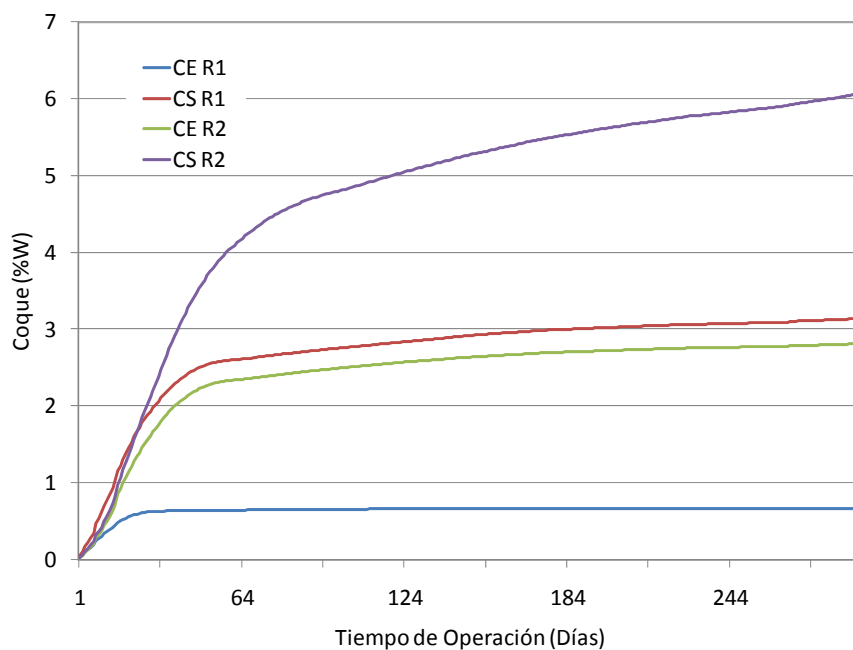


Figura 20. Deposición de Coque sobre el Catalizador A (C: Concentración, E: Entrada, S: Salida)

Este comportamiento descrito por el modelo está en absoluto acuerdo con los perfiles de deposición mostrados por Furimsky ^[16] y Sie ^[25]. De hecho, Núñez ^[21] observó el mismo patrón de deposición de coque en la unidad, para un catalizador NiMo ($A_{BET}=329 \text{ m}^2/\text{g}$,

$D_{\text{poro}}=126 \text{ \AA}$ y $\text{Partícula}=1.03 \text{ mm}$) ubicado igualmente a lo largo de los dos reactores (Figura 21). Núñez ^[21] también mostró que alrededor de 20% del coque depositado industrialmente para uno de los catalizadores por él evaluado, es depositado en pruebas de planta piloto en apenas 2 días; el modelo describe una deposición de coque un poco más pausada, sin embargo el catalizador A en la cima del primer reactor fue coquizado un 20 % del total en los primeros 4 días, mientras los demás (fondo 1er reactor, y cima y fondo 2º reactor) lo hicieron entre la primera y cuarta semana. La deposición de metales sólo sufre un ligero decaimiento al final de la corrida y principalmente en la cima del primer reactor debido a las altas restricciones difusionales alcanzadas.

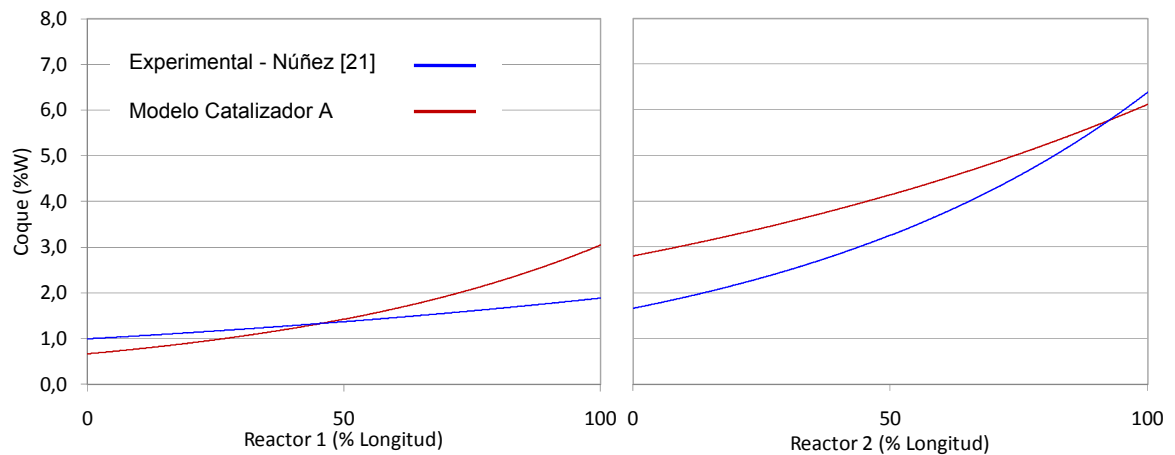


Figura 21. Deposición de Coque en la Unidad al Final de la Corrida

4.1.4. Depósitos en la Partícula

La deposición intraparticular (Figura 22, 23 y 24) presenta un comportamiento homólogo al observado a largo del reactor. Los depósitos metálicos son mayores en la boca de los poros y se reducen hacia al centro, mientras el coque con un perfil muy homogéneo tiende a depositarse de forma levemente centrada en la partícula. Bartholomew ^[36], referencia perfiles similares de coque a los descritos por el modelo y Tamm ^[43], atribuyó este fenómeno a un posible mecanismo de limpieza de coque en el borde de la partícula.

Sin embargo este resultado en el modelo obedece a la condición de no coquización de los depósitos metálicos, supuesta en razón a la teoría propuesta por autores como Furimsky

[4] quien argumentan que la coquización es inicialmente muy fuerte por sitios de gran acidez presentes el catalizador, que una vez cubiertos hacen que la coquización decline rápidamente; como el coque no tiene actividad catalítica, donde mayor deposición de coque es observada la deposición de metales tiende a ser menor y viceversa. Los bajos niveles de coque aún en el fondo del segundo reactor están de acuerdo a la naturaleza de la carga (DMO), cuyo contenido de asfaltenos es prácticamente nulo.

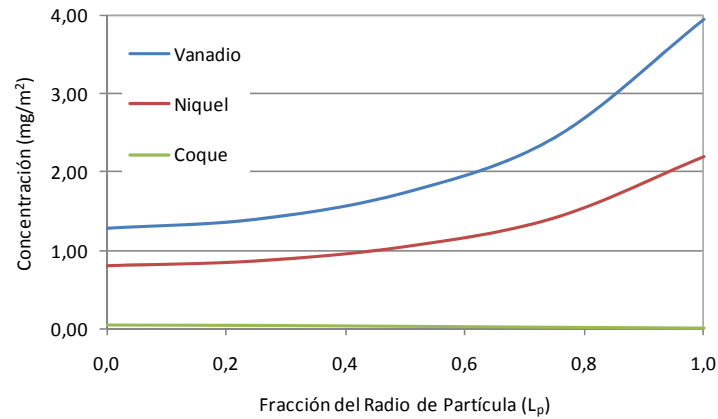


Figura 22. Deposición Intraparticular (Catalizador A - Cima R1)

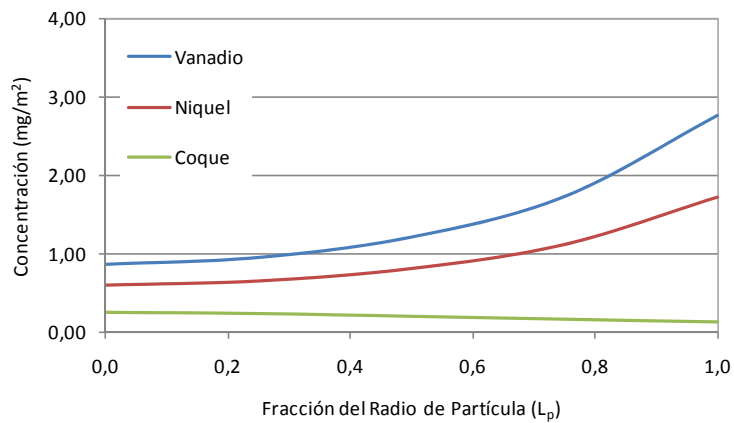


Figura 23. Deposición Intraparticular (Catalizador A - Intermedio R1/R2)

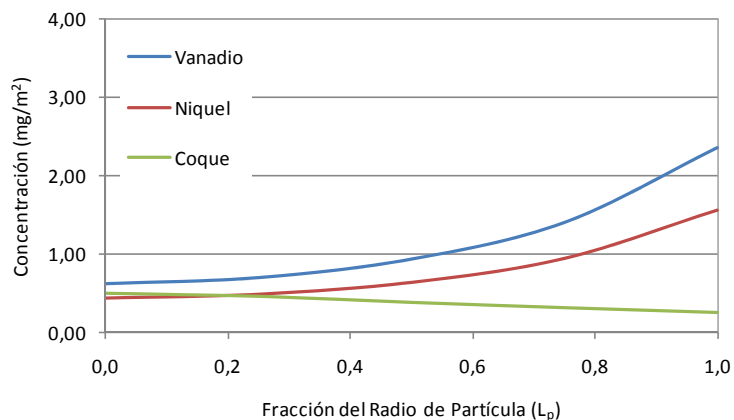


Figura 24. Deposición Intraparticular (Catalizador A - Fondo R2)

4.1.5. Variación del Diámetro de Poro

El número de monocapas totales depositadas sobre el catalizador varió entre 4 y 14 disminuyendo hacia el fondo de cada reactor. El coque no resultó un factor fuertemente restrictivo, mientras los sulfuros metálicos fueron los principales responsables de la disminución del diámetro de poro (Figura 25); esta disminución indica claramente que de seguir el proceso de HDT, los poros terminarían taponándose, sin embargo, aún existiría internamente área catalítica disponible para la reacción.

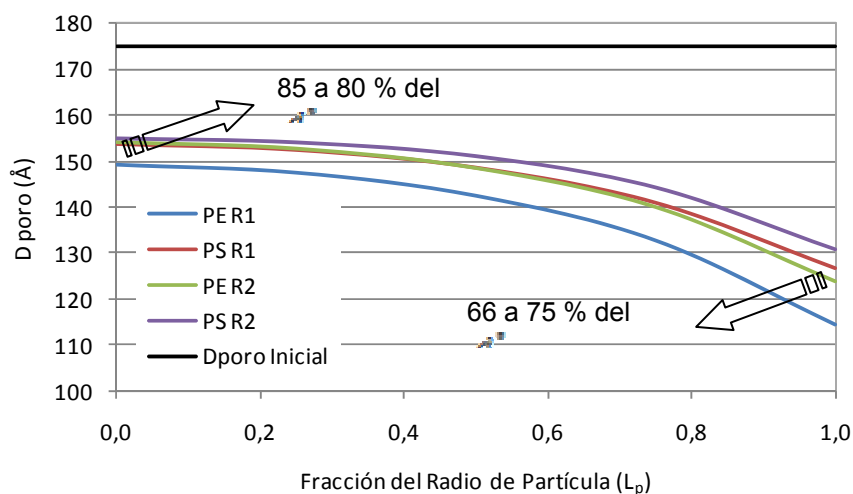


Figura 25. Diámetro de Poro Final del Catalizador A (P: Partícula, E: Entrada, S: Salida)

4.2. Validación del Modelo

Cinco catalizadores NiMo estudiados por Núñez ^[21] (Tabla 9) a la entrada del primer reactor, fueron ubicados en lechos delgados de 1 cm, en el cargue inicial de la corrida UNIBON. Las simulaciones realizadas por separado para cada uno de ellos (Figura 26 y 27), permiten comparar el contenido de coque y metales que el modelo predice y los experimentados en la unidad. La actividad intrínseca de los catalizadores, no fue modificada, conservando los valores de ajuste obtenidos de la simulación inicial (Tabla 7). Es evidente que a pesar de desconocerse las diferencias de actividad de cada catalizador (razón por la cual los valores no son cuantitativamente comparables), la tendencia de deposición tanto de metales como de coque descrita por el modelo aciertan en la capacidad de retención relativa entre los catalizadores. Sin embargo el modelo se ve mucho más afectado por el tamaño de poro mostrando diferencias más marcadas que las experimentadas en la unidad.

Tabla 9. Comparación de Retención de Metales y Coque
(La longitud de la barra de color es proporcional al valor en cada columna)

Cat.	D. Poro (Å)	Área BET (m ² /g)	T. Partícula (cm)	% Coque Exp.	% Coque Est.	% Metales Exp.	% Metales Est.
N4	233	146	2,10	3,3	1,20	31,9	23,12
N3	136	264	1,00	2,7	0,72	31,0	17,98
N1	126	320	1,03	2,9	0,82	48,7	41,54
N2	98	266	3,10	5,0	1,65	29,8	7,37
N5	82	173	1,55	3,0	0,83	26,8	3,72

En la Tabla 9 se puede observar que una clasificación por diámetro de poro, no ubica a los catalizadores en el mismo orden de retención; la comparación entre los metales y el coque tampoco guardan una proporción específica. Esto significa que el tamaño de la partícula y el área superficial también están influyendo notablemente. Por ejemplo, el catalizador N2 con un diámetro de poro intermedio en el grupo, es el que más coquización soportó, más no es el que más metales retuvo; una posible explicación es que a pesar de las restricciones difusionales, como los precursores de coque penetran más uniformemente la partícula catalítica (Figura 24), el mayor tamaño de partícula de N2 en el grupo favorece la coquización. Por otra parte el catalizador N4, con un tamaño de poro

muy superior, no fue el que más metales y coque soportó, claro que es de hecho el catalizador con menor área superficial. Lo anterior concuerda, con lo descrito por Furimsky ^[16] quien observa que el mejor catalizador HDT para fracciones pesadas, no es necesariamente el que mayor volumen de poro posea, pues a pesar de una buena capacidad de almacenamiento, la disminución de área superficial en la partícula le resta actividad; sin embargo N4 puede tener una vida más larga que los demás catalizadores, pues las fuertes restricciones difusionales no aparecerán tan pronto por su gran diámetro de poro.

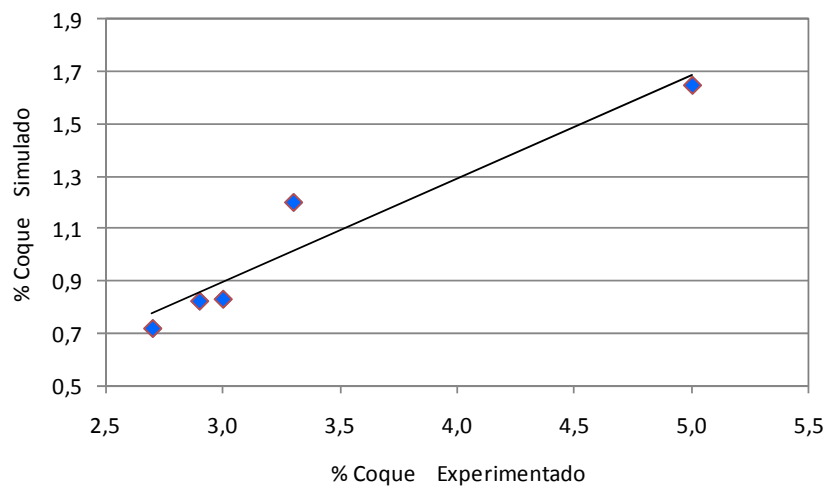


Figura 26. Validación de Coquización

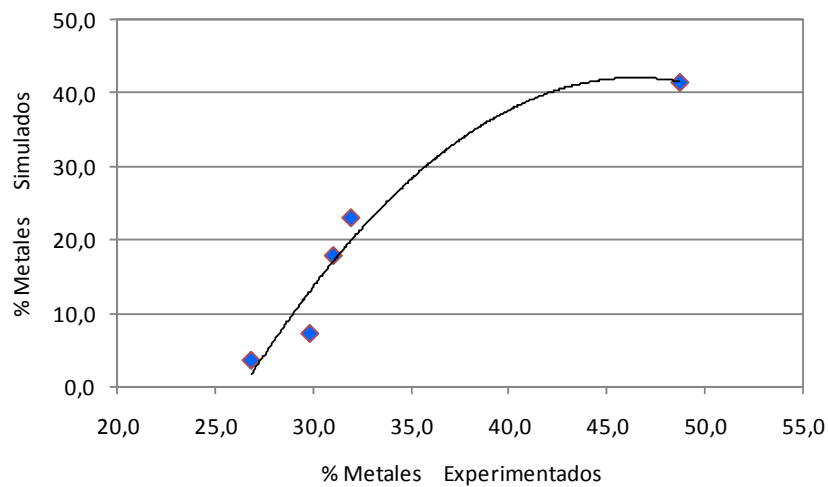


Figura 27. Validación de Retención de Metales

Los perfiles de metales observados por Núñez en estos catalizadores incluyen perfiles en forma de M [V (N1)], perfiles planos [Ni (N3, N4) y V (N4)], perfiles en forma de U [V y Ni (N2)] y perfiles centrados [Ni (N1) y V (N3)]; en comparación el modelo tiende a describir perfiles en forma de U y solo si el diámetro es muy grande describe perfiles planos; esto es debido probablemente a la simplicidad del modelo cinético utilizado

5. CONCLUSIONES

- El modelo simula con buena precisión el comportamiento observado industrialmente de los perfiles de depósitos a lo largo de los reactores y el decaimiento dinámico de la actividad catalítica en las reacciones de hidrotratamiento de la unidad UNIBON.
- La concordancia entre la capacidad de retención relativa de depósitos estimada por el modelo y los resultados de las pruebas industriales de diferentes catalizadores de estudio (asumiendo la misma actividad intrínseca inicial para todos ellos), confirman la fuerte influencia de la textura catalítica en el proceso de desactivación.
- La teoría de desactivación industrial más aceptada en la que el coque es responsable de la primera etapa de desactivación, los depósitos metálicos generan la zona de estabilidad y el decaimiento final es debido a las restricciones difusionales de las dos etapas anteriores, concuerdan con los resultados obtenidos en las simulaciones realizadas con el modelo.
- El modelo representa una base fundamental para la simulación rigurosa de la unidad UNIBON, y es una herramienta para la evaluación de catalizadores y planeación de la operación.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LePrince, P. Conversion Processes - Institut Français du Pétrole Publications, Ed. Technip, Paris, 1998.
- [2] Rana, M. S.; Samano, V.; Ancheyta, J.; Diaz, J. A. I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua, *Fuel*, 2007, 86, 1216-1231.
- [3] Ancheyta, J.; Rana, M. S.; Furimsky, E. Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: tutorial, *Catalysis Today*, 2005, 109, 3-15.
- [4] Furimsky, E.; Massoth, F. E. Deactivation of hydroprocessing catalysts, *Catalysis Today*, 1999, 52, 381-495.
- [5] Quann, R.; Ware, R.; Hung C.; Wei, J.; Catalytic hydrodemetallation of petroleum, *Adv. Chem. Eng.*, 1988, 14, 95-259.
- [6] Kirillov, V. A.; Koptuyug, I. V. Critical phenomena in trickle-bed reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, 9727-9738.
- [7] De la Cal, J. C.; Asua, J. M. Hidrodesulfurización de fracciones de petróleo, *Ingeniería Química*, 1984, 16, 27-36.
- [8] Al-Dahhan, M. H.; Dudukovic, M. P. Catalyst wetting efficiency in trickled-bed reactors at high pressure, *Chem. Eng. Sci.*, 1995, 50, 2377-2389.
- [9] Biardi, G.; Baldi, G. Three-phase catalytic reactors, *Catalysis Today*, 1999, 52, 223-234.
- [10] Ng, K. M.; Chu, C. F. Trickle-Bed Reactors, *Chem. Eng. Prog.*, 1987, 83, 55-63.
- [11] Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. Fenómenos de Transporte, Ed. Reverté, México, 1997.
- [12] Herkowitz, M.; Smith J. M. Trickled bed reactors: a review, *A.I.Ch.E. J.*, 1983, 29, 1-18.
- [13] Ancheyta, J.; Marroquin, G.; Angeles, M. J.; Macias, M. J.; Forissier, P. M.; Morales, R. D.; Some experimental observations of mass transfer, *Energy & Fuels*, 2002, 16, 1059-1067.
- [14] Mears, D. Test for transport limitations in experiment catalytic reactors, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1971, 10, 541-547.
- [15] Sie, S. T. Miniaturization of hydroprocessing catalyst testing systems: theory and practice. *A.I.Ch.E. J.*, 1996 42 (12), 3498–3507.

- [16] Furimsky, E. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing, *App. Cat. A: General*, 1998, 171, 177-206.
- [17] Tsai, M. C.; Chen, Y. W. Restrictive diffusion under hydrotreating reactions of heavy residue oils in a trickle bed reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32, 1603-1609.
- [18] Lee, S. Y.; Seader, J. D.; Tsai, C. H.; Massoth, F. E. Restrictive diffusion under catalytic hydroprocessing conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30, 29-38.
- [19] Wood, J.; Gladden, L.F. Effect of coke deposition upon pore structure and self-diffusion in deactivated industrial hydroprocessing catalysts, *App. Cat. A: General*, 2003, 249, 241-253.
- [20] Lee, S. Y.; Seader, J. D.; Tsai, C. H.; Massoth, F. E. Restrictive liquid-phase diffusion and reaction in bidispersed catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 1683-1693.
- [21] Núñez, M. Tesis Doctoral: Influencia de la Textura de Catalizadores NiMo/Al₂O₃ en los Procesos de HDM y Deposición de Coque Durante el Hidrotratamiento de Fondos de Vacío Desasfaltados, Universidad Industrial de Santander, 2001.
- [22] Vogelaar, B. M.; Berger, R. J.; Bezemer, B.; Janssens, J. P.; Langeveld, A. D.; Eijsbouts, S.; Moulijn J. A. Simulation of coke and metal deposition in catalyst pellets using a non-steady state fixed bed reactor model, *Chem. Eng. Sci.*, 2006, 61, 7463-7478.
- [23] Oyekunle, L. O.; Ikpekri, O. B. Modeling of hydrodesulfurization catalysts I. Influence of catalyst pore structures on the rate of demetallization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, 6647-6653.
- [24] Baldi, G. *Heat Transfer in Fixed Bed Three Phase Reactors*, Ed. Hemisphere, New York 1986.
- [25] Sie, S. T. Catalyst deactivation by poisoning and pore plugging in petroleum processing, *Catalyst Deactivation*, 1980, 545-568.
- [26] Papayannakos, N.; Geourgiou, G. Kinetics of hydrogen consumption during catalytic hydrodesulfurization of a residue in a trickled bed reactor, *J. Chem. Eng. Japan*, 1988, 21, 244-249.
- [27] Chang, J.; Liu, J.; Li, D. Kinetics of resid hydrotreating reactions, *Catalysis Today*, 1998, 43, 233-239.
- [28] Paraskos, J. A.; Frayer, J. A.; Shah, Y. T. Effect of holdup incomplete catalyst wetting and backmixing during hydroprocessing in trickle bed reactors, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1975, 14, 315-322.

- [29] Scamangas, A.; Papayannakos, N.; Marangozis, J. Catalytic hydrodesulfurization of petroleum residue, *Chem. Eng. Sci.*, 1982, 37, 1810-1812.
- [30] Abdul-Halim, A. M.; Hussain, H. A.; Losan, K. H. N.; Ihsan, N. Hydrotreating of Qaiyarah deasphalted residue, *Fuel*, 1988, 67, 36-39.
- [31] Callejas, M. A.; Martinez, M. T. Evaluation of kinetic and hydrodynamic models in the hydroprocessing of a trickle-bed reactor, *Energy & Fuels*, 2002, 16, 647-652.
- [32] Marafi, A.; Al-Bazzaz, H.; Al-Marri, M.; Maruyama, F.; Absi-Halabi, M.; Stanislaus, A. Residual-oil hydrotreating kinetics for graded catalyst systems: effect of original and treated feedstocks, *Energy & Fuels*, 2003, 17, 1191-1197.
- [33] Kobayashi, S.; Kushiyama, S.; Aizawa, R.; Koinuma, Y.; Inoue, K.; Shimizu, Y.; Egi, K. Kinetics study on the hydrotreating of heavy oil 1. Effect of catalyst pellet size in relation to pore size, 1987, 26, 2241-2245.
- [34] Martinez, M. T.; Callejas, M. A.; Hernandez, A. Hydrodemetallation kinetics of residual petroleum fractions, *Dynamics of Surface and Reaction Kinetics in Heterogeneous Catalysis*, 1997, 565-570.
- [35] Jeong, S. Y.; Bunger, J. W.; Russell, C. P. Effect of molecular size on intrinsic reaction kinetics in catalytic hydroprocessing of shale oil, *Energy & Fuels*, 1994, 8, 1143-1148.
- [36] Bartholomew, C. H. *Catalytic Hydroprocessing of Petroleum and Distillates - Catalyst Deactivation in Hydrotreating of Residua: A Review*, Ed. Marcel Dekker, New York, 1993.
- [37] Sie, S. T. Consequences of catalyst deactivation for process design and operation, *App. Cat. A: General*, 2001, 212, 129-151.
- [38] Butt, J. B. Catalyst deactivation: how we cannot yet subvert nature, *Catalyst Deactivation*, 1997, 69-86.
- [39] Fozard, P. R.; Mcmillan, J. W.; Zeuthen, P. A nuclear microprobe examination of catalysts used in hydrotreating and hydroconversion of petroleum fractions, *J. Cat.*, 1995, 152, 103-115.
- [40] Al-Dalama, K.; Stanislaus, A. Comparison between deactivation pattern of catalysts in fixed-bed and ebullating-bed residue hydroprocessing units, *Chem. Eng. J.*, 2006, 120, 33-42.
- [41] Bartholdy, J.; Cooper, J. L. Metal and coke deactivation of resid hydroprocessing catalysts, *Symposium on Resid Upgrading Division of Petroleum Chemistry, Denver-USA*, 1993.

- [42] Birtill, J. J. Industrial catalyst decay: performance at plant scale, research life-tests and accelerated decay, *Catalyst Deactivation*, 1999, 43-62.
- [43] Tamm, P. W.; Harnsberger, H. F.; Bridge, A. G. Effect of feed metals on catalyst aging in hydroprocessing residuum, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1981, 20, 262-273.
- [44] Gawel, I.; Bociarska, D.; Biskupski, P. Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua, *App. Cat. A: General*, 2005, 295, 89-94.
- [45] Absi-Halabi, M.; Stanislaus, A. Coke formation on catalyst during the hydroprocessing of heavy oils, 1991, 72, 193-215.
- [46] Richardson, S. M.; Nagaishi, H.; Gray M. R. Initial coke deposition on a NiMo/Al₂O₃ bitumen hydroprocessing Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35, 3940-3950.
- [47] Diez, F.; Gates, B. C.; Miller, J. T.; Sajkowski, D. J.; Kukes, S. G. Deactivation of a NiMo/Al₂O₃ catalyst: influence of coke on the hydroprocessing activity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, 29, 1999-2004.
- [48] Muegge, B. D.; Massoth, F. E. Basic studies of deactivation of hydrotreating catalyst with anthracene, *Fuel Process. Tech.*, 1991, 29, 19-30.
- [49] Froment, G. F. Modeling of catalyst deactivation, *App. Cat. A: General*, 2001, 212, 117-128.
- [50] Sughrue, E. L.; Adarme, R.; Jonhson, M. M.; Lord, C. J.; Phillips, M. D. Demetallization of asphaltenes: modeling feed and product molecular size distributions and metal distribution parameters, *Catalyst Deactivation*, 1991, 281-288.
- [51] Hubaut, R. Vanadium-based sulfides as hydrotreating catalysts, *App. Cat. A: General*, 2007, 322, 121-128.
- [52] Pereira, C. J.; Beeckman, J. W. Modeling of hydrodemetallation catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, 28, 422-427.
- [53] Bartholdy, J.; Hannerup, P. N. Hydrodemetallization in resid hydroprocessing, *Catalyst Deactivation*, 1991, 273-280.
- [54] Long, F. X.; Gevert, B. S.; Modeling initial decay of hydrodemetallation catalyst with simultaneous adsorption and reaction mechanism, *J. Cat.*, 2004, 222, 1-5.
- [55] Pereira, C. J. Metal deposition in hydrotreating catalysts 1. A regular perturbation solution approach, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, 29, 512-519.
- [56] Arbabi, S.; Sahim, M. Computer simulations of catalyst deactivation I. Model formulation and validation, *Chem. Eng. Sci.*, 1991, 46, 1739-1747.

- [57] Toulhoat, H.; Hudebine, D.; Raybaud, P.; Guillaume, D.; Kressmann, S. THERMIDOR: A new model for combined simulation of operations and optimization of catalysts in residues hydroprocessing units, *Catalysis Today*, 2005, 109, 135-153.
- [58] Melkote, R. R.; Jensen, K. F. Models for catalytic pore plugging: application to hydrodemetallation, *Chem. Eng. Sci.*, 1989, 44, 649-663.
- [59] Fuentes, C.; Ortiz, C. A Simplified hydrotreater model, IASTED Conference on Modeling Simulation and Control, Ottawa-Canada, 1994.
- [60] Avraam, D. G.; Vasalos, I. A. HdPro: a mathematical model of trickle-bed reactors for the catalytic hydroprocessing of oil feedstocks, *Catalysis Today*, 2003, 79, 275-283.
- [61] Yumoto, M.; Kukes, S.G.; Klein, M.T.; Gates, B.C. Catalytic hydroprocessing of aromatic compounds: effects of metal sulfide deposits formed in commercial residuum hydroprocessing, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, 131-135.
- [62] Ancheyta, J.; Speight J. G. *Hydroprocessing of Heavy Oils Residua*, Ed. CRC Press, USA, 2006.
- [63] Rice, R. G.; Do D. D. *Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers*, Ed. John Wiley & Sons Inc., USA, 1995.
- [64] Kima, C. S.; Massoth, F.E. Deactivation of a Ni/Mo hydrotreating catalyst by vanadium deposits, *Fuel Processing Technology*, 1993, 35, 289-302.
- [65] Mills, A. F. *Transferencia de Calor*, Ed. McGraw Hill, USA, 1997.
- [66] Ledoux, M. J.; Hantzer, S. Hydrotreatment catalyst poisoning by vanadium and nickel porphyrin, *Catalysis Today*, 1990, 7, 479-496.
- [67] Dejonghe, S.; Hubauta, R.; Grimblota, J.; Bonnellea, J. P.; Courieresb, T.; Faureb, D. Hydrodemetallation of a vanadylporphyrin over sulfided NiMo- γ Al₂O₃, Mo- γ Al₂O₃, and γ Al₂O₃ catalysts - effect of the vanadium deposit on the toluene hydrogenation, *Catalysis Today*, 1990, 7, 569-585.
- [68] Ledoux, M. J.; Hantzer, S. Determination of coke on catalyst surface, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1979, 18, 206-207.
- [69] Riazi, M. R. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*, Ed. West Conshohocken, USA, 2005.
- [70] Korsten, H.; Hoffmann, U. Three phase reactor model for hydrotreating in pilot trickled bed reactors, *AIChE J.*, 1966, 42, 1350-1360.

[71] Martínez, F.; Navas, G. Modelo de craqueabilidad de cargas a partir de caracterización estándar espectroscópica y reactividad catalítica, Ecopetrol-ICP Unidad de Investigación, 2007.

BIBLIOGRAFÍA

FUENTES, C. and ORTIZ, C. Modelamiento de procesos de hidrotratamiento. En: SIMPOSIO INTERNACIONAL EN MODELAMIENTO, SIMULACIÓN Y CONTROL DE PROCESOS QUÍMICOS Y PETROQUÍMICOS, (1993: Bucaramanga, Colombia). Memorias del simposio internacional en modelamiento, simulación y control de procesos químicos y petroquímicos. Bucaramanga: Colciencias -Instituto Colombiano del Petróleo - Universidad Industrial de Santander p. 15-40.

NÚÑEZ, M. Influencia de la textura de catalizadores NiMo/Al₂O₃ en los procesos de HDM y deposición de coque durante el hidrotratamiento de fondos de vacío desasfaltados. Bucaramanga, 2001, 150 p. Tesis Doctoral: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

PEREIRA, C. J. and BEECKMAN, J. W. Modeling of hydrodemetallation catalysts, En: Industrial and Engineering Chemical Research, Vol. 28 (1989), p. 422-427.

ANEXOS

ANEXO 1. NOMENCLATURA DEL MODELO

Constantes y Superíndices

σ^0	Valor inicial o de referencia
π	Número Pi (3,1416)
R	Constante de los Gases ($8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

Subíndices

L	Líquido
G	Gas
S	Sólido
V	Volumétrico
i	Componente del Líquido
j	Componente del Gas
y	División del Reactor
z	División del Poro
Δy	Avance en el Reactor
Δz	Avance en el Poro
Δt	Avance en el Tiempo
p	Porosidad
P	Partícula o Presión (según la ecuación)
b	Lecho
c	Catalizador
d	Depósito
m	Molécula
s	Superficial
R	Reactor
rxn	Reacción

Modelo de Reactor

F	Flujo
H	Entalpía Específica
T	Temperatura
X	Rendimiento
Y	Número de Divisiones del Reactor
Z	Número de Divisiones del Poro

V_c	Volumen de Poro del Catalizador
A_c	Área Superficial del Catalizador
N	Número
d	Diámetro
L	Longitud
ν	Coefficiente Estequiométrico
\bar{r}	Velocidad Global de Reacción

Modelo de Partícula y Desactivación

r	Velocidad Intrínseca de Reacción
w	Masa
k_s	Constante Intrínseca Superficial de Reacción
k_v	Constante Intrínseca Volumétrica de Reacción
k_f	Constante Intrínseca de Reacción del Catalizador Fresco
k_c	Constante Intrínseca de Reacción del Catalizador Gastado
k_d	Constante Intrínseca de Reacción del Depósito
k_o	Constante Pre exponencial de Reacción
E_A	Energía de Activación de Reacción
MC	Energía de Activación de Reacción
w_a	Masa por Área Superficial
w_m	Masa por Área Superficial para generar una Monocapa
θ	Fracción de Área Superficial Cubierta
φ	Fracción de Actividad del Catalizador Fresco
λ	Factor de Restricción
ε	Fracción de Vacíos o Porosidad (según subíndice)
τ	Tortuosidad
D_m	Difusividad Molecular

Propiedades Físicoquímicas

D_e	Difusividad Efectiva
ΔH_{rxn}	Calor de Reacción
C_P	Capacidad Calorífica a Presión Constante (No confundir con concentración en el poro - C_p)
k_{LS}	Coefficiente de Transferencia de Masa Líquido-Sólido
VM	Volumen Molar en el Punto de Ebullición
PM	Peso Molecular
ρ	Densidad
ν	Viscosidad Dinámica
μ	Viscosidad Cinemática

ANEXO 2. ESTADÍSTICA CORRELACIONES DE PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS ^[71]

A.2.1 Viscosidad del Líquido.

$$V_{100^{\circ}\text{C}} = \text{Exp}(8.5211 - 0.2641API + 0.01006 IC + 0.0012Teb) \quad (1)$$

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	62.5682	5	12.5136	667.69	0.0000
Residual	1.68676	90	0.0187418		
Total (Corr.)	64.255	95			

R-squared = 97.3749 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 97.2291 percent
Standard Error of Est. = 0.136901
Mean absolute error = 0.0994805
Durbin-Watson statistic = 1.6063

$$V_{80^{\circ}\text{C}} = \text{Exp}(6.9709 - 0.2178API + 0.0082IC + 0.00105 Teb) \quad (2)$$

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	57.7324	5	11.5465	398.15	0.0000
Residual	1.79803	62	0.0290005		
Total (Corr.)	59.5304	67			

R-squared = 96.9796 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 96.7361 percent
Standard Error of Est. = 0.170295
Mean absolute error = 0.105865
Durbin-Watson statistic = 2.07992

A.2.2. Contenido de Aromáticos.

$$\%Aromáticos = -546.6143 + 1.0031API + 0.1664IC + 356.1794IR \quad (3)$$

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	272.829	4	68.2071	123.73	0.0000
Residual	33.0755	60	0.551258		
Total (Corr.)	305.904	64			

R-squared = 89.1876 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 88.4668 percent
Standard Error of Est. = 0.742467
Mean absolute error = 0.579686
Durbin-Watson statistic = 1.70815

A.2.3. Índice de refracción.

$$IR = 1.57315 - 0.003632API \quad (4)$$

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0.0119823	1	0.0119823	2603.01	0.0000
Residual	0.000294607	640	0.0000460323		
Total (Corr.)	0.0122769	65			

R-squared = 97.6003 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 97.5628 percent
 Standard Error of Est. = 0.00214551
 Mean absolute error = 0.00179391
 Durbin-Watson statistic = 1.27174

ANEXO 3. SOLUCIÓN ANALÍTICA DEL MODELO DE PARTÍCULA ^[59]

La expresión del balance de materia en el poro en forma diferencial es:

$$\left[\frac{d \left(\frac{\pi}{4} D_e d_p^2 \frac{dC_p}{dz} \right)}{dz} - k_s C_p \pi d_p \right]_{i,y} = 0 \quad (5)$$

La cual es simplificada despreciando la variación de la difusividad efectiva, la constante de reacción y el diámetro con la longitud del poro:

$$\left[\frac{d^2 C_p}{dz^2} - \frac{k_v C_p}{D_e} \right]_{i,y} = 0 \quad (6)$$

Ecuación de forma y solución analítica conocida (Ec. Cauchy-Euler):

$$\left[C_p = C_1 \sinh \left(\sqrt{\frac{k_v}{D_e}} z \right) + C_2 \cosh \left(\sqrt{\frac{k_v}{D_e}} z \right) \right]_{i,y} \quad (7)$$

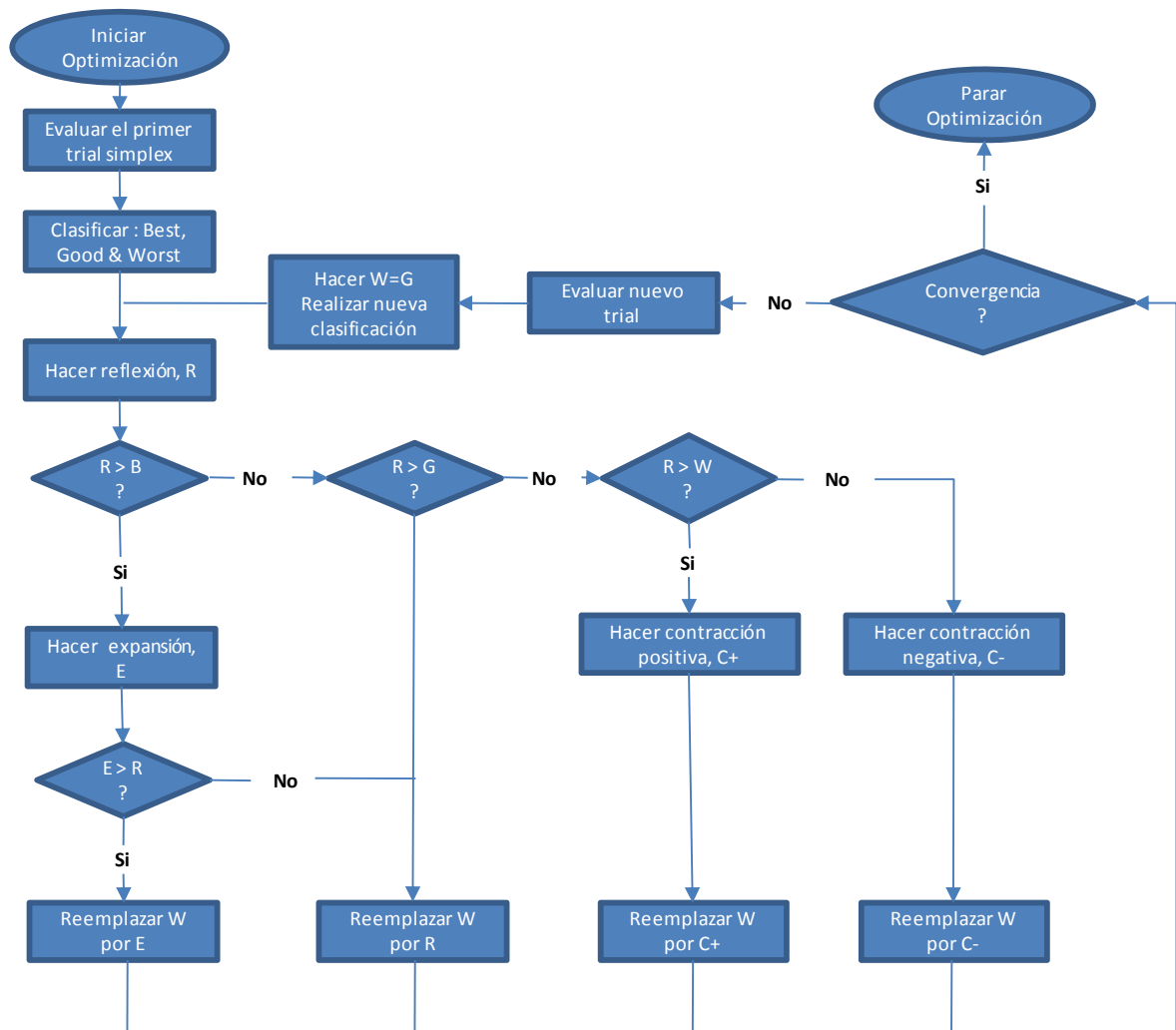
Resolviendo con condiciones límites: $\left[\frac{dC_p}{dz} \right]_{i,y} = 0$ en $z = 0$ y $[C_p = C_s]_{i,y}$ en $z = L_p$:

$$\left[\frac{C_p = C_s \cosh(\phi z/L_p)}{\cosh(\phi)} \right]_{i,y} \text{ donde } \phi = L_p \sqrt{k_v/D_e} \text{ es el M\u00f3dulo de Thiele} \quad (8)$$

Esta expresi\u00f3n es integrada para obtener la velocidad global de reacci\u00f3n del compuesto por poro:

$$\left[\bar{r}_p = \int_0^{L_p} \pi/4 d_p^2 k_v C_p dz = \pi/4 d_p^2 k_v \int_0^{L_p} C_p dz = \frac{\pi}{4} d_p^2 k_v L_p \frac{\tanh(\phi)}{\phi} C_s \right]_{i,y} \quad (9)$$

ANEXO 4. M\u00c9TODO DE OPTIMIZACI\u00d3N SIMPLEX DOWN-HILL ^[63]



Este método también conocido como Nelder-Mead por sus autores, es generalmente aplicado a problemas multivariados complejos, en los que solo se cuenta con la respuesta de la función, pero no es posible el cálculo de derivadas. Su estrategia de optimización intuitiva (común en todos los métodos simplex), lo hacen un método muy efectivo y computacionalmente compacto. Básicamente, el método empieza con la elaboración de un trial de grupos de las variables de la función a optimizar; este trial es evaluado en la función objetivo (modelo), y su respuesta es clasificada (Best (B) - Good (G) - Worst (G)), para tomar decisiones de movimiento (Reflexión, Expansión o Contracción) con las que el peor punto (punto más lejano del óptimo) es sustituido; un nueva evaluación es realizada, y si no se ha alcanzado la condición de convergencia se reclasifica el nuevo trial y se

inicia otra iteración. Las siguientes figuras ilustran las decisiones de movimiento, cuando la función objetivo tiene solo dos variables (por lo que el simplex es un triángulo):

a) Punto Medio (M) = $(B + G) / 2$

b) Reflexión (R) = $2M - W$

c) Expansión (E) = $2R - M$

d) Contracción Positiva (C^+) = $(M + R)/2$ o Negativa (C^-) = $(M + W)/2$

