



Universidad Nacional Autónoma de México

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA - INGENIERÍA DE PROCESOS

MODELACIÓN DE UN REACTOR TIPO SLURRY PARA
HIDRODESINTEGRACIÓN CATALÍTICA DE HIDROCARBUROS
PESADOS

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

Presenta:

Cristian Jonathan Calderón Cervantes

TUTOR PRINCIPAL

DR. JORGE ANCHEYTA JUÁREZ
INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

COMITE TUTORAL

DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA
DRA. AÍDA GUTÉRRIZ ALEJANDRE
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, CDMX MARZO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Luis A. Alvarez Icaza
Secretario: Dr. Juan Pablo Aguayo Vallejo
1er. Vocal: Dr. José Antonio Muñoz Arroyo
2do. Vocal: Dr. Rogelio Cuevas García
3er. Vocal: Dr. José Felipe Sánchez Minero

Lugar donde se realiza la tesis:

Universidad Nacional Autónoma de México

Instituto Mexicano del Petróleo

Tutor de tesis:

DR. JORGE ANCHEYTA JUÁREZ

Firma

Dedicatoria

- A la Dra. Diana A. Pérez Espejel, esposa, colega y amiga
- A mi madre
- A mi hermana
- A mi abuela
- A mis tías
- A mis primos
- A mis ahijados
- A mis sobrinos

Agradecimientos

Agradezco sinceramente a las siguientes personas e instituciones, ya que sin su apoyo este trabajo no hubiera sido posible:

- Al Dr. Jorge Ancheyta Juárez, tutor principal de la tesis
- Al Dr. Rogelio Cuevas García, integrante del comité tutorial
- A la Dra. Aída Gutierrez Alejandre, integrante del comité tutorial
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT
- A la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM
- Al Instituto Mexicano del Petróleo, IMP

Publicaciones

- C. J. Calderón and J. Ancheyta. Modeling of Slurry-Phase Reactors for Hydrocracking of Heavy Oils, *Energy and Fuels*, 2016 30 (4), 2525-2543.
- C. J. Calderón and J. Ancheyta. Dynamic Modeling and Simulation of a Slurry-Phase Reactor for Hydrotreating of Oil Fractions, *Energy and Fuels*, 2017, 31 (5), 5691-5700.
- C. J. Calderón and J. Ancheyta. Modeling of CSTR and SPR Experimental Isothermal Reactors for Heavy Oil Hydrocracking and Hydrotreating, *Fuel*, 2018, 216, 852-860.
- C. J. Calderón and J. Ancheyta. Modeling, Simulation and Parametric Sensitivity Analysis of Commercial Slurry-Phase Reactor for Heavy Oil Hydrocracking, *Fuel*, 2019, 244, 258-268.
- C. J. Calderón, L. Ricardez-Sandoval and J. Ancheyta. State Estimation Under Uncertainty with Extended Kalman Filter for Slurry-phase Reactors for Heavy Oil Hydrocracking and Hydrotreating. En proceso.

Estancia Académica

- Universidad de Waterloo, Departamento de Ingeniería Química. Waterloo, Ontario, Canadá. Junio - Septiembre, 2018. Título del proyecto: “Analysis and Implementation of Control Strategies for a Slurry-Phase Reactor for Heavy Oil Hydrocracking and Hydrotreating”.

Participación en congresos

- International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering. Participación con Póster: “Sensitivity Analysis of a Commercial Slurry-Phase Reactor for Heavy Oil Hydrocracking”. Mazatlán, México, 11 Junio 2018.
- III Scientific-Technological Symposium CATALYTIC HYDROPROCESSING IN OIL REFINING STS HydroCat-2018. Participación con presentación oral: “Dynamic Modeling and Simulation of Experimental CSTR and SPR for Heavy Oil Hydrocracking and Hydrotreating”. Lyon, France, 20 Abril 2018.

- International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions. Participacion con presentacion oral: “Dynamic Modeling and Simulation of a Slurry-Phase Reactor for Hydrotreating of Oil Fractions”. Cd. de Mexico, México 7 Junio 2017.

Índice general

Índice de figuras	VIII
Resumen	XIII
Nomenclatura	XIII
Abstract	XV
Introducción	XVII
0.1 Presentación del problema	XVII
0.2 Justificación	XIX
0.3 Hipótesis	XIX
0.4 Objetivos	XIX
0.5 Organización de la tesis	XX
1 Antecedentes	1
1.1 Problemática de los crudos pesados	1
1.2 Procesamiento y tecnologías	4
1.2.1 Procesos con reactores de lecho fijo	4
1.2.2 Procesos con reactores de lecho ebullente	5
1.2.3 Procesos con reactores de fase dispersa	5
1.3 Reactores de fase dispersa	6
1.3.1 Configuraciones de los reactores	8
1.3.2 Características de los catalizadores	11
1.4 Cinética de las reacciones	12
1.4.1 Modelo cinético de hidrodesintegración	13
1.4.2 Modelo cinético de hidrotratamiento	15
1.5 Modelos de reactores en fase dispersa	16
1.5.1 Clasificación de los modelos de reactores en fase dispersa	17
1.5.2 Complejidad en los modelos de reactores en fase dispersa	20
1.5.3 Modelos reportados para hidrodesintegración en fase dis- persa	21

1.6	Análisis de incertidumbre	26
1.6.1	Filtro de Kalman Extendido	27
2	Modelado de reactores de fase dispersa	30
2.1	Definición del sistema	30
2.2	Modelo generalizado	30
2.3	Modelos simplificados	33
2.3.1	Modelo dinámico de reactores en fase dispersa en 1-D . .	33
2.3.2	Modelo dinámico de reactores en fase dispersa en 2-D . .	34
2.3.3	Modelo dinámico de reactores de mezcla perfecta en fase dispersa	36
2.4	Parámetros y propiedades	37
2.5	Método de solución	41
3	Simulaciones numéricas	46
3.1	Reactores experimentales	46
3.1.1	Características del catalizador	47
3.1.2	Reactor continuo de mezcla perfecta	47
3.1.2.1	Modelo desarrollado	47
3.1.3	Reactor de fase dispersa escala laboratorio	49
3.1.3.1	Modelo desarrollado	49
3.1.4	Simulaciones	51
3.1.4.1	Comportamiento dinámico del CSTR y del SPR	53
3.1.4.2	Simulaciones en estado estacionario para el SPR	64
3.2	Reactor de fase dispersa escala industrial	67
3.2.1	Modelo desarrollado	67
3.2.2	Simulaciones	70
3.2.2.1	Simulaciones en estado dinámico	72
3.2.2.2	Análisis de sensibilidad paramétrica	78
4	Estimación de estados	82
4.1	CSTR	83
4.1.1	Planteamiento	83
4.1.2	Simulaciones	84
4.2	SPR	88
4.2.1	Planteamiento	88
4.2.2	Simulaciones	92
	Conclusiones	104
	Bibliografía	112

Índice de figuras

1.1	Demanda de petróleo crudo en México.	2
1.2	Configuración de los reactores de fase dispersa (L: Fase líquida, S: Partículas sólidas. Gas: Fase gaseosa.). a) Reactor tubular de fase dispersa. b) Columna de burbujeo de fase dispersa. c) Reactor continuo de mezcla perfecta de fase dispersa.	9
1.3	Esquema de reacciones de hidrodeseintegración catalítica.	14
1.4	Esquema de reacciones de hidrot ratamiento térmico y catalítico.	16
1.5	Clasificación de modelos de reactores catalíticos	18
1.6	Clasificación de modelos de reactores en fase dispersa	19
2.1	Representación esquemática de los reactores en fase dispersa.	31
3.1	Comparativo del comportamiento dinámico de las reacciones de HDC en fase dispersa.	53
3.2	Comparativo del comportamiento dinámico de las reacciones de HDT en fase dispersa.	56
3.3	Influencia de la desactivación del catalizador.	57
3.4	Perfil dinámico axial para las reacciones de HDC y HDT.	58
3.5	Perfil dinámico axial para el consumo de hidrógeno.	59
3.6	Composición de las fracciones del crudo en función de la conversión de residuo.	59
3.7	Gráfica de paridad HDC	60
3.8	Gráfica de paridad HDT	61
3.9	Superficies de estado estacionario en función de la temperatura y el espacio velocidad para el SPR experimental.	66
3.10	Comparativo entre reactores de fase dispersa; Experimental e Industrial.	71
3.11	Perfil dinámico de la temperatura en el SPR industrial.	74
3.12	Perfil dinámico de las reacciones de HDC en el SPR industrial.	75
3.13	Perfil dinámico de las reacciones de HDT en el SPR industrial.	76
3.14	Conversión del residuo (+538 °C) en función de la temperatura y la presión.	77

3.15	Análisis de sensibilidad de parámetros de operación.	79
3.16	Análisis de sensibilidad de condiciones de operación.	80
3.17	Análisis de sensibilidad de parámetros del modelo.	81
4.1	Estimaciones de temperatura en el CSTR con incertidumbre de mediciones.	84
4.2	Estimaciones de HDC y HDT en el CSTR con incertidumbre de mediciones.	85
4.3	Estimaciones de temperatura en el CSTR con incertidumbre de mediciones.	86
4.4	Estimaciones de HDC y HDT en el CSTR con incertidumbre de mediciones.	87
4.5	Estimaciones de temperatura en el CSTR con incertidumbre de proceso y mediciones.	88
4.6	Estimaciones de HDC y HDT en el CSTR con incertidumbre de modelo y mediciones.	89
4.7	Comparativo KF vs EKF para el CSTR.	90
4.8	Estimaciones de temperatura en el SPR con incertidumbre de mediciones.	93
4.9	Estimaciones de HDC y HDT en el SPR con incertidumbre de mediciones.	94
4.10	Estimaciones de temperatura en el SPR con incertidumbre de mediciones.	95
4.11	Estimaciones de HDC y HDT en el SPR con incertidumbre de modelo.	96
4.12	Estimaciones de temperatura en el SPR con incertidumbre de mediciones.	98
4.13	Estimaciones de HDC y HDT en el SPR con incertidumbre de modelo y mediciones.	99
4.14	Comparativo KF vs EKF para el SPR.	100

Nomenclatura

Símbolos

$Asph$, Asfaltenos

BN , Nitrógeno básico

Cp_G , Capacidad calorífica del gas, $J/Kg K$

Cp_L , Capacidad calorífica del líquido, $J/Kg K$

D , Destilados intermedios

D_a , Coeficiente de dispersión axial, m^2/hr

D_r , Coeficiente de dispersión radial, m^2/hr

G , Gases

HDC , Hidrodesintegración

HDT , Hidrotratamiento

ha , Coeficiente convectivo de transferencia de calor, $J/s K$

i , Referencia al componente i

k_{CAsph} Parámetro cinético para reacción de hidrodesasfaltenación catalítica, $wt\ \%^{-0.503} hr^{-1}$

k_{CBN} , Parámetro cinético para reacción de hidrodesnitrogenación básica catalítica, $ppm^{-0.792} hr^{-1}$

k_{CNBN} , Parámetro cinético para reacción de hidrodesnitrogenación no básica catalítica, $ppm^{-1.154} hr^{-1}$

k_{CS} , Parámetro cinético para reacción de hidrodesulfuración catalítica, $wt\ \%^{-0.503} hr^{-1}$

k_D , Parámetro de desactivación, hr^{-1}

k_{TAsph} , Parámetro cinético para reacción de hidrodessulfuración térmica, $wt\%^{0.795}hr^{-1}$

k_{TBN} , Parámetro cinético para reacción de hidrodensnitrógenación básica térmica, $ppm^{0.137}hr^{-1}$

k_{TNBN} , Parámetro cinético para reacción de hidrodensnitrógenación no básica térmica, $ppm^{0.137}hr^{-1}$

k_{TS} , Parámetro cinético para reacción de hidrodessulfuración térmica, $wt\%^{0.062}hr^{-1}$

k_1 , Parámetro cinético para hidrodessintegración de residuo de vacío a gasóleo de vacío, $g_T^n g_R^{-1} g_{Cat}^{-1} hr^{-1}$

k_2 , Parámetro cinético para hidrodessintegración de residuo de vacío a destilados intermedios, $g_T^n g_R^{-1} g_{Cat}^{-1} hr^{-1}$

k_3 , Parámetro cinético para hidrodessintegración de residuo de vacío a nafta, $g_T^n g_R^{-1} g_{Cat}^{-1} hr^{-1}$

k_4 , Parámetro cinético para hidrodessintegración de residuo de vacío a gases, $g_T^n g_R^{-1} g_{Cat}^{-1} hr^{-1}$

k_5 , Parámetro cinético para hidrodessintegración de gasóleo de vacío a destilados intermedios, $g_T^n g_{Cat}^{-1} hr^{-1}$

k_6 , Parámetro cinético para hidrodessintegración de gasóleo de vacío a nafta, $g_T^n g_{Cat}^{-1} hr^{-1}$

k_7 , Parámetro cinético para hidrodessintegración de gasóleo de vacío a gases, $g_T^n g_{Cat}^{-1} hr^{-1}$

k_8 , Parámetro cinético para hidrodessintegración de destilados intermedios a nafta, $g_T^n g_{Cat}^{-1} hr^{-1}$

k_9 , Parámetro cinético para hidrodessintegración de destilados intermedios a gases, $g_T^n g_{Cat}^{-1} hr^{-1}$

k_{10} , Parámetro cinético para hidrodessintegración de nafta a gases, $g_T^n g_{Cat}^{-1} hr^{-1}$

L , Longitud del reactor, m

m_T , Masa total, g_T

N , Nafta

NBN , Nitrógeno no-básico

P , Presión, MPa

R , Residuo de vacío

r , Posición radial adimensional

$r_{i,k}$, Rapidez de reacción del componente i en la reacción k , $g_i/g_T g_{cat} hr^{-1}$,
 $ppm_i/g_{cat} hr^{-1}$

S , Azufre

SG , Gravedad específica a 15.6 C

t , Tiempo, hr

t_f , Tiempo final de simulación, hr

T , Temperature, $^{\circ}C$, K

T_L , Temperatura del líquido, $^{\circ}C$, K

T_G , Temperatura del gas, $^{\circ}C$, K

T^0 , Temperatura de entrada, $K,^{\circ}C$

u , Velocidad de la alimentación, m/hr

V_R , Volumen del reactor, m^3

VGO , Gasóleo de vacío

W_P , Cantidad de catalizador en la suspensión, g

x_i , Fracción peso de i en la mezcla, g_i/g_T , ppm

x_i^{in} , Contenido inicial de i en la mezcla, g_i/g_T , ppm

Z Posición axial, m

z Posición axial adimensional

Griegos

ΔH_k , Calor de la reacción k , J/g_{cat} , J/g_{H_2}

ρ_G , Densidad de la fase gas, Kg/m^3

ρ_L , Densidad de la fase líquida, Kg/m^3

ε_G , Fracción de gas en el reactor, m_G^3/m_R^3

ε_L , Fracción de líquido en el reactor, m_L^3/m_R^3

ε_P , Fracción de catalizador en el reactor, m_P^3/m_L^3

κ_L , Conductividad térmica de la fase líquida, $W/m K$

κ_G , Conductividad térmica de la fase gaseosa, W/ K

τ_G , Tiempo adimensional

φ , Función de desactivación de catalizador

Resumen

Con el fin de desarrollar un modelo matemático factible para la hidrodesintegración e hidrotratamiento de hidrocarburos pesados, se ha llevado a cabo una revisión extensiva de la literatura. Con base a esta revisión se propuso una descripción general del régimen de flujo donde se anticipa que debido a las condiciones de operación comúnmente implementadas en la hidrodesintegración de crudos pesados se puede considerar un flujo de la fase gaseosa homogéneo. También se encontró que la mayoría de los modelos sólo son capaces de describir el comportamiento de fase líquida, omitiendo el comportamiento dinámico de la fase gaseosa, la dispersión y desactivación de catalizadores, así como la formación de coque. Los modelos de dinámica de fluidos computacional son preferidos a pesar del alto costo computacional involucrado en los cálculos. En la mayoría de esos modelos, se han aplicado expresiones de velocidad cinética de pseudocomponentes simples, sin suficiente información experimental que se refiera a parámetros cinéticos [1].

Después de la revisión de la literatura, se reporta el modelado dinámico y la simulación para un reactor continuo de fase dispersa para la hidrodesintegración catalítica y el hidrotratamiento de un residuo atmosférico. El modelo del reactor se basa en la dispersión axial. El modelo cinético de hidrodesintegración toma en cuenta un modelo de cinco pseudo-componentes previamente publicado en la literatura [2]. Las reacciones de hidrotratamiento simuladas fueron: hidrodesulfuración (descrita por la cinética de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson), hidrogenación (para nitrógeno básico y no básico), hidrodesfaltenización y eliminación de carbono Conradson (modelado con enfoque de ley de potencia). Todos los parámetros cinéticos intrínsecos y las correlaciones se tomaron de la literatura. El rendimiento para el reactor de fase de suspensión se comparó con un reactor continuo de tanque agitado. Las simulaciones dinámicas y las predicciones de estado estacionario coincidieron con el comportamiento esperado de las fracciones pesadas y el hidroprocesamiento de impurezas.

Finalmente, se reportan el modelado y la simulación de una unidad de tamaño comercial para la hidrodesintegración catalítica de un residuo atmosférico en un reactor de fase de suspensión. El modelo del reactor industrial se

formuló teniendo en cuenta los gradientes axiales y radiales de las variables de estado: composición y temperatura. El modelo matemático fue parcialmente discretizado con diferencias finitas centrales resultando en un sistema matricial de ecuaciones diferenciales ordinarias que se resolvió mediante el clásico método de Runge-Kutta de cuarto orden. El modelo cinético para las reacciones de hidrodesintegración se basa en la técnica de agrupamiento y para las reacciones de hidrotratamiento se utilizan los enfoques de Langmuir-Hinshelwood y ley de la potencia. Todos los parámetros cinéticos intrínsecos y las correlaciones utilizadas en las simulaciones se tomaron de la literatura. Se realizaron simulaciones dinámicas y de estado estacionario con el objetivo de encontrar una distribución de la composición y la temperatura en el reactor en función del tiempo. También se desarrolló un estudio de sensibilidad paramétrica para analizar los efectos de las incertidumbres de los parámetros del modelo en las respuestas del modelo dinámico y de estado estable.

Después del análisis se concluyó que el modelo propuesto es capaz de reproducir una operación dinámica bajo diferentes variaciones de parámetros y condiciones de operación. Además, dado que el modelo propuesto es considerablemente menos exigente desde el punto de vista computacional, la implementación de algoritmos de control y optimización es un paso atractivo a tener en cuenta. Un ejemplo de esto se muestra en los resultados finales, donde se llevó a cabo la implementación de un algoritmo de optimización que permite mejorar las predicciones del modelo basado únicamente en mediciones de temperatura.

Abstract

In order to develop a feasible mathematical model for heavy oil hydrocracking and hydrotreating, modeling of slurry-phase reactors for petroleum hydrocracking has been reviewed and analyzed. A general description of the flow regime was proposed, and it is anticipated that due to the operating conditions usually implemented in hydrocracking of heavy oils, the homogeneous bubble flow is usually considered. It was also found in the literature that most of the models are only able to describe the liquid-phase behavior, omitting the dynamic behavior of the gas phase, the dispersion, and deactivation of catalysts, as well as coke formation. Computational fluid dynamics formulations are preferred despite of the computational effort involved in the calculations. Also in the majority of those models, simple pseudo-component kinetic rate expressions have been applied, without enough experimental information referring to kinetic parameters.

After the literature review, the dynamic modeling and simulation of a continuous slurry phase reactor for catalytic hydrocracking and hydrotreating of an atmospheric residue were reported. The reactor model is based on an axial dispersion. The hydrocracking kinetic model takes into account a five-lump model previously reported in the literature. The hydrotreating reactions simulated were: hydrodesulfurization (described by Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson kinetics), hydrodenitrogenation (for basic and non-basic nitrogen), hydrodeasphaltenization and hydro Conradson carbon removal (modeled with power-law approach). All the intrinsic kinetic parameters and correlations were taken from the literature. The performance for the slurry-phase reactor was compared with a continuous stirred tank reactor. Dynamic simulations and steady-state predictions agreed with the expected behavior of the heavy fractions and impurities hydroprocessing.

Finally modeling and simulation of a commercial size unit for hydrocracking of an atmospheric residue in a slurry-phase reactor were reported. The model of the industrial reactor was formulated taking into account axial and radial gradients of the state variables: composition and temperature. The mathematical model was partially discretized with finite central differences in the positional derivatives generating a system of ordinary differential equations which was

solved by the fourth order Runge-Kutta method. The hydrocracking reaction kinetic model is based on lumping technique and hydrotreating reactions kinetics are described by Langmuir-Hinshelwood and power-law approaches. All the intrinsic kinetic parameters and correlations used in the simulations were taken from the literature. Dynamic and steady-state simulations were performed with the objective to find a distribution of composition and temperature in the reactor as a function of time. Also, a parametric sensitivity study was elaborated in order to analyze the effects of uncertainties of model parameters in the dynamic and steady-state model responses.

After the analysis it was concluded that the proposed model is able to reproduce a dynamic operation under different parameter variations and operating conditions. Since the proposed model is considerably less computationally demanding, the implementation of control and optimization algorithms is an attractive step to take into account. An example of this is shown in the final results, where an optimization algorithm has been implemented and allows to improve the predictions of the model based on temperature measurements.

Introducción

0.1 Presentación del problema

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos compuesta principalmente de carbono e hidrógeno, con cantidades menores de nitrógeno, oxígeno y azufre. De manera general, cualquier tipo de petróleo crudo que no fluye con facilidad recibe el nombre de crudo pesado, sin embargo existen parámetros como la gravedad API (relacionada con la densidad), la cual permite caracterizar los aceites crudos; de esta manera se denominan crudos pesados a aquellos que tienen un valor bajo de gravedad API, generalmente menor a 20^0 API, y crudos extra pesados con gravedad API menor a 10^0 . Estos crudos se caracterizan por tener un contenido bajo de fracciones ligeras así como contenidos altos de asfaltenos, azufre y metales, lo cual dificulta su procesamiento.

Una de las principales problemáticas en el manejo de los crudos pesados es su transporte por tuberías, donde la viscosidad y la densidad juegan un papel fundamental [3]. Mientras mayor es la viscosidad, más complicado es el transporte desde los pozos de producción hasta las refinerías donde es procesado. Existen diversas estrategias que permiten reducir el valor de la viscosidad hasta valores adecuados para la transportación de los crudos pesados, por ejemplo, el calentamiento de tuberías, la dilución, y la formación de emulsiones, sin embargo en la mayoría de las ocasiones estos métodos son caros y poco prácticos. Por otro lado, también existen complicaciones en el procesamiento ya que es necesario remover una mayor cantidad de impurezas para lo cual es necesario aumentar la conversión por medio de un aumento en la temperatura y presión de operación del proceso, lo que a su vez generaría una mayor desactivación del catalizador. Todo lo anterior aumenta considerablemente los costos del procesamiento; sin embargo en la actualidad se presenta un incremento en la producción de crudos pesados, por lo cual ha surgido la necesidad de desarrollar tecnologías que puedan convertir de manera económica los crudos pesados en crudos mejorados con contenidos altos de fracciones intermedias, factibles de ser bombeados a través de los oleoductos y sobre todo mejorar la calidad de los derivados del petróleo.

Una de las estrategias empleadas para resolver el problema anterior es la hidrodesintegración catalítica [4]. La hidrodesintegración catalítica (HDC) es una de las tecnologías más importantes en la refinación del petróleo la cual consiste en desintegrar cortes pesados y residuos alto peso molecular en fracciones más ligeras de bajo peso molecular. La hidrodesintegración consiste en el rompimiento de los enlaces entre átomos de carbono acompañado por la hidrogenación secuencial o simultánea. En la hidrodesintegración catalítica el empleo de catalizadores favorece la selectividad de las reacciones. El proceso de HDC está fuertemente influenciado por las propiedades de la carga y la naturaleza de catalizador utilizado, así como el diseño y las condiciones de operación del reactor. Dependiendo del tipo de carga, los catalizadores se diseñan para remover impurezas tales como azufre, nitrógeno y metales, además de otras sustancias como los asfaltenos, incluso para la saturación de aromáticos y olefinas, lo que se conoce como reacciones de hidrotratamiento, que ocurren de manera simultánea a la hidrodesintegración. La hidrodesintegración de crudos pesados es una alternativa para producir crudos mejorados con propiedades parecidas a las de un crudo ligero, por lo que se puede emplear como una etapa de pretratamiento para los procesos de refinación del crudo.

Como consecuencia de la inclusión de este proceso de mejoramiento de crudo en un esquema convencional de refinación se obtendrían productos de mejor calidad. En este tipo de tratamientos suelen utilizarse reactores catalíticos multifásicos. Existen distintos tipos de reactores utilizados en el proceso de hidrodesintegración catalítica, entre ellos los reactores en suspensión también conocidos como de fase dispersa o tipo slurry (SPR) los cuales muestran superioridad especial en el tratamiento de hidrocarburos de gravedad API baja y que contienen una gran cantidad de impurezas. En estos reactores se presentan tres fases, un catalizador de fase sólida suspendido en la fase líquida, y una fase gaseosa compuesta principalmente por hidrógeno. El catalizador es una partícula muy pequeña en la cual se depositan los asfaltenos y algunos metales mientras se llevan a cabo las reacciones de hidrodesintegración e hidrotratamiento. Este proceso se puede llevar a cabo a condiciones de operación severas ($T \geq 420^{\circ} \text{C}$ y $P \geq 10 \text{ MPa}$) o moderadas ($T \leq 420^{\circ}$ y $P \leq 10 \text{ MPa}$) [5].

Si bien estos reactores han sido muy utilizados en diferentes procesos y principalmente en el hidrotratamiento, el modelado detallado así como otros aspectos del reactor son propiedad de los fabricantes por lo que no se encuentran disponibles en la literatura. El desarrollo de modelos matemáticos que describan el comportamiento de procesos catalíticos multifásicos es sumamente complejo puesto que es necesario considerar distintos aspectos, fenómenos de transferencia de masa externa e interna, transferencia de energía y la cinética de todas las reacciones involucradas [5], además el conocimiento del comportamiento dinámico del sistema es de mucha utilidad tanto en el periodo de prueba

y puesta en marcha como para cuestiones de seguridad y cambios en las condiciones de operación. Si bien este tipo de modelos son considerablemente más complicados de plantear y resolver, proveen una descripción más acertada de la dinámica de los reactores multifásicos, sirven para buscar continuamente el estado estacionario además de que permiten analizar fenómenos como la multiplicidad de estados estacionarios o bien, fenómenos oscilatorios alrededor de los puntos de equilibrio [6], y adicionalmente permiten la implementación de algoritmos de control y optimización para la mejora del proceso.

0.2 Justificación

Aunque en la literatura existen modelos de reactores de fase dispersa para el hidrotreamiento de crudos ligeros, estos modelos están formulados en estado estable y no se han implementado en la hidrodeseintegración catalítica de crudos pesados. Por ello, la originalidad de este trabajo es:

- El desarrollo y aplicación de un modelo matemático dinámico que describa el reactor de hidrodeseintegración catalítica en fase dispersa que incluya modelos cinéticos generados para crudos pesados.

0.3 Hipótesis

Con la modelación matemática de reactores en suspensión es posible predecir de manera adecuada la distribución de los productos, remoción de impurezas, balance térmico y comportamiento dinámico de la hidrodeseintegración catalítica de crudos pesados.

0.4 Objetivos

Objetivo General

Desarrollar un modelo matemático que describa el comportamiento dinámico de un reactor de hidrodeseintegración catalítica de hidrocarburos pesados en fase dispersa.

Objetivos Particulares

- Formular un modelo matemático generalizado.
- Proponer correlaciones para los parámetros del modelo.

- Plantear simplificaciones y seleccionar el modelo del reactor.
- Validar el modelo del reactor con datos reportados en la literatura.
- Simular un reactor de fase dispersa para la hidrodesintegración catalítica de crudos pesados a escala industrial.
- Realizar un análisis de sensibilidad de los parámetros del modelo del reactor.
- Aplicar un algoritmo de optimización para mejorar las predicciones del modelo.

0.5 Organización de la tesis

En este trabajo se presentan distintos modelos para la hidrodesintegración e hidrotreatmento catalítico de hidrocarburos pesados en reactores en fase dispersa. La organización del trabajo se detalla a continuación.

En el Capítulo 1 se describe de manera general el panorama de la industria del petróleo y los problemas que se presentan en el procesamiento de crudos. Posteriormente se detallan las tecnologías existentes que permiten solucionar o minimizar dichos problemas haciendo un particular énfasis en los reactores de fase dispersa y finalmente se describen las características de esta tecnología desde el punto de vista de la ingeniería de reactores; considerando aspectos que van desde la cinética de las reacciones químicas, aspectos termodinámicos y de modelado matemático hasta la implementación de algoritmos de control y optimización.

El Capítulo 2 comienza con una descripción general del sistema de estudio seguida de la generalización del modelo del reactor de fase dispersa a partir de las ecuaciones de conservación de las cantidades fundamentales. Debido a que en este trabajo se manejan distintas escalas dependiendo de los objetivos particulares, se presentan distintos modelos matemáticos. Adicionalmente se presentan las correlaciones que se utilizan para estimar algunos parámetros y propiedades físicas a las condiciones de operación y finalmente se describe el método numérico empleado para resolver las ecuaciones del modelo.

En el Capítulo 3 se lleva a cabo la validación de los modelos de los reactores, en principio utilizando datos de una operación real y posteriormente por medio de un comparativo cualitativo del comportamiento dinámico de los sistemas debido a la falta de información experimental, sobre todo en el caso del reactor industrial.

Posteriormente en el Capítulo 4 se presenta la implementación de un algoritmo de optimización. En principio se muestra el planteamiento y desarrollo

del filtro de Kalman extendido el cual tiene como objetivo mejorar las predicciones de los modelos tomando en cuenta las incertidumbres tanto en el modelo como en las mediciones de una operación real.

Finalmente se presentan las conclusiones generales del trabajo así como algunas recomendaciones para trabajos futuros.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Problemática de los crudos pesados

Aún en esta época en donde el desarrollo y la implementación de energías renovables es prioritaria para la conservación del medio ambiente, a nivel mundial la industria del petróleo sigue siendo de suma importancia para el desarrollo tecnológico y económico de los países debido principalmente al suministro de energéticos para el sector eléctrico, industrial y de transporte. Tales energéticos se conocen como productos petrolíferos, los cuales son subproductos que se obtienen de la refinación del petróleo crudo. Dentro de los de mayor valor comercial destacan la gasolina, el diésel, el combustóleo y la turbosina. En la Figura 1.1 y en la Tabla 1.1 se muestran los datos de la Secretaría de Energía en México (SENER) para la evolución en la demanda de crudo para el periodo 2006-2016 y la demanda de petrolíferos por sector en el 2016, en donde si bien puede observarse una disminución en la demanda de petróleo crudo para los últimos diez años, tomando como última referencia el año 2014, se ha tenido un aumento en los requerimientos de energéticos donde los principales consumidores son los sectores de transporte y eléctrico.

Tabla 1.1: Demanda de petrolíferos por sector para el año 2016 en miles de barriles diarios de petróleo crudo equivalente. Prospectiva de petróleo crudo y petrolíferos 2016-2030 [7].

Sector	Gasolinas	Diésel	Combustóleo	Turbosina
Transporte	681.9	349.6	0.4	73.8
Eléctrico	0	11.2	122.6	0
Industrial	0	26.3	14.6	0
Petrolero	0.8	10.3	21.4	0

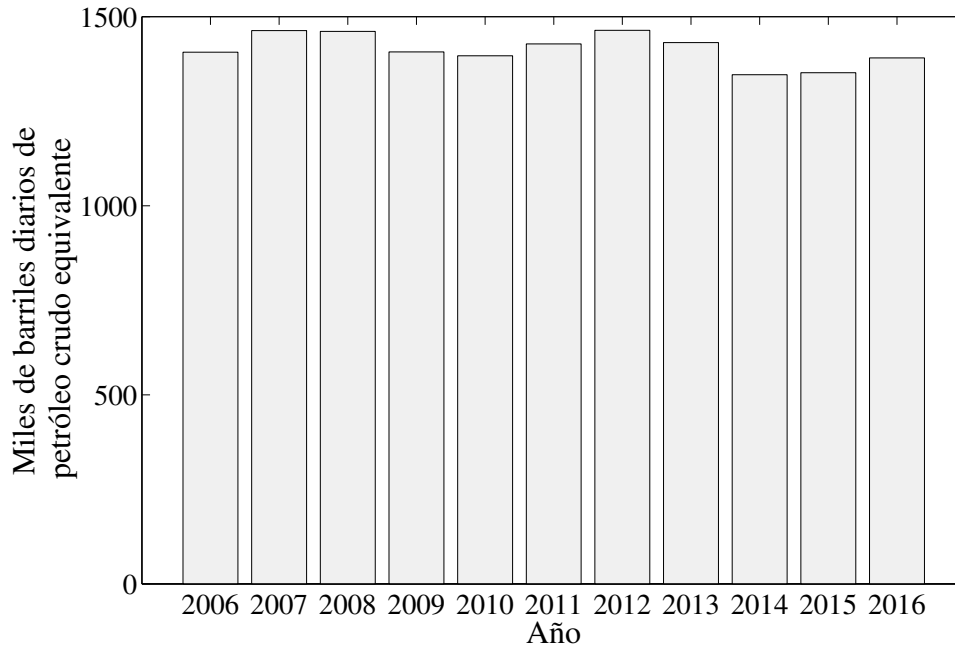


Figura 1.1: Demanda de petróleo crudo en México [7].

En México se producen tres tipos de crudos; el crudo MAYA, el crudo ISTMO y el crudo OLMECA, (Tabla 1.2) de los cuales, de acuerdo a datos de la SENER, entre el 50 y 52 % de la producción corresponde al crudo MAYA el cual es un crudo catalogado como crudo pesado, de viscosidad elevada y con alto contenido de azufre y metales, lo que evidentemente dificulta su procesamiento. Además, debido a su contenido bajo de fracciones ligeras lo convierte en un crudo de poco valor comercial. Sin embargo, la situación actual de crudo tanto en México como a nivel mundial indica que las reservas de hidrocarburos ligeros son cada vez menores, y la demanda de combustibles es elevada, por lo cual resulta evidente la necesidad de procesar crudos cada vez más pesados.

De manera general los crudos se clasifican dependiendo de ciertas propiedades como su densidad, su viscosidad y su contenido de impurezas (azufre, nitrógeno, metales y asfaltenos) [3], siendo catalogados así:

- Crudos ligeros: Son aquellos con una gravedad API de al menos 20° y viscosidades por debajo de los 100 cP.
- Crudos pesados: Son crudos altamente densos y viscosos que químicamente se caracterizan por su contenido elevado de asfaltenos. Pueden llegar a valores máximos de gravedad API de 20° y viscosidades por arriba de los 100 cP.

Tabla 1.2: Propiedades de los crudos producidos en México. Prospectiva de petróleo crudo y petrolíferos 2016-2030 [7].

Crudo	OLMECA	ISTMO	MAYA
Gravedad API	>39.3	33-34	21.4-22.3
Peso específico a 20.4 °C	>0.825	0.858	0.920
μ a 15.6 °C, SSU	43.6	60	1288
Azufre, % peso	0.77	1.3	3.3
Metales, ppm	2.5	39.5	343
Gasolina, % vol.	38.0	26.0	17.0
Destilados intermedios, % vol.	33.7	32.0	28.0
Gasóleos, % vol.	20.5	18.0	16.0
Residuo, % vol.	5.4	23.0	38.0

- Crudos extra pesados: Se caracterizan por tener valores de gravedad API menores a los 10^o.
- Bitumen: Tiene propiedades similares a las de los crudos pesados pero es más denso y viscoso (>10,000 cP).

Debido a estas características, el procesamiento de los crudos pesados es bastante complejo. La problemática es originada por las altas densidades y viscosidades de los fluidos, y es que cuando se desea transportar estos crudos desde los pozos de extracción hasta las refinerías, es necesario buscar diversas estrategias como, por ejemplo, utilizar aditivos mejoradores de flujo o mezclas con crudos ligeros para reducir la viscosidad y permitir el transporte, o bien por medio del calentamiento de las tuberías lo cual resulta poco atractivo económicamente. De manera general los crudos pesados con gravedades API menores a los 15^o no pueden ser transportados sin antes reducir su viscosidad hasta valores por debajo de los 250 cSt a 93.33^o C. Otra complicación se presenta una vez que el crudo ha llegado a la refinería. En este caso los contenidos altos de fracciones pesadas (residuo y asfaltenos), contenidos altos de metales (Níquel y Vanadio principalmente) y contenidos altos de impurezas (Nitrógeno y Azufre) hacen que en la mayoría de los casos se presenten complicaciones durante la operación principalmente en los procesos de pretratamiento. Es por ello que es necesario explorar distintas alternativas tecnológicas que permitan procesar estos crudos de mejor manera, ya sea directamente en los pozos de extracción o bien en las refinerías para incrementar la producción de productos destilados de mayor valor comercial.

1.2 Procesamiento y tecnologías

Existen diversas alternativas para el procesamiento de crudos pesados. Estas se clasifican como de adición de hidrógeno o de rechazo de carbono, aunque independientemente del tipo de tecnología utilizada, lo que se busca en el proceso es el mejoramiento del crudo a través de un incremento en la relación hidrógeno-carbono (H/C) lo cual reduce la gravedad API del crudo [4]. En años recientes las tecnologías de adición de hidrógeno han ganado popularidad debido a su capacidad para producir crudos de mejor calidad y mayor valor comercial. A su vez dentro de las tecnologías de adición de hidrógeno, una de las que más ha llamado la atención, debido a su flexibilidad y selectividad hacia destilados intermedios, es el hidroprocesamiento [8]. Esta alternativa consta de un proceso simultáneo de hidrodesintegración e hidrotratamiento mediante el cual se permite la obtención de crudos con mayor contenido de destilados de alto valor comercial y a su vez con cantidades menores de impurezas. Esta operación generalmente se lleva a cabo a temperaturas y presiones elevadas y en la mayoría de los casos en presencia de un catalizador compuesto generalmente de óxidos metálicos de los grupos VIB y VIII, como por ejemplo, cobalto, molibdeno o níquel soportado en alumina o silica-alumina [9]. En este tipo de tecnologías las configuraciones del reactor son de lecho fijo, lecho ebullente o de fase dispersa, algunas de sus características particulares se muestran a continuación.

1.2.1 Procesos con reactores de lecho fijo

En la hidrodesintegración o hydrocracking (HDC) en lecho fijo, el catalizador debe tener una función de desintegración de moléculas a la vez que se produce la hidrogenación de las mismas. Típicamente el esquema de hidrodesintegración consta de dos reactores, en el primero se lleva a cabo una remoción de hetero-átomos y metales pesados presentes en el crudo y posteriormente en el segundo reactor, se llevan a cabo las reacciones de HDC [4]. De manera general en el primer reactor se utilizan catalizadores que contienen NiMo para la remoción de impurezas (azufre, nitrógeno, metales, aromáticos) mientras que en el segundo se utilizan catalizadores soportados de distintos óxidos para promover las reacciones de hidrogenación e hidrodesintegración. El principal problema con los reactores de lecho fijo es que debido a que el catalizador permanece en la operación todo el tiempo, puede presentarse la desactivación del mismo, precisamente por la deposición de metales en los poros del catalizador o por la deposición de coque si existe una hidrodesintegración excesiva. Esta desactivación generalmente ocurre en tres pasos: una rápida desactivación al inicio de la operación, una desactivación gradual a la mitad y una

desactivación muy rápida al final de la operación [10–12]. Es por esto que los reactores de lecho fijo no son considerados como una alternativa eficaz para el hidroprocesamiento de crudos pesados [4].

1.2.2 Procesos con reactores de lecho ebullente

En estos reactores, la alimentación del crudo y del gas es en flujo ascendente a través de un lecho ebullente de catalizador. Posteriormente el crudo y el catalizador se separan en la parte superior del reactor y el catalizador se recircula al fondo del lecho para mezclarse con la nueva alimentación. Por otro lado, se agrega catalizador nuevo en la parte superior del reactor y el catalizador gastado se retira de la parte inferior del reactor. A diferencia de los reactores de lecho fijo, los reactores de lecho ebullente pueden procesar crudos más pesados y con contenido altos de impurezas además de no requerir un pretratamiento. Sin embargo uno de sus principales problemas está en la operación, debido a que las reacciones son altamente exotérmicas y se alcanzan altas conversiones, mantener una operación isotérmica y estable se vuelve complejo, además se pueden presentar fenómenos como abrasión, sedimentación y aglomeración originados por las partículas de catalizador y por la precipitación de asfaltenos. Además se ha encontrado que la remoción de azufre y nitrógeno no es tan elevada como en los reactores de lecho fijo.

1.2.3 Procesos con reactores de fase dispersa

A pesar del gran avance en el desarrollo de procesos de hidroprocesamiento, las tecnologías convencionales de lecho fijo y de lecho ebullente están limitadas por la calidad del crudo a tratar. Además de presentar problemas relacionados con la estabilidad de la operación [13, 14] por lo que, a pesar de ser muy comunes en la industria petrolera, pueden no ser las óptimas para el tratamiento de crudos pesados. Es por ello que en años recientes la hidrodesintegración e hidrotatamiento en fase dispersa han ganado gran popularidad [15]. Entre todas las tecnologías disponibles para el hidroprocesamiento de crudo pesado, los procesos de hidrodesintegración en fase dispersa pueden tratar un mayor contenido de impurezas en la alimentación [16], además puesto que los catalizadores se encuentran dispersos en el hidrocarburo se promueve que las reacciones sean más rápidas ya que las partículas de catalizador están pulverizadas y son de tamaño muy pequeño ($<50 \mu m$) por lo que toda su superficie catalítica se encuentra expuesta para las reacciones, además los coeficientes de transferencia de masa son altos, la transferencia de calor en la suspensión es elevada y las reacciones exotérmicas pueden llevarse a cabo sin la presencia de puntos calientes [17].

Las tecnologías de hidroprocesamiento en fase dispersa se remontan a la segunda guerra mundial en 1939 en Alemania, en donde se desarrolló un proceso de hidrogenación de hidrocarburos que continuó en operación hasta 1964 [4,13]. A partir de esa época, se han desarrollado diversos procesos en fase dispersa utilizando distintos tipos de catalizadores aunque no todos han sido implementados a escala industrial, por el contrario, sólo unos pocos han alcanzado la etapa de comercialización, entre ellos el proceso VEBA-combi-cracking (VCC), la tecnología M-coke de EXXON, la tecnología HDH desarrollada por la compañía venezolana INTEVEP, el proceso de CANMET, la tecnología japonesa Super Oil Cracking (SOC) desarrollada por la compañía Asahi Chemical Industries, la tecnología EST desarrollada por ENI, la cual fue la primera en implementarse en una planta industrial y la tecnología $(HC)_3$ desarrollada por Alberta Research Company, Canadá [13,18]. En la Tabla 1.3 se presentan algunas de las características de estas tecnologías, condiciones de operación, tipo de catalizador empleado y la conversión alcanzada de la fracción del residuo.

1.3 Reactores de fase dispersa para hidrodeseintegración catalítica de hidrocarburos pesados

La parte más importante en las tecnologías de hidroprocesamiento en fase dispersa es el reactor. Estos se conocen como reactores de fase dispersa o slurry-phase reactors (SPR) y en ellos la corriente de alimentación consta de una mezcla de hidrocarburo, con partículas de catalizador e hidrógeno, cuyo propósito es la inhibición de la formación de coque mediante la hidrogenación del precursor de coque y la eliminación de los heteroátomos [13]. Además, en el caso de hidrodeseintegración excesiva, el catalizador actúa como un depósito de coque, lo que reduce la coquización de la pared del reactor. Aunque el comportamiento de los SPR ha sido estudiado profundamente en diferentes aplicaciones, para el caso particular de la hidrodeseintegración e hidrotreamiento de crudos, no se reportan modelos detallados que describan una operación dinámica y continua del sistema y que permitan el análisis y diseño de nuevas tecnologías para su posible implementación a nivel comercial. Aún para las tecnologías mostradas en la Tabla 1.3, los aspectos de diseño de estos reactores son escasos ya que son propiedad de los fabricantes.

Tabla 1.3: Tecnologías de HDC en SPR

Tecnología	Condiciones de operación	Catalizador	Conversión del residuo	Producción bls/día
VCC	P = 15-27 MPa T = 440-485 °C	Barro con alto contenido de hierro, 5 % peso	>90 %	3500
M-coke	P = 10-17 MPa T = 420-450 °C	Ácido fosfomolibdico y naftenato de molibdeno	90 %	1
PDVSA HDH-Plus	P = 17-21 MPa T = 430-460 °C	Mineral con alto contenido de hierro o molibdeno	> 85 %	50,000
UOP/CANMET	P = 10-15 MPa T = 440-460 °C	Sulfato ferroso 1-5 % peso	>90 %	5000
SOC	P = 20-22 MPa T = 475-480 °C	Molibdeno y carbon negro	90 %	3500
Aurabon		Molibdeno y cobalto como naftenatos		
EST	P = 15 MPa T = 400-450 °C	Disulfuro de molibdeno	>95	23,000
(HC) ₃		Disulfuro de molibdeno	90 %	
Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals (FRIPP)	P = 10-15 MPa T = 380-460 °C	2-15 wt % Mo 0.1-2 wt % Ni 0.1-3 wt % P		

1.3.1 Configuraciones de reactores de fase dispersa para hidrodésintegración catalítica

La configuración clásica de este tipo de reactores es similar a la de un reactor tubular sin dispositivos internos. Normalmente tienen una relación longitud/diámetro de al menos 5 unidades, y pueden llegar hasta 10 en implementaciones industriales [16]. Estos reactores multifásicos constan de un catalizador de fase sólida (conocido como aditivo) con alta actividad catalítica suspendido en un líquido el cual se mueve en forma concurrente o contracorriente al flujo de gas para posteriormente separar los productos que salen del reactor antes de fraccionarse (Figura 1.2 a) [19]. En general, en el proceso se utilizan catalizadores heterogéneos, típicamente metales de transición (como Mo, W, Fe u otros elementos). Normalmente operan a condiciones elevadas de temperatura ($380\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 485\text{ }^{\circ}\text{C}$) y presión ($10\text{ MPa} \leq P \leq 27\text{ MPa}$). Aunque también existe la hidrodésintegración moderada, con intervalos menores de operación ($380\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $8\text{ MPa} \leq P \leq 10\text{ MPa}$) [20]. Una configuración alternativa muy común en la industria es la de columna de burbujeo SBCR (slurry-bubble column reactor). En este tipo de sistemas multifásicos la corriente de alimentación de gas se burbujea continuamente en la fase de suspensión (Figura 1.2 b). En el modo de operación más simple, la fase líquida es estacionaria mientras que el gas se expulsa a través del recipiente. Al igual que en el SPR, el SBCR es un recipiente vacío colocado verticalmente, dimensionado con una relación longitud/diámetro entre 5 y 10, lo cual promueve conversiones altas pero también una caída de presión significativa. Para los SBCR existen diferentes configuraciones con dispositivos internos los cuales ayudan promover la transferencia de masa sobre todo cuando la fase en suspensión permanece estancada.

En la Figura 1.2 c) se muestra la configuración de un reactor continuo de mezcla perfecta (CSTR por sus siglas en inglés) en fase dispersa. Este recipiente se puede diseñar para operar por lotes o en continuo y se usa típicamente para realizar experimentos a escala de laboratorio debido a la cantidad baja de reactivos necesaria así como por su fácil operación. Este tipo de configuración es comúnmente utilizada para el estudio de mecanismos de reacción así como para la obtención de parámetros cinéticos. En la mayoría de los estudios experimentales enfocados hacia la obtención de parámetros cinéticos es necesario utilizar algoritmos de ajuste de datos para la obtención de los parámetros óptimos que garanticen una buena representación del sistema reaccionante, como por ejemplo el conocido Levenberg-Marquardt, el cual es un método iterativo para resolver problemas no lineales de estimación por mínimos cuadrados. Para poder aplicar este algoritmo de manera adecuada sobre todo en sistemas de hidrodésintegración e hidrot ratamiento, es necesario contar con un modelo que

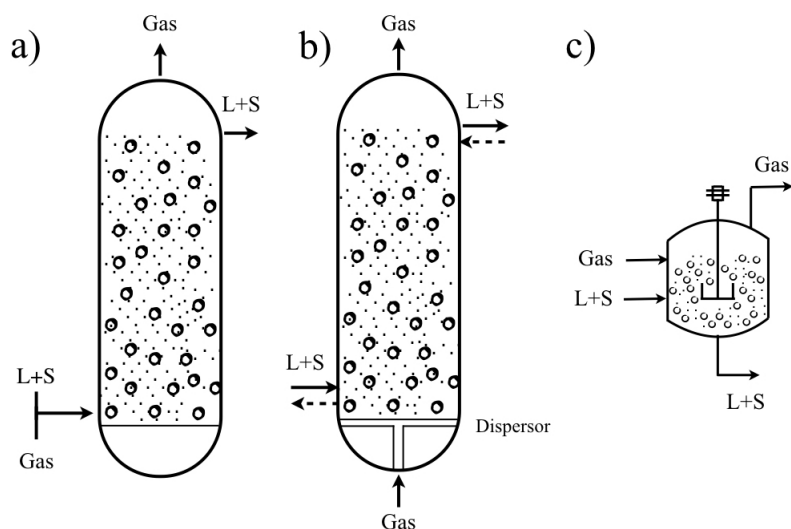


Figura 1.2: Configuración de los reactores de fase dispersa (L: Fase líquida, S: Partículas sólidas. Gas: Fase gaseosa.). a) Reactor tubular de fase dispersa. b) Columna de burbujeo de fase dispersa. c) Reactor continuo de mezcla perfecta de fase dispersa.

represente la gran variedad de reacciones químicas que se llevan a cabo y de esta manera reducir el número de parámetros por calcular. Además, como todos los algoritmos de ajuste de datos, es necesario contar con un modelo matemático que represente la operación del reactor y el cual incluya los parámetros que se desean calcular.

Debido a las condiciones de operación particulares del hidroprocesamiento de crudo pesado, la configuración típica es en la forma de SPR donde la suspensión formada por el crudo pesado y las partículas de catalizador se mezcla con el gas para formar la alimentación al reactor. Algunas de las ventajas y desventajas generales de los reactores de fase dispersa para hidrodesintegración de crudos pesado se presentan a continuación.

Como puede verse, este tipo de reactor ofrece una gran cantidad de ventajas; sin embargo, se debe prestar especial atención a problemas como el taponamiento. El taponamiento podría generarse por aglomeración de las partículas de catalizador, así como también por la sedimentación del catalizador en la parte inferior del reactor. Este problema podría evitarse si las condiciones de flujo, las líneas de proceso y el equipo aseguran que el catalizador esté completamente suspendido. Además, usar un catalizador de tamaño de partícula pequeño con densidad similar a la fase líquida causaría que las partículas sigan el movimiento del líquido evitando la sedimentación del catalizador. Otro problema que causa la obstrucción en los sistemas de hidrodesintegración es la formación de coque durante las reacciones. Si bien es indudable que el hidrógeno juega

Tabla 1.4: Ventajas y desventajas de los reactores de fase dispersa [1].

Ventajas	Desventajas
Operación prácticamente isotérmica	Separación complicada de las partículas de catalizador y del hidrocarburo.
Control sencillo de la temperatura.	Incertidumbre en el escalamiento de la operación.
Grado alto de mezclado entre las fases.	Taponamiento y deposición de las partículas de catalizador en las paredes del reactor.
Área elevada de catalizador.	Sedimentación y aglomeración de las partículas de catalizador.
Fracción elevada de líquido en el reactor.	Formación de coque.
Conversiones elevadas.	
Flexibilidad en la operación.	
Caída de presión baja.	
Costos de operación bajos.	
Adición sencilla de catalizador.	

un papel importante durante la reacción para inhibir la formación de coque durante el proceso de desintegración térmica, el catalizador también es responsable de evitar la formación de coque y prolongar el período de inducción de coque. Por lo tanto, para evitar este problema, las propiedades del catalizador son de importancia significativa.

1.3.2 Características de los catalizadores para hidrodeseintegración en fase dispersa

Los catalizadores en fase dispersa presentan distintas ventajas respecto a los catalizadores soportados utilizados comúnmente en el hidroprocesamiento de crudos; por ejemplo, los primeros son menos susceptibles a la desactivación ya que continuamente se alimenta catalizador fresco a la operación, tienen una mayor accesibilidad a sitios activos debido a encontrarse altamente dispersos, lo que facilita la transferencia de las moléculas reactantes de gran tamaño, por lo que además se minimiza la limitante en la difusión durante la reacción [16, 21, 22].

Hay dos tipos de catalizadores empleados en la hidrodeseintegración en fase dispersa; los catalizadores heterogéneos y los catalizadores homogéneamente dispersos, clasificados como catalizadores solubles en agua y como catalizadores solubles en aceite [16, 23]. En el catalizador heterogéneo, la fase catalítica activa es una partícula sólida mezclada con el hidrocarburo al inicio de la operación. Los catalizadores homogéneamente dispersos constan de un catalizador agregado a la alimentación en forma de un precursor (compuesto no catalítico soluble en agua o soluble en aceite) que se transforma en la fase activa catalítica después de un paso intermedio de activación *in situ* o durante la reacción. Los precursores catalíticos tienen la ventaja de que antes de agregarse a la mezcla de reacción, se puede formar una disolución (en agua o en aceite de acuerdo con la naturaleza soluble en agua o aceite del precursor) para posteriormente mezclarla con el hidrocarburo para formar una nueva suspensión donde el precursor se encuentra homogéneamente distribuido en la mezcla. El catalizador heterogéneo no es muy común debido a su alto costo y a la dificultad en la separación posterior al procesamiento [24]. Por otra parte, los catalizadores solubles en agua son preferidos sobre el catalizador soluble en aceite debido a su menor costo [25]. Los catalizadores homogéneos se forman por compuestos de metales de transición, típicamente molibdeno, cobalto, hierro y níquel. En particular los compuestos de molibdeno tienen preferencia debido a su alta actividad de hidrogenación [8, 14, 26–28].

Panariti y col. [29] estudiaron el efecto de las condiciones de operación en una amplia gama de cargas de catalizador (0-5000 ppm). Los autores observaron que a cualquier nivel de severidad de la reacción, la formación de coque

aumentó a concentraciones altas de catalizador. Por lo que para evitar esta situación, se recomienda utilizar una carga de catalizador baja, alrededor de 50-250 ppm. Ortiz-Moreno y col. [30] estudiaron el efecto de las cargas de catalizador entre 330 a 1000 ppm en la hidrodésintegración de crudo Maya en condiciones moderadas de temperatura y presión en un reactor por lotes. Los autores reportan que evidentemente, la distribución del producto crudo puede dirigirse cambiando la cantidad de catalizador y la temperatura de operación. Por otro lado, con la variación de las cargas del catalizador, también fue posible analizar la hidrodésintegración térmica y catalítica en las fracciones líquidas así como los diferentes productos obtenidos [30]. Se concluyó que la hidrodésintegración catalítica puede ser dividida en dos etapas generales según la conversión del residuo de vacío (R): por debajo del 50 % de conversión de R que está dominada por las reacciones catalíticas y el catalizador es capaz de inhibir la formación de coque y asfaltenos; y por encima del 50 % de conversión de R dominada por reacciones térmicas. En esta etapa, el hidrocarburo se vuelve incompatible con los asfaltenos debido a la disminución de las resinas y al aumento de las fracciones ligeras, promoviendo la agregación de los asfaltenos más desalquilados y su posterior transformación en coque. Se espera que la duración de la primera etapa esté determinada por la carga del catalizador, la temperatura de operación y la relación inicial de fracciones ligeras / fracciones pesadas en la alimentación. Estos resultados muestran que la concentración óptima del catalizador depende de diferentes factores; las condiciones de operación, recirculación y separación del catalizador, así como del balance térmico y económico del proceso.

1.4 Cinética de las reacciones

Una de las principales características de los crudos es su contenido alto de distintos tipos de hidrocarburos, por lo que resulta útil clasificar cada una de las fracciones que lo conforman de acuerdo a los siguientes grupos; parafinas (alcanos), olefinas, naftenos, (alifáticos) y aromáticos [31]. Sin embargo, aún agrupando estos hidrocarburos sería bastante complejo tratar de describir todas las reacciones que ocurren en un reactor de hidroprocesamiento para cada uno de estos componentes así como para los compuestos sulfurados, nitrogenados y metálicos que también se encuentren presentes en la mezcla del crudo. De manera general las reacciones de hidrodésintegración e hidrotratamiento se clasifican como:

- Hidroisomerización de alcanos
- Hidrodesintegración de alcanos
- Hidrodesciclicación
- Hidrogenación de aromáticos
- Remoción de heteroátomos

Debido a la complejidad en los sistemas de hidrodesintegración e hidrotatamiento, se han utilizado distintos modelos cinéticos para aproximar las reacciones químicas; modelos cinéticos con agrupamiento tradicional, modelos cinéticos con agrupamiento basado en la estructura de los compuestos y modelos cinéticos basados en mezclas continuas [8]. Aunque los modelos cinéticos basados en la estructura y de mezclas continuas han mostrado ser muy confiables para describir la distribución de las fracciones de crudo [8,32–37], son más complejos de desarrollar que las reacciones de agrupamiento tradicional, lo que los hace poco prácticos para pensar en su implementación para fines de control y optimización, debido al gran número de compuestos incluidos en el modelo cinético así como de su limitante para incluir la dinámica de los compuestos de la fase gaseosa. Los modelos de agrupamiento tradicional tienen gran popularidad en la literatura por su facilidad en la obtención de parámetros cinéticos y por su versatilidad en la implementación en el modelo del reactor.

1.4.1 Modelo cinético de hidrodesintegración

Desde el punto de vista químico, el proceso de hidrodesintegración consiste en romper las moléculas de alto peso molecular en el crudo y reorganizar los fragmentos o moléculas de bajo peso molecular para maximizar la fracción en el intervalo de los puntos de ebullición deseados [18]. Aunque existen distintos tipos de modelos cinéticos de agrupamiento [38, 39], en este trabajo se utilizará la aproximación reportada por Sánchez y col. [2], la cual se basa en un modelo de agrupamiento de acuerdo a la temperatura de ebullición de las fracciones como lo muestra la Figura 1.3. Los pseudo-componentes a considerar son Residuo de Vacío (R) (538 °C+), Gasóleo de Vacío (VG) (343 - 538°C+), Destilados Intermedios (MD) (204 - 343 °C), Nafta (N) (IBP - 204°C) y Gases ligeros (G).

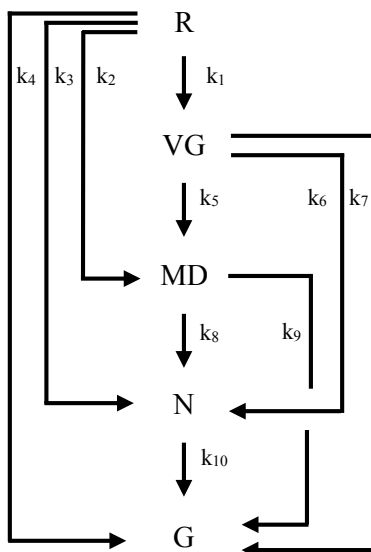


Figura 1.3: Esquema de reacciones propuesto por Sanchez y col. [2]. R: Residuo de vaío, VG: Gasóleo de vacío, MD: Destilados intermedios, N: Nafta, G: Gases.

Recientemente Martínez y Ancheyta [40] trabajaron en la obtención de los parámetros cinéticos para la hidrodesintegración catalítica en un reactor continuo de mezcla perfecta utilizando un catalizador comercial. En su modelo cinético utilizaron una función de desactivación del catalizador relacionada con la deposición de metales y la incrustación de coque. Además puesto que trabajaron con un catalizador comercial, también incluyeron en su modelo el factor de efectividad. En principio se plantea trabajar con este modelo cinético donde las ecuaciones resultantes son:

$$r_R = -\varphi\eta(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)x_R^2 \quad (1.1)$$

$$r_{VG} = \varphi\eta[k_1x_R^2 - (k_5 + k_6 + k_7)x_{VGO}] \quad (1.2)$$

$$r_{MD} = \varphi\eta[k_2x_R^2 + k_5x_{VGO} - (k_8 + k_9)x_D] \quad (1.3)$$

$$r_N = \varphi\eta[k_3x_R^2 + k_6x_{VGO} + k_8x_D - k_{10}y_N] \quad (1.4)$$

$$r_G = \varphi\eta[k_4x_R^2 + k_7x_{VGO} + k_9x_D + k_{10}y_N] \quad (1.5)$$

donde η es el factor de efectividad del catalizador, k_j los parámetros cinéticos y x_i representan las composiciones en por ciento peso de cada uno de los pseudo-componentes del crudo. Adicionalmente la función de desactivación φ tiene la forma:

$$\varphi = \frac{1}{(1 + k_D t)^m} \quad (1.6)$$

donde k_D y m son parámetros ajustables de la desactivación.

1.4.2 Modelo cinético de hidrotratamiento

Las reacciones de hidrotratamiento se agrupan principalmente en dos tipos: hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN). Para modelar estas reacciones al igual que en la hidrodesintegración, los compuestos se agrupan de manera que en lugar de considerar la cinética para cada uno de los compuestos azufrados y nitrogenados, se utiliza un modelo general que describa a todo el conjunto de estos compuestos. La reacción de hidrodesulfuración es exotérmica e irreversible a condiciones normales del proceso [41], se basa en la hidrogenólisis de los compuestos sulfurados, la cual consiste en la ruptura del enlace de carbon-azufre (C-S) y la posterior adición de hidrógeno al lugar vacío dejado por el azufre, con esto se obtienen hidrocarburos de mejor calidad, mientras que el átomo de azufre se remueve como ácido sulfhídrico (H_2S). Por otro lado, en las reacciones de hidrodesnitrogenación, las cuales también son exotérmicas e irreversibles [41], los heteroátomos de nitrógeno se encuentran presentes en forma de compuestos heterocíclicos aromáticos, por lo que la remoción de nitrógeno es más compleja que la de azufre. Además de estos compuestos heterocíclicos, también se pueden encontrar en menor cantidad compuestos nitrogenados no heterocíclicos tales como aminas alifáticas y nitrilos, aunque su desnitrogenación es mucho más rápida que la de los compuestos heterocíclicos aromáticos, por lo que los compuestos nitrogenados no heterocíclicos son de menor importancia para la reducción química de heteroátomos de nitrógeno durante el hidrotratamiento [42]. El nitrógeno removido de los compuestos nitrogenados heterocíclicos requiere la hidrogenación del anillo conteniendo átomos de nitrógeno, antes ocurre la hidrogenólisis del enlace carbón-nitrógeno (C-N), finalmente el átomo de nitrógeno se remueve como amoníaco (NH_3). En este trabajo se utilizará un esque cinético como el presentado en la Figura 1.4, donde se utilizará un modelo cinético del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson para describir la cinética de las reacciones de hidrodesulfuración, en principio reportado por Korsten y Hoffmann [43], y posteriormente adaptado por Martínez y Ancheyta [44] incluyendo reacciones de hidrodesulfuración térmica. Además para las reacciones de hidrodesnitrogenación se utilizará un modelo de ley de potencia también presentado por Martínez y Ancheyta [44] para reacciones térmicas y catalíticas.

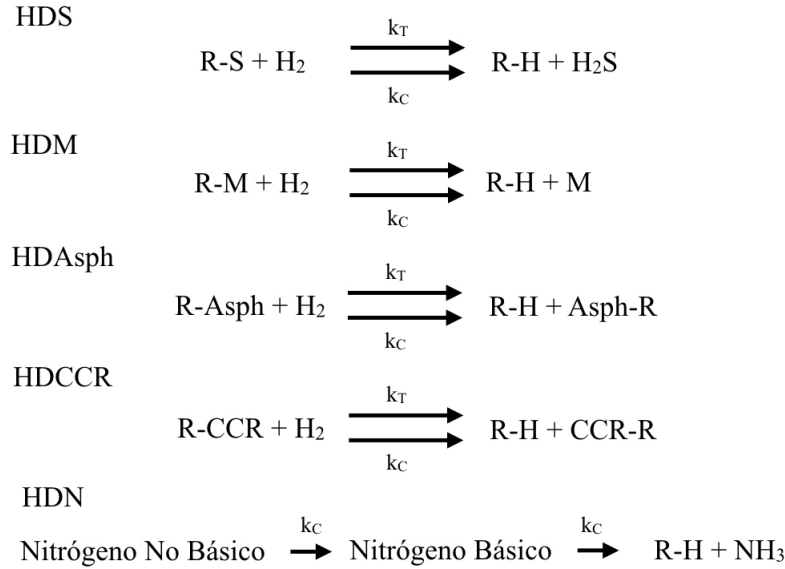


Figura 1.4: Esquema de reacciones propuestas por Martínez y Ancheyta [44].

Adicionalmente se incluyen las reacciones de remoción de asfaltenos (Asph) y del Residuo de Carbon Conradson (CCR). De manera que las expresiones matemáticas del modelo son las siguientes:

$$r_{HDS} = \varphi_S \eta_S k_{C_S} \frac{x_S^{n_{C_S}} x_{H_2}^{n_{C_{H_2}}}}{(1 + K_{H_2S} x_{H_2S})^2} + k_{T_S} x_S^{n_{T_S}} \quad (1.7)$$

$$r_{HDA sph} = \varphi_{Asph} \eta_{Asph} k_{C_{Asph}} x_{Asph}^{n_{Asph}} + k_{T_{Asph}} x_{Asph}^{n_{T_{Asph}}} \quad (1.8)$$

$$r_{HDCCR} = \varphi_{CCR} \eta_{CCR} k_{C_{CCR}} x_{CCR}^{n_{CCR}} + k_{T_{CCR}} x_{CCR}^{n_{T_{CCR}}} \quad (1.9)$$

$$r_{HDN_{NBN}} = \varphi_{NBN} \eta_{NBN} k_{C_{NBN}} x_{NBN}^{n_{NBN}} + k_{T_{NBN}} x_{NBN}^{n_{T_{NBN}}} \quad (1.10)$$

$$r_{HDN_{BN}} = \varphi_{BN} \eta_{BN} k_{C_{BN}} x_{BN}^{n_{BN}} + k_{T_{BN}} x_{BN}^{n_{T_{BN}}} \quad (1.11)$$

$$-\varphi_{NBN} \eta_{NBN} k_{C_{NBN}} x_{NBN}^{n_{NBN}} - k_{T_{NBN}} x_{NBN}^{n_{T_{NBN}}} \quad (1.12)$$

donde φ_j es la función de desactivación del catalizador en la reacción j , η el factor de efectividad, k_C y k_T los parámetros cinéticos de las reacciones catalíticas y térmicas, K_{H_2S} la constante de adsorción de H_2S y x_i representa el contenido de azufre (S), asfaltenos, carbono, nitrógeno no-básico (NBN) y nitrógeno básico (BN).

1.5 Modelos de reactores en fase dispersa

Uno de los aspectos más complejos de representar a través del modelado matemático en los reactores de fase dispersa es la hidrodinámica del sistema.

Esta se involucra directamente en los transportes convectivos y moleculares entre las fases gas-líquido-sólido, mismos que a menudo son los causantes de limitar las velocidades de reacción. Sin embargo, si se dispone de correlaciones experimentales o fenomenológicas para las variables hidrodinámicas, el análisis puede simplificarse considerablemente. De manera general en el modelado matemático de procesos catalíticos es necesario considerar varios aspectos: fenómenos difusivos y convectivos de transferencia de masa y energía entre las fases del sistema, así como con el exterior (en caso de que se tengan sistemas de intercambio de calor), turbulencia de los flujos, difusión interna en los poros y cinética de las reacciones [5]. A pesar de lo anterior, el conocimiento del comportamiento del sistema en estado estable o bien su comportamiento dinámico es esencial para determinar el diseño y escalamiento adecuados del reactor, así como para el período de prueba y puesta en marcha y para la optimización de las condiciones de operación.

1.5.1 Clasificación de los modelos de reactores en fase dispersa

Froment G. F. y col. [45] propusieron una clasificación general para los reactores adiabáticos y no adiabáticos de lecho fijo; esta clasificación va desde el modelo más simple, que considera el flujo tapón, hasta el más complicado, que involucra dispersión axial y radial, así como gradientes interfaciales e intrafaciales. En esta clasificación, el catalizador es lo suficientemente grande como para ser considerado como una fase. También tiene en cuenta la temperatura y la concentración de la fase gaseosa, líquida y sólida. Estas variables podrían ser las mismas en la superficie sólida (modelos pseudo-homogéneos) o diferentes (modelos heterogéneos) como se muestra en la Figura 1.5.

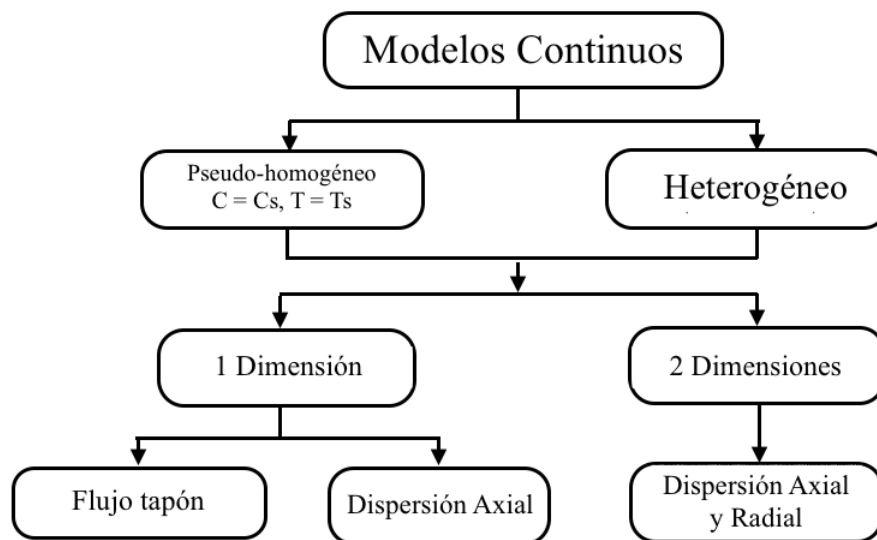


Figura 1.5: Clasificación de modelos de reactores catalíticos según Froment G. F. y col. [45]

Para los reactores de fase dispersa y en el caso particular de las columnas de burbujeo (SBCR), la clasificación más utilizada se basa en el modelo $N + 1$ propuesto por Tomiyama y col. [46,47] que considera $N + 1$ fases en el sistema; una fase corresponde a la fase de suspensión y las N fases restantes corresponden a las burbujas de gas de diferente tamaño. Si bien esta clasificación es similar a la propuesta por Froment G. F. y col. [45], ésta se basa en la hidrodinámica del sistema y no en las variables de estado temperatura y composición. La clasificación presentada en la Figura 1.6 involucra ambas aproximaciones, en la cual primero es necesario definir la velocidad superficial de la fase de gas, y ya sea que se obtenga un modelo simple con una fase o con N fases gaseosas de distinto diámetro. Una vez que se establece el flujo de la fase gaseosa, lo siguiente es determinar si la reacción se lleva a cabo en la fase líquida (pseudo-homogénea) o en la superficie del catalizador (heterogénea). Esto dependería de la estructura y el tamaño del catalizador, por ejemplo con catalizadores no porosos con un diámetro de partícula muy pequeño, la reacción tiene lugar prácticamente en la fase líquida.

Los regímenes de flujo en columnas de fase dispersa se clasifican comúnmente como de flujo homogéneo (tamaño de burbuja homogéneo), de flujo heterogéneo (distintos tamaños de burbuja) y como de flujo de transición, que sólo se presenta en columnas de diámetro muy pequeño a altos flujos de gas. El régimen de flujo homogéneo se presenta cuando la presión alta del sistema y las velocidades bajas del gas evitan la coalescencia de burbujas, además también se presenta cuando la diferencia entre las densidades de las fases sólidas

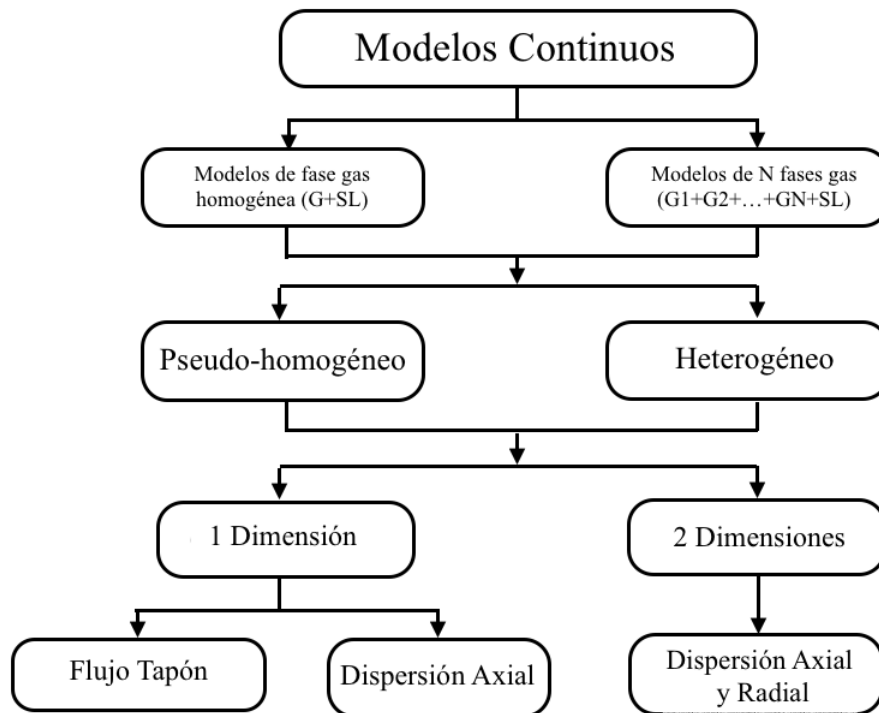


Figura 1.6: Clasificación de modelos de reactores en fase dispersa según Tomiyama y col. [46, 47]

y líquidas es pequeña o bien cuando la viscosidad del líquido es alta. Resulta evidente entonces que debido a las condiciones de alta temperatura y presión en la hidrodesintegración de crudos, a la gran cantidad de hidrógeno en el reactor y a las propiedades de aceite y catalizador, el régimen típico de flujo es el de flujo homogéneo.

1.5.2 Complejidad en los modelos de reactores en fase dispersa

No hay una regla general para seleccionar el nivel de sofisticación de un modelo de reactor. La complejidad de un modelo está estrechamente relacionada con el propósito de la investigación. En la mayoría de los casos, una estrategia típica es seleccionar el modelo más simple y agregar complejidad a medida que se reduce el error entre los datos experimentales y los calculados. Los modelos más simples se construyen bajo consideraciones ideales, sin tomar en cuenta los gradientes de concentración en todas las direcciones espaciales (mezcla perfecta) o reconociéndolos sólo en la dirección del flujo principal (flujo de tapón). También una suposición común es una concentración uniforme de los sólidos en todo el reactor. Estos modelos pueden ser utilizados tanto en SPR como en CSTR. Por otro lado, si bien el comportamiento del reactor a menudo se puede aproximar con modelos de dispersión axial (ADM), décadas de investigación aún no han logrado reproducir una correlación confiable para el coeficiente de dispersión axial. Por otro lado los llamados modelos de dinámica de fluidos computacional (CFD) resuelven la dinámica de fluidos con una solución numérica de las ecuaciones de Navier-Stokes. Estos son los modelos más sofisticados, pero también los más difíciles de resolver debido a su alta no linealidad; incluso las simulaciones transitorias de dos fases requieren un alto costo computacional [48]. La mayoría de los modelos de CFD aplicados a sistemas de fase dispersa se centran en la hidrodinámica del sistema, descuidando en algunos casos los efectos de transferencia de calor y masa, lo que claramente representa una limitación para los sistemas reactivos. Desde el punto de vista de la ingeniería de reacción, un modelo complejo para el campo de la velocidad dentro del reactor no ofrece ventajas si el perfil de concentraciones de sustancias involucradas se describe pobremente. La confiabilidad de un modelo, ya sea ideal, de dispersión o CFD, es una función del método de validación, como probarlo con datos independientes y propiedades termodinámicas en las condiciones de reacción.

1.5.3 Modelos reportados para hidrodésintegración en fase dispersa

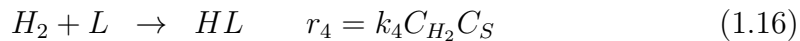
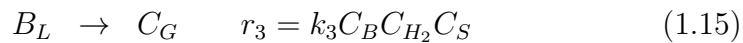
Los modelos de reactores que aborden de una forma práctica el diseño y operación de reactores de dos y tres fases y que proporcionan una comprensión básica del proceso químico a escala semi-industrial o incluso industrial se han publicado escasamente en la literatura [49] y los reactores de fase dispersa no son la excepción. Frecuentemente se encuentran modelos de CFD que se plantean con tanto detalle como sea posible para la simulación de reactores de fase dispersa para distintos sistemas reaccionantes sin importar que el modelo resultante sea considerablemente complejo y por lo tanto el esfuerzo computacional requerido para las simulaciones del proceso sea extremadamente costoso.

Por otro lado, algunos estudios han reportado que para sistemas de hidrogenación, el comportamiento dinámico del reactor se puede representar de manera adecuada mediante modelos de dispersión axial, donde la desviación del flujo tapón se describe utilizando un coeficiente de dispersión. Por ejemplo, de Toledo y col. [6] propusieron dos modelos dinámicos de dispersión axial no isotérmicos aplicados para describir el comportamiento dinámico de un reactor de hidrogenación de 2-metilfenol en presencia de un catalizador de Ni/SiO₂. Los autores concluyeron que el modelo más completo, en el cual se incluyen los efectos de transferencia de masa interna, reproduce mejor el comportamiento dinámico del reactor; sin embargo, es posible obtener buenos resultados utilizando el modelo simplificado si no hay suficiente información experimental sobre las propiedades del catalizador; de hecho, este tipo de modelo es el más utilizado para diferentes sistemas reacciones con distintos tipos de catalizador. Además ambos modelos han sido utilizados en diferentes aplicaciones de control y optimización [50–54]. Por otro lado Shahrzad y col. [55] presentaron un modelo de dispersión axial dinámico para la formación de hidratos de CO₂ en un biorreactor en suspensión. En su modelo se consideran los fenómenos de transferencia de masa entre gas-líquido, así como líquido-sólido. Chen y col. [56] propusieron un modelo de dispersión axial en estado estacionario para el proceso de síntesis directa de dimetil-éter (DME) a partir de gas de síntesis en el que se introdujeron la dispersión y la velocidad de las partículas sólidas y se ignoró la resistencia de transferencia de masa líquido-sólido. Los autores concluyeron que los diámetros de las partículas y los reactores son los dos factores principales que influyen en la uniformidad de la distribución de la concentración. En el caso de los sistemas de hidrodésintegración, algunos de los trabajos publicados recientemente se reportan a continuación.

El trabajo de Parulekar y Shah [57] reporta un modelo matemático para las tres fases del sistema. Algunas de las consideraciones que se toman en cuenta son las siguientes:

- Estado estacionario.
- Operación isotérmica.
- La fase gaseosa se comporta como gas ideal.
- Reacciones únicamente catalíticas, la parte térmica no se considera.
- Se consideran fenómenos de dispersión axial para la fase líquida no volátil.
- Flujo ideal de la fase gaseosa.
- Reactor de flujo concurrente.
- Las expresiones cinéticas globales están expresadas en términos de la concentración de hidrógeno en la fase gaseosa.

El modelo cinético que utilizaron está basado en la desintegración catalítica de tres componentes: (A_L , crudo pesado, B_L , crudo ligero y C_G , producto volátil), donde además se incluye una reacción de hidrogenación, todo representado por un enfoque de ley de potencias simple (ecuaciones 1.13-1.16). Desafortunadamente los autores no dan información sobre las propiedades del catalizador.



Con lo anterior, el modelo presentado por los autores es el siguiente:

$$\frac{\partial (u_G C_{H_2}^G)}{\partial z} = -r_4 \varepsilon_L \quad (1.17)$$

$$\frac{\partial (u_L C_A^L)}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(D_a^L \frac{\partial C_A^L}{\partial z} \right) = -(r_1 + r_2) \varepsilon_L \quad (1.18)$$

$$\frac{\partial (u_L C_B^L)}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(D_a^L \frac{\partial C_B^L}{\partial z} \right) = (r_1 - r_3) \varepsilon_L \quad (1.19)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(D_a^S \frac{\partial C_S}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} [(u_{SL} - (1 - \varepsilon_G) u_s^t) C_S] = 0 \quad (1.20)$$

La principal complicación para resolver estas ecuaciones es que todos los parámetros hidrodinámicos (ε_G , ε_L , ε_S , D_a^S , D_a^L), así como las velocidades superficiales (u_G , u_L y u_{SL}) varían axialmente. Por lo tanto, se necesitan ecuaciones auxiliares para los cambios axiales en las velocidades. De esta manera se consideró por los autores que las velocidades superficiales varían en función de la tasa de absorción reactiva en el catalizador y la tasa de desorción de los productos, por lo que se tiene:

$$C_T^G \frac{\partial u_G}{\partial z} = (r_2 + r_3 - r_4) \varepsilon_L \quad (1.21)$$

$$\rho^L \frac{\partial u_L}{\partial z} = (- (r_2 + r_3) + r_4) \varepsilon_L \quad (1.22)$$

Aunque este modelo está delimitado para tamaños de partícula entre 75 y 250 μm y cargas bajas de sólidos ($\varepsilon_S \leq 0.15$) y un modelo cinético simple, es posible observar el comportamiento en estado estacionario para las distintas variables de diseño del proceso; presión, temperatura, dimensiones del reactor, y cómo éstas proporcionan un aumento en el rendimiento de los productos. Otros resultados cuantitativos muestran el comportamiento de la concentración de sólidos a lo largo del reactor. De esta manera, se observa que para diámetros de partícula pequeños, la distribución de sólidos a lo largo del reactor permanece prácticamente constante para una velocidad de líquido dada; por el contrario, cuando aumenta el diámetro de las partículas, se observa una acumulación de partículas en la parte inferior del reactor. Aunque el perfil de concentración de sólidos podría variar en función de la velocidad del líquido y el diámetro de la columna, estas variables no tienen gran influencia en la distribución de partículas. Ciertamente éste es un modelo simple, sin embargo puede utilizarse como referencia para trabajos considerando modelos cinéticos más detallados, así como modelos de estado transitorio.

Carbonell y Guirardello [58] estudiaron un reactor isotérmico basado en las ecuaciones de conservación de continuidad y momento utilizando un enfoque Euleriano aplicado en la hidrodésintegración térmica de crudo en un reactor de fase dispersa operado en condiciones severas de temperatura (350-500°C) y presión (7-25 MPa). Los autores consideraron que las reacciones de hidrodésintegración térmica no interfieren en la hidrodinámica del sistema debido al alto grado de mezclado de la fase líquida y la alta tasa de absorción de gas. Bajo estas condiciones se asume un modelo de burbuja homogéneo. Sus simulaciones se realizaron en dos pasos, primero las variables asociadas con la hidrodinámica de los fluidos se determinaron en función de la posición radial y luego se obtuvo la conversión de hidrodésintegración de crudo por medio de una aproximación cinética basada en pseudo-componentes agrupados de acuerdo a su punto de ebullición. El modelo consta de los siguientes supuestos:

- Estado estacionario.
- Operación isotérmica.
- Flujo turbulento simétrico.
- Flujo homogéneo de burbujas.
- Modelo de turbulencia de orden cero.
- Distribución parabólica de la fracción de gas en el reactor.
- Convección dominante en la dirección axial.
- Dispersión dominante en la dirección radial.
- Reacciones irreversibles de primer orden.

De esta manera, las ecuaciones presentadas por los autores son:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(\varepsilon_{SL} r \mu_{SL} \frac{du_{SL}}{dr} \right) - \varepsilon_{SL} \frac{dP}{dz} - g\rho_{SL} + F = 0 \quad (1.23)$$

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(\varepsilon_G r \mu_G \frac{du_G}{dr} \right) - \varepsilon_G \frac{dP}{dz} - g\varepsilon_G (\rho_G - \rho_{SL}) - F = 0 \quad (1.24)$$

$$\varepsilon_L \rho_L u_L \frac{\partial C_i}{\partial z} = -\alpha_i k \rho_L C_i + \sum \beta_{m,i} k \rho_L C_i \quad (1.25)$$

A pesar de aislar el comportamiento hidrodinámico del sistema de las reacciones químicas, se obtuvieron buenos resultados de manera cualitativa al comparar los resultados de las simulaciones con información reportada en la literatura. Matos y Guirardello [59] presentaron un modelo de CFD isotérmico basado en las ecuaciones de conservación, utilizando una cinética de seis pseudo-componentes presentados por Krishna y Saxena [60] para reacciones de hidrodésintegración térmica. Los pseudo-componentes considerados son; aromáticos pesados y ligeros, naftenos y parafinas. Se supone que la hidrodésintegración es térmica, y el catalizador sólo se utiliza para evitar la formación de coque y para la eliminación de heteroátomos. Las suposiciones principales son un sistema pseudo-homogéneo (SL + G) donde la distribución de sólidos no se tiene en cuenta debido al diámetro pequeño y la baja velocidad terminal de las partículas, la fase gaseosa está compuesta principalmente por hidrógeno y el crudo está completamente saturado con hidrógeno disuelto. Debido a que el hidrógeno se encuentra en exceso dentro del reactor, la reacción es independiente del consumo de hidrógeno. Por la falta de información experimental

sobre sistemas de hidrodesintegración, este modelo fue validado comparando el comportamiento hidrodinámico con diferentes datos experimentales disponibles en la literatura, por ejemplo para el sistema aire-agua. Aunque este modelo puede describir de buena manera el comportamiento de un SPR, es bastante complicado de resolver, ya que incluye la distribución de velocidad para las fases de gas y en suspensión a lo largo del reactor. Matos y Nunhez [61] presentaron un modelo en CFD basado en las mismas consideraciones que los de Matos y Guirardello [59] utilizando el mismo modelo cinético de Krishna y Saxena [60] pero en este caso el trabajo se enfoca en cómo la entrada de la carga afecta los campos de flujo y la conversión del reactor. Aunque no al igual que en trabajos anteriores, no están respaldados por datos experimentales, sus resultados teóricos muestran que los campos dinámicos del fluido dentro del reactor de fase dispersa no afectan considerablemente la conversión del reactor. Matos y col. [62] presentaron un modelo de CFD para estimar las condiciones de operación que minimizan las concentraciones de azufre y organometálicas antes de procesar el crudo. En el modelado se considera que la diferencia de densidad entre el catalizador y la fase de suspensión es pequeña; por lo tanto, el catalizador no se sedimenta. El modelo considera que el crudo está compuesto de pseudo-componentes, y las reacciones de HDS y HDM tienen una descomposición cinética de primer orden controlada por difusión y que ocurre en los poros del catalizador. Los componentes químicos en la mezcla cruda presentan tasas de reacción muy bajas; como consecuencia, hay un consumo bajo de gas. La principal contribución en este trabajo es que el modelo incluye una expresión cinética para la desactivación del catalizador por deposición de metales en los poros. Recientemente se han publicado distintos trabajos en el área, por ejemplo, en los trabajos de simulación de Jansen y col. [15] y Browning y col. [63] se muestra el modelo para una planta piloto de hidrodesintegración operando con un reactor de mezcla perfecta, en él los autores utilizan un modelo cinético de pseudo-componentes además de incluir los fenómenos de transferencia de masa del hidrógeno y de algunos compuestos volátiles. Por otro lado, Hamedani y col. [64] presentan su trabajo de modelado y simulación para una columna de burbujeo en fase dispersa para hidrodesulfuración de fracciones ligeras utilizando un modelo de dispersión axial tanto para la fase gas como para la fase líquida y un modelo cinético de agrupamiento de componentes con contenido de azufre. Finalmente Faraji y col. [65] así como Manek y Haydary [66] presentan sus trabajos de simulación y obtención de parámetros cinéticos para hidrodesintegración catalítica, aunque en ambos casos se utilizan consideraciones de idealidad y de estado estable.

1.6 Análisis de incertidumbre

Como se mostró en secciones anteriores, en años recientes se ha tenido una investigación activa en el modelado y simulación de reactores en fase dispersa para hidrodesintegración catalítica enfocada a resolver distintas problemáticas sobre todo a escala laboratorio y en plantas piloto. En estos trabajos se tienen como objetivos principales la caracterización de la cinética así como evaluar la implementación de estas tecnologías a escala industrial. Para el caso de los estudios cinéticos, la configuración más usual es la del reactor de mezcla perfecta debido a que en este reactor se pueden obtener modelos y parámetros cinéticos minimizando los efectos de transferencia de masa externa. Además se utilizan para obtener las mejores condiciones de operación como temperatura, presión y relación hidrógeno-hidrocarburo. Aunque en esta configuración se permite tener una buena aproximación de los resultados experimentales con las simulaciones, existe incertidumbre en los resultados originados precisamente por factores asociados al diseño experimental, por lo que en algunos casos los parámetros cinéticos o energías de activación tienen incertidumbres en sus valores y los resultados de la simulación no representan de manera óptima los datos experimentales. Por otro lado en los trabajos de modelado y simulación de reactores para hidrodesintegración en fase dispersa el objetivo principal es el de evaluar el desempeño del reactor utilizando los modelos cinéticos generados previamente en los reactores de mezcla perfecta. Como ya se mencionó anteriormente, los modelos en CDF no son los óptimos para representar el procesos de HDC y HDT debido a su alto costo computacional, por lo que se prefiere utilizar modelos construidos con base a ciertas consideraciones que permitan reducir la complejidad en la obtención de la solución numérica y a su vez permitan la implementación de algoritmos de optimización y control de una manera más práctica. Sin embargo, el hecho de reducir el modelo, también aumenta la incertidumbre que se pueda tener en los resultados, ya que por un lado, se consideran fenómenos o circunstancias ideales las cuales difieren del proceso real, y por otro lado, es necesario utilizar correlaciones para calcular los parámetros del modelo, por ejemplo, para los coeficientes de dispersión axial y radial, estimar los calores de reacción, las constantes de equilibrio, los coeficientes convectivos de transferencia de calor, entre otros. Las correlaciones están formuladas para distintos tipos de sistemas reaccionantes, sin embargo para el caso del procesamiento de crudos pesados no existe información experimental que permita formular estas correlaciones, lo cual aumenta el grado de incertidumbre en las estimaciones del modelo. Una alternativa que permite atacar esta situación es a través de la teoría de control moderno, y particularmente de la implementación de algoritmos de optimización que permitan mejorar las predicciones del modelo basadas en mediciones continuas o discre-

tas del proceso [67,68]. Algunos de los algoritmos más comunes son el Filtro de Kalman (KF) para sistemas lineales y el Filtro de Kalman Extendido (EKF) para sistemas no lineales [69,70]. Los filtros de Kalman son muy populares en la teoría de sistemas ya que su implementación es sencilla y tienen un bajo costo computacional. Estos algoritmos son estimadores de estado recursivos en los cuales la idea central es la de utilizar una función de distribución de probabilidad de los errores en la estimación para determinar los parámetros de ajuste (ganancia de Kalman) y sus estimados. La confiabilidad de estos estimados depende de la linealización del proceso y de las mediciones así como de los errores [71]. Estos algoritmos han sido utilizados en distintos trabajos enfocados en procesos químicos y en algunos casos en combinación con estimación de parámetros [70,72–76]. Sin embargo no han sido implementados para sistemas de hidrodesintegración e hidrotreatmento de crudos. Únicamente se tiene la referencia reciente del trabajo de Till y col. [77] en el cual se presenta un modelo linealizado en el espacio de estados con el cual se realiza un estudio de observabilidad para HDC de gasóleo de vacío en un reactor de lecho fijo.

1.6.1 Filtro de Kalman Extendido

Dentro de las distintas variantes para el filtro de Kalman, en este trabajo se utilizará la aproximación en tiempo discreto para el proceso y tiempo discreto para las mediciones, esto es la aproximación discreta-discreta. En este caso y de manera general cualquier sistema dinámico puede ser representado de acuerdo a la siguiente formulación:

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{F}(\mathbf{x}_k, k) + \mathbf{G}\mathbf{w}_k \quad (1.26)$$

donde el vector \mathbf{x} representa a todas las variables de estado del proceso y \mathbf{z} todas las mediciones, en los instantes de tiempo $k + 1$ and k . \mathbf{w}_k es una función discreta de ruido blanco en el proceso con una matriz de covarianza \mathbf{Q} , \mathbf{v}_k es una función de ruido blanco asociada a las mediciones con matriz de covarianza \mathbf{R} . En cualquier instante de tiempo k , \mathbf{w}_k y \mathbf{v} no se encuentran correlacionadas. El algoritmo tiene como objetivo encontrar una matriz \mathbf{K} la cual minimice los errores entre las observaciones y las estimaciones del proceso dadas por las aproximaciones lineales:

$$\epsilon_{k+1} = \mathbf{A}_k \epsilon_k + \mathbf{G}\mathbf{w}_k \quad (1.27)$$

$$\xi_k = \mathbf{H}_k \epsilon_k + \mathbf{v}_k \quad (1.28)$$

donde \mathbf{A} , \mathbf{G} y \mathbf{H} representan matrices de dimensión

$$\mathbf{A}_k = \left. \frac{\partial \mathbf{F}(\mathbf{x}, k)}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\hat{\mathbf{x}}_k} \quad (1.29)$$

$$\mathbf{H}_k = \left. \frac{\partial \mathbf{h}(\mathbf{x}, k)}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\hat{\mathbf{x}}_k} \quad (1.30)$$

las desviaciones entre el proceso y las mediciones están definidas como $\epsilon = \mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}$, $\xi = \mathbf{z} - h(\hat{\mathbf{x}})$. $\hat{\mathbf{x}}$ es una trayectoria de referencia nominal obtenida a través de la solución de la ecuación 1.26 sin el ruido de proceso. \mathbf{A}_k y \mathbf{H}_k son los Jacobianos de $F(\mathbf{x}_k, k)$ y $h(\mathbf{x}_k, k)$ evaluados en cada instante de tiempo k . El EKF es un algoritmo recursivo que basado en las definiciones anteriores consta de dos etapas, en la primera, que se conoce como la etapa predictiva, el valor de \mathbf{x} así como su covarianza respecto al proceso son estimados. En la segunda etapa se actualizan estas predicciones en función de las mediciones de la planta y se predice como cambiarán las estimaciones de la matriz de covarianza y las variables del proceso. Con eso, el algoritmo se resume en las siguiente ecuaciones:

$$\hat{\mathbf{x}}_{k+1,k} = F(\hat{\mathbf{x}}_{k,k}, k) \quad (1.31)$$

$$\mathbf{P}_{k+1,k} = \mathbf{A}_k \mathbf{P}_{k,k} \mathbf{A}_k^T + \mathbf{G} \mathbf{Q} \mathbf{G}^T \quad (1.32)$$

$$\mathbf{K}_{k+1} = \mathbf{P}_{k+1,k} \mathbf{H}_{k+1}^T (\mathbf{H}_{k+1} \mathbf{P}_{k+1,k} \mathbf{H}_{k+1}^T + \mathbf{R})^{-1} \quad (1.33)$$

$$\mathbf{P}_{k+1,k+1} = (\mathbf{I} - \mathbf{K}_{k+1} \mathbf{H}_{k+1}) \mathbf{P}_{k+1,k} \quad (1.34)$$

Este conjunto de ecuaciones se puede usar indistintamente en el filtro de Kalman para sistemas lineales así como para el filtro de Kalman extendido, la única diferencia entre ambas aproximaciones es que en el segundo, las matrices \mathbf{A} y \mathbf{H} se actualizan cada instante de tiempo, lo que resulta en mejores estimaciones para el sistema no lineal pero también aumenta el tiempo de cálculo. El filtro de Kalman regular usa el mismo estado de referencia para todos los pasos de tiempo (generalmente la operación de estado estable) para evaluar las matrices Jacobianas. Esto disminuye el tiempo de cálculo, pero también limita la aplicación del filtro al punto de referencia seleccionado. Por otro lado la mayoría de los problemas en ingeniería química y particularmente en la industria petrolera, se formulan en tiempo continuo, dado por un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) con la forma general:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = f(\mathbf{x}, t) \quad (1.35)$$

$$\mathbf{z} = h(\mathbf{x}, t) \quad (1.36)$$

Por otro lado, para implementar las ecuaciones de filtro mencionadas anteriormente, es necesario transformar las ecuaciones del modelo de tiempo continuo

en un sistema de tiempo discreto. Para hacerlo, el método Runge-Kutta es una opción natural.

Capítulo 2

Modelado de reactores de fase dispersa

2.1 Definición del sistema

En este estudio se consideran distintos tipos de reactores en fase dispersa dependiendo de los objetivos particulares del trabajo. En cada uno de estos reactores se asume que se llevarán a cabo las mismas reacciones de hidrodésintegración e hidrot ratamiento de hidrocarburos pesados en presencia de partículas de catalizador. De acuerdo a los objetivos será necesario modelar tres tipos de reactores en fase dispersa. En principio se utilizará el reactor tipo CSTR como el mostrado en la Figura 2.1 (b) para estudiar el comportamiento dinámico del sistema reaccionante bajo un régimen cinético, además también se modelarán dos reactores tipo SPR como los mostrados en la Figura 2.1 (a) donde en una operación normal la fase dispersa (hidrocarburo y partículas de catalizador) y la fase gaseosa se alimentan por la parte inferior del reactor [16], un reactor será de tamaño piloto o experimental y otro de escala industrial para analizar la posible implementación de esta tecnología a nivel comercial.

2.2 Modelo generalizado

Los procesos que ocurren en la naturaleza pueden ser representados matemáticamente por las ecuaciones fundamentales de conservación de materia, energía y cantidad de movimiento. Aunque existen distintas formas de plantear estas ecuaciones, se han obtenido buenas aproximaciones para describir el comportamiento de las variables de proceso de reactores multifásicos utilizando un enfoque Euleriano. La forma fundamental de las ecuaciones de conservación para sistemas multifásicos para la fase f ha sido presentada por varios

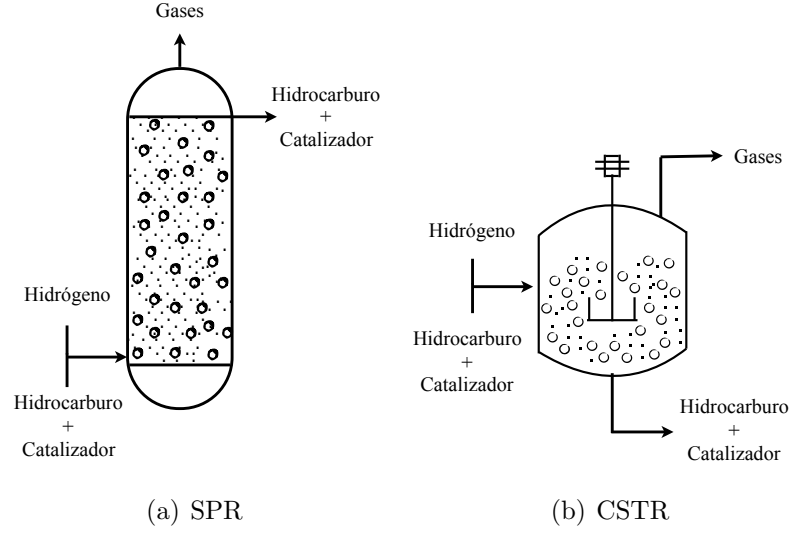


Figura 2.1: Representación esquemática de los reactores en fase dispersa.

autores [47, 48, 78, 79] y se muestra en las ecuaciones 2.1 - 2.3.

$$\frac{\partial(\varepsilon_f C_i^f)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_f C_i^f \mathbf{v}_f) - \nabla \cdot (\varepsilon_f D_f \nabla C_i^f) = \quad (2.1)$$

$$+ \sum_{f=1}^{N_f-1} N_i^{(f_1, f_{f+1})} + \sum_i^{NC} \sum_k^{NR} r_{i,k}^f$$

$$\frac{(\partial \varepsilon_f \rho_f C p_f T_f)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f C p_f T_f \mathbf{v}) - \nabla \cdot (\varepsilon_f \kappa_f \nabla T_f) = \quad (2.2)$$

$$+ \mu \Phi + q_r + \sum_{f=1}^{N_f-1} q(T_f, T_w) + \sum_{f=1}^{N_f-1} q(T_f, T_{f+1}) + \sum_{f=1}^{N_f-1} q(T_f, T_s)$$

$$\frac{(\partial \varepsilon_f \rho_f \mathbf{v}_f)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_f \rho_f \mathbf{v}_f \mathbf{v}_f) + \nabla \cdot (\varepsilon_f \boldsymbol{\tau}_f) + \varepsilon_f \nabla P = \quad (2.3)$$

$$+ \sum_{f=1}^{N_f-1} \mathbf{M}_{f_1, f_{f+1}} + \Gamma_k \mathbf{v}_I + S_f + \varepsilon_f \rho_f \mathbf{g}_f$$

El primer término del lado izquierdo de las ecuaciones representa el cambio de la variable de estado en el tiempo, seguido de los términos de transporte convectivo de materia, energía y cantidad de movimiento respectivamente así

como los términos de transporte molecular o difusivo. Del lado derecho de la igualdad se tienen los términos de generación y transferencia de las cantidades fundamentales. En la ecuación 2.1, el término $\sum_{f=1}^{Nf-1} N_i^{(f_1, f_{f+1})}$ representa la transferencia de masa del componente i entre las fases f_1 y f_{f+1} mientras que el término $\sum_i^{NC} \sum_k^{NR} r_{i,k}^f$ el consumo o generación del componente i en la reacción k en la fase f . Por otro lado en la ecuación 2.2 se tienen los términos de disipación viscosa $\mu\Phi$, generación de energía por reacción química q_r y de transferencia de energía entre los fluidos y la pared del reactor $\sum_{f=1}^{Nf-1} q(T_f, T_w)$, transferencia entre los fluidos $\sum_{f=1}^{Nf-1} q(T_f, T_{f+1})$ y transferencia con el catalizador $\sum_{f=1}^{Nf-1} q(T_f, T_S)$. Finalmente en la ecuación 2.3 se tienen los términos $\sum_{f=1}^{Nf-1} \mathbf{M}_{f_1, f_{f+1}}$, S_f y $\Gamma_k \mathbf{v}_I$ que representan la transferencia de cantidad de movimiento entre cada una de las fases, generación por fuentes externas distintas a la gravedad y el término que relaciona la transferencia de cantidad de movimiento por transferencia de masa.

Resolver el conjunto de ecuaciones 2.1-2.3 de manera numérica es sumamente complejo incluso para sistemas que involucran un sólo componente $i = 1$, lo cual evidentemente se dificulta más en sistemas multicomponente $i > 1$. Tal es el caso para los sistemas de hidrodesintegración e hidrotratamiento de crudo en los cuales si bien únicamente se cuenta con tres fases (existen algunos casos sobre todo en sistemas Fischer-Tropsch en los que la fase gaseosa se agrupa como dos pseudo-fases dependiendo del diámetro de las burbujas y del régimen de flujo, por lo cual junto con el catalizador y el líquido, se tendría un sistema de cuatro fases [46]), existen una gran cantidad de componentes. De acuerdo a lo mostrado en la Sección 1.5, existen algunos trabajos que utilizan modelos en CFD (Computational Fluid Dynamics) planteados para calcular las conversiones de sistemas de hidrodesulfuración y en algunos casos de sistemas de hidrodesintegración térmica. Sin embargo estos modelos están formulados considerando una operación estable (estado estacionario) para reducir la complejidad en los cálculos. Este tipo de modelos en los cuales se resuelven las ecuaciones de balance tal como aparecen en las ecuaciones 2.1-2.3 requieren de un alto costo computacional, es decir, se requieren varias horas incluso días para los cálculos numéricos. Lo anterior deriva en una desventaja si lo que se desea es obtener una respuesta o estimación del modelo de manera inmediata, por ejemplo para predicciones en una operación industrial o para aplicaciones en algoritmos de control y optimización eficaces [80]. Además, aunque existen softwares comerciales que permiten resolver las ecuaciones fundamentales para sistemas utilizados en la industria petroquímica de manera muy accesible, estos softwares son altamente costosos además de que son comúnmente conocidos como "software cerrado", ya que no permiten modificaciones en el código ni su aplicación en algoritmos de control u optimización.

Por todo lo anterior y debido a la complejidad en los sistemas de HDC y HDT en este trabajo se proponen algunas consideraciones generales que lleven a simplificaciones matemáticas y a evidentemente reducir la complejidad del modelo. Estas consideraciones son detalladas en las siguientes secciones para los distintos tipos de reactores.

2.3 Modelos simplificados

2.3.1 Modelo dinámico de reactores en fase dispersa en 1-D

El objetivo de esta sección es formular un modelo matemático para un reactor en fase dispersa que pueda ser aplicable a escala laboratorio, ya que estos reactores pueden ser fácilmente ajustados para operar de manera cercana a la idealidad. Algunas de las consideraciones más comunes han sido reportadas en la literatura por distintos autores [1, 6, 64, 81–84] y se muestran a continuación:

- El objetivo del trabajo es desarrollar un modelo matemático que sea práctico de resolver y que represente de manera adecuada el proceso, por lo que la variación de la velocidad del gas y del líquido no será considerada ya que las variaciones son muy pequeñas y no afectan de manera considerable la conversión del proceso [61], entonces se trabajará únicamente con las ecuaciones de balance de materia y energía asumiendo que la fracción de líquido y gas en el reactor se mantienen constantes.
- Debido que se está considerando un reactor de escala experimental o piloto, el diámetro es pequeño, lo que en conjunto con la velocidad axial constante puede ocasionar que los efectos de dispersión radial sean despreciables.
- Debido al alto grado de mezclado característico de los reactores de fase dispersa y a la alta solubilidad de los gases en el hidrocarburo, no se consideran limitaciones de transferencia de masa, por lo que el hidrocarburo líquido se encuentra saturado por cada uno de los componentes de la fase gaseosa.
- No se consideran efectos de difusión interna en la partícula de catalizador, ya que el catalizador se encuentra completamente pulverizado.
- El catalizador junto con el hidrocarburo forman una suspensión pseudo-homogénea que puede ser considerada como una fase del sistema, por lo que la distribución de las partículas de sólido es homogénea en cada

punto del reactor, además esta simplificación evita considerar fenómenos de sedimentación o aglomeración de partículas. Finalmente esta consideración permite asumir que todas las partículas de catalizador están en contacto directo con el hidrocarburo, por lo que para que se lleven a cabo las reacciones, la fase gaseosa debe llegar al sólido a través del hidrocarburo.

- Debido a las condiciones experimentales, se asume una operación isotérmica.

Con las consideraciones anteriores el modelo del reactor se vuelve:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = -u \frac{\partial x_i}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_i}{\partial Z^2} + \sum_i^{NC} \sum_k^{NR} r_{i,k} \quad (2.4)$$

Con las condiciones iniciales y de frontera:

$$t = 0, \quad 0 \leq Z \leq L, \quad x_i = x_i^{in} \quad (2.5)$$

$$0 \leq t \leq t_f, \quad Z = 0, \quad D_a \frac{\partial x_i}{\partial Z} = u (x_i - x_i^0) \quad (2.6)$$

$$0 \leq t \leq t_f, \quad Z = L, \quad \frac{\partial x_i}{\partial Z} = 0 \quad (2.7)$$

donde x_i representa la fracción masa del componente i en la mezcla (hidrocarburo + gases) de la carga y del producto, mientras x_i^0 representa la fracción masa del componente i al entrar al reactor. El subíndice i hace referencia a cada uno de los componentes de la mezcla, dependiendo del número de compuestos de interés, o bien del modelo cinético utilizado para describir las reacciones como se verá en secciones posteriores. u es la velocidad superficial de alimentación y D_a el coeficiente de dispersión axial. t es el tiempo de corrida y Z la coordenada axial, siendo L la longitud del reactor.

2.3.2 Modelo dinámico de reactores en fase dispersa en 2-D

Para describir la operación de un reactor industrial se toman en cuenta la mayoría de las consideraciones presentadas en la sección anterior, sin embargo, por tratarse en este caso de un reactor industrial, se incluyen los efectos de la variación de la temperatura así como de dispersión radial ya que al ser una unidad de gran diámetro y operada a bajas velocidades superficiales es posible que se presenten gradientes en la dirección radial. Por lo cual el modelo se vuelve:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = -u \frac{\partial x_i}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_i}{\partial Z^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 x_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x_i}{\partial r} \right) + \sum_i^{NC} \sum_k^{NR} r_{i,k} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_L}{\partial t} = & -u \frac{\partial T_L}{\partial Z} + \frac{\kappa_L}{\varepsilon_L \rho_L C_{pL}} \frac{\partial^2 T_L}{\partial Z^2} + \frac{\kappa_L}{\varepsilon_L \rho_L C_{pL}} \left(\frac{\partial^2 T_L}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_L}{\partial r} \right) \\ & + \frac{1}{\varepsilon_L V_R \rho_L C_{pL}} \sum_i^{NC} \sum_k^{NR} r_{i,k} (-\Delta H_k) - \frac{(ha)(T_L - T_G)}{\varepsilon_L V_R \rho_L C_{pL}} \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_G}{\partial t} = & -u \frac{\partial T_G}{\partial Z} + \frac{\kappa_G}{\varepsilon_G \rho_G C_{pG}} \frac{\partial^2 T_G}{\partial Z^2} + \frac{\kappa_G}{\varepsilon_G \rho_G C_{pG}} \left(\frac{\partial^2 T_G}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_G}{\partial r} \right) \\ & + \frac{(ha)(T_L - T_G)}{\varepsilon_G V_R \rho_G C_{pG}} \end{aligned} \quad (2.10)$$

con el conjunto de condiciones iniciales y de frontera:

$$t = 0, 0 \leq Z \leq L, 0 \leq r \leq R, \quad x_i = x_i^{in} \quad (2.11)$$

$$t = 0, 0 \leq Z \leq L, 0 \leq r \leq R, \quad T_L = T_L^{in} \quad (2.12)$$

$$t = 0, 0 \leq Z \leq L, 0 \leq r \leq R, \quad T_G = T_G^{in} \quad (2.13)$$

$$0 \leq t \leq t_f, Z = 0, 0 \leq r \leq R, \quad D_a \frac{\partial x_i}{\partial Z} = u(x_i - x_i^0) \quad (2.14)$$

$$0 \leq t \leq t_f, Z = 0, 0 \leq r \leq R, \quad \kappa_L \frac{\partial T_L}{\partial Z} = u(T_L - T_L^0) \quad (2.15)$$

$$0 \leq t \leq t_f, Z = 0, 0 \leq r \leq R, \quad \kappa_G \frac{\partial T_G}{\partial Z} = u(T_G - T_G^0) \quad (2.16)$$

$$0 \leq t \leq t_f, Z = L, 0 \leq r \leq R, \quad \frac{\partial x_i}{\partial Z} = 0 \quad (2.17)$$

$$0 \leq t \leq t_f, Z = L, 0 \leq r \leq R, \quad \frac{\partial T_L}{\partial Z} = 0 \quad (2.18)$$

$$0 \leq t \leq t_f, Z = L, 0 \leq r \leq R, \quad \frac{\partial T_G}{\partial Z} = 0 \quad (2.19)$$

$$0 \leq t \leq t_f, 0 \leq Z \leq L, r = 0, \quad \frac{\partial x_i}{\partial r} = 0 \quad (2.20)$$

$$0 \leq t \leq t_f, 0 \leq Z \leq L, r = 0, \quad \frac{\partial T_L}{\partial r} = 0 \quad (2.21)$$

$$0 \leq t \leq t_f, 0 \leq Z \leq L, r = 0, \quad \frac{\partial T_G}{\partial r} = 0 \quad (2.22)$$

$$0 \leq t \leq t_f, 0 \leq Z \leq L, r = R, \quad \frac{\partial x_i}{\partial r} = 0 \quad (2.23)$$

$$0 \leq t \leq t_f, 0 \leq Z \leq L, r = R, \quad \frac{\partial T_L}{\partial r} = 0 \quad (2.24)$$

$$0 \leq t \leq t_f, 0 \leq Z \leq L, r = R, \quad \frac{\partial T_G}{\partial r} = 0 \quad (2.25)$$

donde T_L y T_G representan las temperaturas de la fase líquida y la fase gaseosa, κ_f , ε_f , ρ_f , Cp_f son la conductividad térmica, la fracción volumen, la densidad y la capacidad calorífica de la fase f , D_r el coeficiente de dispersión radial y ha el coeficiente convectivo de transferencia de calor.

2.3.3 Modelo dinámico de reactores de mezcla perfecta en fase dispersa

Como ya se mencionó en secciones anteriores, uno de los objetivos del trabajo es estudiar la cinética de las reacciones de HDC y HDT por lo que es necesario obtener un modelo para el reactor tipo CSTR. Las consideraciones

generales presentadas en la Sección 2.3.1 serán aplicadas, además de la conocida condición de mezclado perfecto, por lo que el modelo en este caso se reduce a:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \dot{m}_T (x_i^{in} - x_i) + \sum_i^{NC} \sum_k^{NR} r_{i,k} \quad (2.26)$$

donde el primer término del lado izquierdo representa el estado dinámico del sistema, es decir el cambio en el tiempo de la fracción de cada componente i en la mezcla, el primer término del lado derecho representa los gradientes por flujo convectivo y el segundo término a la expresión para la rapidez de reacción. Además con las condiciones iniciales tienen la forma:

$$x_i(0) = x_i^{in} \quad (2.27)$$

2.4 Parámetros y propiedades

Todos los modelos que describen procesos físicos y químicos, independientemente de su complejidad, requieren del conocimiento de propiedades y parámetros que caractericen el sistema de estudio. Sin embargo, para sistemas de hidrodesintegración de crudos la obtención experimental de parámetros, principalmente hidrodinámicos, es poco práctica y costosa debido a la complejidad de la mezcla de hidrocarburos y a las condiciones en las que se operan estos sistemas.

Existen distintos métodos experimentales que permiten obtener de manera aproximada correlaciones para calcular estos parámetros. Dentro de este marco experimental es común utilizar trazadores junto con experimentos en frío, los cuales consisten en utilizar fluidos a temperatura ambiente con características similares a los fluidos originales a la temperatura y presión de operación. Estos procedimientos se han aplicado eficazmente en sistemas de reacción Fischer-Tropsch por lo cual existen en la literatura algunas correlaciones obtenidas principalmente para estos sistemas, los cuales operan a temperaturas que oscilan entre los 250 °C y presiones de 5 MPa. Por otro lado, la falta de correlaciones es evidente cuando se trata de sistemas de hidrodesintegración de crudos, los cuales operan a temperaturas por arriba de los 350 °C y presiones entre 5 y 14 MPa. Debido a la dificultad de obtener información experimental en este tipo de sistemas, una solución momentánea es seleccionar las correlaciones que se han formulado para fluidos similares en condiciones similares a las del sistema estudiado. Tal será el caso para los coeficientes de dispersión axial y radial, difusividad molecular, calor de reacción, así como para la densidad y viscosidad del hidrocarburo a las condiciones de operación. Además, también

se optará por implementar una ecuación de estado (EoS) o en su defecto, correlaciones para tener en cuenta las concentraciones de equilibrio de todos los componentes volátiles involucrados en las reacciones.

A continuación se presentan las correlaciones utilizadas para estimar algunas de las propiedades y parámetros del modelo. Las ecuaciones 2.28-2.30 muestran las correlaciones para el cálculo de la densidad a las condiciones de operación las cuales fueron obtenidas por Hofmann [43] y han sido aplicadas en numerosos trabajos.

$$\rho_L(T, P) = \rho_{L,0} + \Delta\rho_P - \Delta\rho_T \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} \Delta\rho_P = & (0.167 + 16.181 \times 10^{-0.0425})\left(\frac{P}{1000}\right) \\ & - 0.01(0.299 + 263 \times 10^{-0.0603\rho_{L,0}})\left(\frac{P}{1000}\right)^2 \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} \Delta\rho_T = & (0.0133 + 152.4(\rho_{L,0} + \Delta\rho_P)^{-2.45})(T - 520) \\ & - (8.1 \times 10^{-6} - 0.0622 \times 10^{-0.764(\rho_{L,0} + \Delta\rho_P)})(T - 520)^2 \end{aligned} \quad (2.30)$$

$\rho_L(T, p)$ representa la densidad del líquido en función de la temperatura y presión, $\rho_{L,0}$ es la densidad del líquido a condiciones estándar (15 °C y 101.3 kPa) en lb/ft^3 , P es la presión en psia y T la temperatura en R. Por otro lado, la viscosidad del líquido a la temperatura de operación se estimó con la ecuación 2.31, también propuesta por Hofmann [43]. En donde únicamente se consideran efectos de la temperatura (también en grados Rankine) en la viscosidad como función de la gravedad API del fluido a condiciones estándar.

$$\mu_L(T) = 3.141 \times 10^{10}(T - 460)^{-3.444}(\log_{10}(API))^a \quad (2.31)$$

$$a = 10.313(\log_{10}(T - 460)) - 36.447 \quad (2.32)$$

Finalmente las capacidades caloríficas se calcularon a través de las ecuaciones 2.33-2.34

$$Cp_L = (0.35 + 0.55K)(0.6811 - 0.308S + (0.000815 + 0.000306)T) \quad (2.33)$$

$$K = \frac{T_{MeABP}^{1/3}}{SG} \quad (2.34)$$

donde K es el factor de caracterización de Watson y T_{MeABP} es la temperatura de ebullición promedio del hidrocarburo. Por otro lado, para mejorar la robustez del modelo del reactor, se incluye una ecuación de estado para el cálculo

de los coeficientes de Henry. La ecuación de Peng-Robinson ha mostrado ser una de las más confiables para describir el comportamiento de sistemas de hidrotatamiento e hidrodeseintegración [85], la cual se muestra en la ecuación 2.35

$$P = \frac{RT}{\nu - b} - \frac{a}{(\nu + \delta_1 b)(\nu + \delta_2 b)} \quad (2.35)$$

T es la temperatura (K), P la presión (Pa), R la constante universal de los gases (J/mol K), ν es el volumen molar (m³/mol) y tanto δ_1 como δ_2 son constantes universales características de la ecuación de Peng-Robinson. a y b son parámetros que dependen de la temperatura y a su vez son característicos de cada sustancia. En el caso de sustancias puras, estos coeficientes se calculan de acuerdo a las ecuaciones 2.36-2.37

$$a = a_{ii} = 0.457236 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha_i(T) \quad (2.36)$$

$$b = b_i = 0.077796 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2.37)$$

con los parámetros

$$\alpha_i(T) = \left(1 + m_i \left(1 - \left(\frac{T}{T_{c,i}} \right)^{1/2} \right) \right)^2 \quad (2.38)$$

$$m_i = M_0 + M_1 \omega_i + M_2 \omega_i^2 \quad (2.39)$$

donde $T_{c,i}$, $P_{c,i}$ y ω_i son la temperatura y presión críticas y el factor acéntrico del compuesto i . Para adaptar este procedimiento de cálculo al sistema de hidrodeseintegración es necesario utilizar reglas de mezclado que tomen en cuenta las interacciones de cada uno de los componentes de la mezcla reaccionante, por lo que las ecuaciones 2.36 y 2.37 se vuelven:

$$a = a_m = \sum_{i=1}^{NCL} \sum_{k=1}^{NCL} x_i x_k a_{ik} \quad (2.40)$$

$$b = b_m = \sum_{i=1}^{NCL} x_i b_i \quad (2.41)$$

con

$$a_{ik} = a_{ki} = (a_{ii}a_{kk})^{1/2} (1 - k_{ik}) \quad (2.42)$$

$$b = b_m = \sum_{i=1}^{NCL} x_i b_i \quad (2.43)$$

donde k_{ik} es el coeficiente de interacción binaria, cuyos valores pueden ser tomados de la literatura o de software especializado. Finalmente pueden obtenerse los valores del factor de compresibilidad resolviendo la ecuación 2.44

$$(Z^L)^3 - (1 - B)(Z^L)^2 + (A - 2B - 3B^2)(Z^L) = (AB - B^2 - B^3) \quad (2.44)$$

y posteriormente calcular la fugacidad y sus respectivas constantes de Henry de acuerdo a las ecuaciones 2.45-2.47

$$\ln \phi_i^L = \frac{b_i}{b}(Z^L - B) - \ln(Z^L - B) - \frac{A}{B(\delta_2 - \delta_1)} \left(\frac{2 \sum_{k=1}^{NCL} x_k a_{ik}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z^L + \delta_2 B}{Z^L + \delta_1 B} \right) \quad (2.45)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (2.46)$$

$$B = \frac{bP}{(RT)} \quad (2.47)$$

Este procedimiento de cálculo se encuentra detallado en el trabajo de Lee y Kesler [86] y Mederos y col. [85]. Por último la temperatura y presión críticas, T_c y P_c , así como el factor acéntrico ω_i y el peso molecular MW_i pueden ser estimadas de acuerdo a las correlaciones presentadas en el trabajo de Lee y Kesler [86,87] que están en función de propiedades fácilmente calculables para las fracciones de crudo como son su punto normal de ebullición (T_b) y gravedad específica (SG), en un intervalo de temperatura de -138 °C hasta 648 °C, y para fracciones de crudo con gravedades API de 0-80^o.

$$T_c = 341.7 + 811SG + (0.4244 + 0.1174SG) T_b + (0.4669 - 3.2623) \frac{10^5}{T_b} \quad (2.48)$$

$$\begin{aligned} \ln P_c = & 8.3634 - \frac{0.0566}{SG} - \left(0.2444 + \frac{0.2898}{SG} + \frac{0.11857}{SG^2} \right) 10^{-3} T_b \\ & + \left(1.4685 + \frac{3.648}{SG} + \frac{0.47227}{SG^2} \right) 10^{-7} T_b^2 \\ & - \left(0.42019 + \frac{1.6977}{SG^2} \right) 10^{-10} T_b^3 \end{aligned} \quad (2.49)$$

$$\omega_i = -7.904 + 0.1352K - 0.007465K^2 + 8.359T_{br} + \frac{(1.408 - 0.01063K)}{T_{br}} \quad (2.50)$$

2.5 Método de solución

Los modelos dinámicos presentados en las secciones anteriores tanto para el CSTR como el SPR, están representados por un conjunto de ecuaciones diferenciales no lineales. En el caso particular del SPR de escala piloto e industrial se obtiene un modelo en ecuaciones diferenciales parciales, ya que tanto la composición como la temperatura, las cuales son las variables del proceso, cambian con la posición axial y radial así como en el transcurso del tiempo. Para obtener la simulación del proceso es necesario resolver estas ecuaciones por medio de un método numérico. Uno de los métodos más utilizados es el Runge-Kutta. Sin embargo este método sólo puede ser aplicado a sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias, por lo que es necesario realizar una reducción o discretización del problema en las direcciones axial y radial. Para simular el comportamiento del SPR escala piloto se utilizará el método de colocación ortogonal, el cual se basa en el concepto de interpolación de puntos espaciados de manera desigual. Los métodos de colocación tienen una perspectiva distinta de los métodos de diferencias finitas, pertenecen al grupo de los llamados métodos espectrales y son ampliamente usados en Ingeniería Química. Una de las ventajas de este método es que no depende de la geometría del sistema, y no necesita espaciamiento equidistante, a diferencia de los métodos de diferencias finitas. La colocación ortogonal consiste en elegir una función polinomial ortogonal (típicamente polinomios de Legendre) para aproximar la solución de una ecuación diferencial en un intervalo dado. Por ejemplo, para el sistema con la forma general:

$$\frac{\partial \mathbf{x}(z, t)}{\partial t} = \mathbf{F} \left(\mathbf{x}, z, t, \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial z}, \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial z^2} \right) \quad (2.51)$$

Se propone una solución del tipo:

$$\mathbf{x}(z, t) = \mathbf{P}_0(z)\psi(t) \quad (2.52)$$

donde las derivadas deben ser:

$$\mathbf{P}_0(z) = \begin{pmatrix} 1 & x & \dots & x^N \end{pmatrix} \quad (2.53)$$

$$\psi(t) = \begin{pmatrix} \psi_0(t) & \psi_1(t) & \dots & \psi_N(t) \end{pmatrix} \quad (2.54)$$

$$\frac{\partial \mathbf{x}(z, t)}{\partial z} = \mathbf{P}_1(z)\psi(t) = \mathbf{P}_1(z)\mathbf{P}_0(z)^{-1}\mathbf{x}(z, t) \quad (2.55)$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}(z, t)}{\partial z^2} = \mathbf{P}_2(z)\psi(t) = \mathbf{P}_2(z)\mathbf{P}_0(z)^{-1}\mathbf{x}(z, t) \quad (2.56)$$

La dimensión del sistema matricial resultante de ecuaciones diferenciales ordinarias depende del número de variables de estado del sistema y del grado del polinomio que se elija (N). En este trabajo se utilizará un polinomio de quinto orden y se consideran 15 variables de estado que representan a los compuestos de las reacciones de hidrodésintegración e hidrotatamiento así como las temperaturas de la fase líquida y fase gaseosa. Para discretizar un modelo por medio de colocación ortogonal, primero es necesario adimensionalizar el modelo en las coordenadas axiales, considerando que se trabaja con la ecuación 2.4 para una variable de estado y con un polinomio de orden 5, la discretización sigue la metodología mostrada a continuación:

El modelo presentado en la ecuación 2.4 tiene la forma:

$$\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} = -u \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial Z^2} + \sum_i^{NC} \sum_k^{NR} r_{i,k} \quad (2.57)$$

Y posteriormente se adimensionaliza, de tal manera que se vuelve:

$$\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \tau} = -\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial z} + \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial z^2} + \frac{L}{u} \sum_i^{NC} \sum_k^{NR} r_{i,k} \quad (2.58)$$

donde Pe es el número de Peclet definido como $\frac{Lu}{D_a}$ y z es la coordenada axial adimensional $0 \leq z \leq 1$ y τ la coordenada temporal $0 \leq \tau \leq t_f$.

Posteriormente, es necesario calcular los coeficientes del polinomio de Legendre que se utilizará para aproximar las soluciones, en este caso dado que se desea conocer la solución en 5 puntos internos (N=5), el orden del polinomio a utilizar será de cuarto orden (n=4) y tiene la forma:

$$P(z) = 4.375z^4 - 3.75z^2 + 0.375 \quad (2.59)$$

Al calcular las raíces de dicho polinomio, se obtienen los puntos de colocación dados por:

$$\mathbf{z}_L = (-1 \quad -0.8611 \quad -0.34 \quad 0.34 \quad 0.8611 \quad 1) \quad (2.60)$$

que equivalen a las coordenadas axiales:

$$\mathbf{z} = (0 \quad 0.0694 \quad 0.3300 \quad 0.6700 \quad 0.9306 \quad 1) \quad (2.61)$$

por lo que

$$\mathbf{P}_0(z) = z^m \quad (2.62)$$

$$\mathbf{P}_1(z) = m \times z^{m-1} \quad (2.63)$$

$$\mathbf{P}_2(z) = m \times (m - 1)z^{m-2} \quad (2.64)$$

$$(2.65)$$

donde $m = 1, 2, \dots, n, N$, de manera que

$$\mathbf{P}_0(z) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0.0694 & 0.0048 & 0.0003 & 0.0 & 0.0 \\ 1 & 0.3300 & 0.1089 & 0.0359 & 0.0119 & 0.0039 \\ 1 & 0.6700 & 0.4489 & 0.3008 & 0.2015 & 0.1350 \\ 1 & 0.9306 & 0.8660 & 0.8058 & 0.7499 & 0.6978 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.66)$$

$$\mathbf{P}_1(z) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0.1389 & 0.0145 & 0.0013 & 0.0001 \\ 0 & 1 & 0.6600 & 0.3267 & 0.1438 & 0.0593 \\ 0 & 1 & 1.3400 & 1.3467 & 1.2030 & 1.0075 \\ 0 & 1 & 1.8611 & 2.5979 & 3.2233 & 3.7494 \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \end{pmatrix} \quad (2.67)$$

$$\mathbf{P}_2(z) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0.4166 & 0.0578 & 0.0067 \\ 0 & 0 & 2 & 1.9801 & 1.3069 & 0.7188 \\ 0 & 0 & 2 & 4.0199 & 5.3866 & 6.0150 \\ 0 & 0 & 2 & 5.5834 & 10.3915 & 16.1166 \\ 0 & 0 & 2 & 6 & 12 & 20 \end{pmatrix} \quad (2.68)$$

Por lo que el sistema discretizado queda:

$$\frac{d\mathbf{x}}{d\tau} = -(\mathbf{P}_1(z)\mathbf{P}_0(z)^{-1})\mathbf{x} + \frac{1}{Pe}(\mathbf{P}_2(z)\mathbf{P}_0(z)^{-1})\mathbf{x} + \frac{L}{u} \sum_i^{NC} \sum_k^{NR} r_{i,k} \quad (2.69)$$

que es un sistema matricial de ecuaciones diferenciales ordinarias y puede resolverse con el método de Runge-Kutta. Por otro lado, dada la complejidad del reactor industrial, en el cual se consideran gradientes axiales y radiales, para la discretización se optará por el método de diferencias finitas para el cual se considerarán 20 nodos en la posición axial (n) y 5 en la radial (m). Con esta aproximación las derivadas parciales se expresan como:

$$\frac{\partial \mathbf{x}(z, r, t)}{\partial z} = \frac{\mathbf{x}_{n+1,m} - \mathbf{x}_{n-1,m}}{2\Delta z} \quad (2.70)$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}(z, r, t)}{\partial z^2} = \frac{\mathbf{x}_{n+1,m} - 2\mathbf{x}_{n,m} + \mathbf{x}_{n-1,m}}{\Delta z^2} \quad (2.71)$$

$$\frac{\partial \mathbf{x}(z, r, t)}{\partial r} = \frac{\mathbf{x}_{n,m+1} - \mathbf{x}_{n,m-1}}{2\Delta r} \quad (2.72)$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}(z, r, t)}{\partial r^2} = \frac{\mathbf{x}_{n,m+1} - 2\mathbf{x}_{n,m} + \mathbf{x}_{n,m-1}}{\Delta r^2} \quad (2.73)$$

Después de la discretización de las coordenadas espaciales, ya sea por colocación ortogonal o por diferencias finitas, el sistema se resuelve numéricamente como un problema de valor inicial con el método de Runge-Kutta de cuarto orden, donde para el caso del SPR piloto, se genera la forma matricial:

$$\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} = \mathbf{A}_z \mathbf{x} + \mathbf{g}(\mathbf{x}) + \mathbf{B} \quad (2.74)$$

y para el SPR industrial:

$$\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} = (\mathbf{A}_z + \mathbf{A}_r) \mathbf{x} + \mathbf{g}(\mathbf{x}) + \mathbf{B} \quad (2.75)$$

donde \mathbf{A}_z y \mathbf{A}_r son matrices constantes asociadas con el transporte convectivo y molecular, \mathbf{B} es una matriz constante resultante de evaluar las condiciones frontera y $g(\mathbf{x})$ representa los términos no lineales asociados con la parte cinética.

De manera general cualquier sistema dinámico puede ser representado de acuerdo a la siguiente formulación:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t) \quad (2.76)$$

donde el vector \mathbf{x} representa a todas las variables de estado del proceso. Entonces, de acuerdo al método de Runge-Kutta de cuarto orden, la solución del sistema 2.76 en el instante de tiempo $k + 1$ puede obtenerse mediante las aproximaciones sucesivas:

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \frac{1}{6}(\mu_1 + 2\mu_2 + 2\mu_3 + \mu_4) \quad (2.77)$$

donde los coeficientes del método están dados por diferentes evaluaciones de la función $f(\mathbf{x}, t)$ en diferentes incrementos de tiempo Δt tales que

$$\mu_1 = \Delta t f(x_k) \quad (2.78)$$

$$\mu_2 = \Delta t f(x_k + \mu_1/2) \quad (2.79)$$

$$\mu_3 = \Delta t f(x_k + \mu_2/2) \quad (2.80)$$

$$\mu_4 = \Delta t f(x_k + \mu_3) \quad (2.81)$$

Capítulo 3

Simulaciones numéricas

En esta sección se presentan los resultados de las simulaciones para los distintos reactores utilizados dependiendo de los objetivos particulares del trabajo. Primero se presenta el modelo de un reactor de mezcla perfecta, CSTR por sus siglas en inglés, el cual incluye expresiones matemáticas para la cinética de las reacciones de hidrogenación e hidrotreatmento catalítico. Posteriormente, se analiza el caso de un reactor tubular en fase dispersa para el mismo sistema reaccionante donde se presenta el modelo del reactor y se analiza el comportamiento dinámico a través de simulaciones numéricas. Debido a que bajo ciertas condiciones experimentales se ha determinado que el CSTR y el SPR se pueden comportar de manera similar, se utilizan datos experimentales obtenidos en un CSTR y los resultados se compararon con el comportamiento dinámico del SPR. Adicionalmente se presenta el modelo dinámico de un reactor en fase dispersa de escala industrial el cual dista de la idealidad, así como las simulaciones numéricas que permiten analizar el comportamiento de esta tecnología a nivel comercial. Por último se presenta un análisis de sensibilidad paramétrica que permitirá explorar la incertidumbre del modelo así como posibles aplicaciones para el control del proceso.

3.1 Reactores experimentales

Con el objetivo de comparar el comportamiento dinámico del CSTR y del SPR de escala laboratorio, en las simulaciones numéricas se utilizan las mismas condiciones de operación: una relación H_2/HC de $891 m^3/m^3$, 0.100 Lt de catalizador en el reactor, presión de 9.8 MPa y una operación isotérmica a distintas temperaturas, 380, 400, 420 °C. Las dimensiones del SPR son de 38 cm de longitud por 7.7 cm de diámetro, mientras que la capacidad del CSTR es de 1.7 Lt. Además, la carga y el hidrógeno son mezclados justo antes de entrar al reactor.

3.1.1 Características del catalizador

Martínez y Ancheyta [40, 44] desarrollaron un estudio experimental en un CSTR con el objetivo de obtener los parámetros cinéticos intrínsecos para las reacciones de HDC y HDT incluyendo términos asociados a la desactivación del catalizador debido a la deposición de coque y metales así como el factor de efectividad asociado a la conversión en los poros y en la superficie del catalizador. En su estudio se utilizó un catalizador comercial de NiMo soportado en alumina (Al_2O_3) cuyas características se reportan en la Tabla 3.1 y un modelo cinético de 5 pseudocomponentes como el mostrado en la Figura 1.3 para las reacciones de hidrodesintegración y un modelo como el mostrado en la Figura 1.4 para las reacciones de hidrotratamiento. Los cuales serán utilizados en este trabajo.

Tabla 3.1: Características del catalizador.

Tamaño nominal	1/18"
NiNO/Ni (base seca, % peso)	0.73/0.58
MOO ₃ /Mo (base seca, % peso)	3.27/2.18
Densidad promedio del bulto (g/ml)	0.45
Densidad compacta del bulto (g/ml)	0.55
Superficie específica (m ² /g)	197.2
Volumen de poro (ml/g)	0.85
Diámetro promedio de poro (Å) (172.6)	30.6

3.1.2 Reactor continuo de mezcla perfecta

3.1.2.1 Modelo desarrollado

A partir de las ecuaciones 2.26 - 2.27 y de las expresiones cinéticas 1.1-1.12 se obtiene el modelo matemático compuesto por las ecuaciones 3.1 - 3.13 el cual se utiliza en las simulaciones numéricas. El modelo está presentado de acuerdo al tipo de reacciones a considerar; por un lado se tienen las reacciones de hidrodesintegración con un modelo cinético de pseudocomponentes basado en intervalos de ebullición, y por otro lado las reacciones de hidrotratamiento, también agrupadas por pseudocomponentes pero basados en tipo de componentes. Finalmente las ecuaciones 3.11 - 3.12 presentan las fracciones masa del hidrógeno y ácido sulfhídrico en el reactor.

Modelo para reacciones de hidrogenación:

$$\frac{dx_R}{dt} = \frac{\dot{m}}{m_T} (x_R^{in} - x_R) - \frac{W_P}{m_T} \varphi_{HDC} (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) x_R^2 \quad (3.1)$$

$$\frac{dx_{VG}}{dt} = \frac{\dot{m}}{m_T} (x_{VG}^{in} - x_{VG}) + \frac{W_P}{m_T} \varphi_{HDC} (k_1 x_R^2 - (k_5 + k_6 + k_7) x_{VG}) \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dx_{MD}}{dt} = \frac{\dot{m}}{m_T} (x_{MD}^{in} - x_{MD}) + \frac{W_P}{m_T} \varphi_{HDC} (k_2 x_R^2 + k_5 x_{VG} \\ - (k_8 + k_9) x_{MD}) \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\frac{dx_N}{dt} = \frac{\dot{m}}{m_T} (x_N^{in} - x_N) + \frac{W_P}{m_T} \varphi_{HDC} (k_3 x_R^2 + k_6 x_{VG} + k_8 x_{MD} - k_{10} x_N) \quad (3.4)$$

$$\frac{dx_G}{dt} = \frac{\dot{m}}{m_T} (x_G^{in} - x_G) + \frac{W_P}{m_T} \varphi_{HDC} (k_4 x_R^2 + k_7 x_{VG} + k_9 x_{MD} + k_{10} x_N) \quad (3.5)$$

Modelo para reacciones de hidrotreamiento:

$$\frac{dx_S}{dt} = \frac{\dot{m}}{m_T} (x_S^{in} - x_S) - \frac{W_P}{m_T} \left(\varphi_S k_S \frac{x_S^{n_S} x_{H_2}^{n_{H_2}}}{(1 + K_{H_2 S} x_{H_2 S})^2} \right) - k_{T_S} x_S^{n_{T_S}} \quad (3.6)$$

$$\frac{dx_{Asph}}{dt} = \frac{\dot{m}}{m_T} (x_{Asph}^{in} - x_{Asph}) - \frac{W_P}{m_T} \varphi_{Asph} k_{Asph} x_{Asph}^{n_{Asph}} - k_{T_{Asph}} x_{Asph}^{n_{T_{Asph}}} \quad (3.7)$$

$$\frac{dx_{CCR}}{dt} = \frac{\dot{m}}{m_T} (x_{CCR}^{in} - x_{CCR}) - \frac{W_P}{m_T} \varphi_{CCR} k_{CCR} x_{CCR}^{n_{CCR}} - k_{T_{CCR}} x_{CCR}^{n_{T_{CCR}}} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{dx_{BN}}{dt} = \frac{\dot{m}}{m_T} (x_{BN}^{in} - x_{BN}) - \frac{W_P}{m_T} (\varphi_{BN} k_{BN} x_{BN}^{n_{BN}} - \varphi_{NBN} k_{NBN} x_{NBN}^{n_{NBN}}) \\ - (k_{T_{BN}} x_{BN}^{n_{T_{BN}}} - k_{T_{NBN}} x_{NBN}^{n_{T_{NBN}}}) \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{dx_{NBN}}{dt} = \frac{\dot{m}}{m_T} (x_{NBN}^{in} - x_{NBN}) - \frac{W_P}{m_T} (\varphi_{NBN} k_{NBN} x_{NBN}^{n_{NBN}}) \\ - k_{T_{NBN}} x_{NBN}^{n_{T_{NBN}}} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Modelo para formación y consumo de compuestos gaseosos:

$$\frac{dx_{H_2}}{dt} = \frac{\dot{m}}{m_T} (x_{H_2}^{in} - x_{H_2}) + \frac{W_P}{m_T} r_{H_2} \quad (3.11)$$

$$\frac{dx_{H_2S}}{dt} = \frac{\dot{m}}{m_T} (x_{H_2S}^{in} - x_{H_2S}) + \frac{W_P}{m_T} \left(\varphi_S k_S \frac{x_S^{n_S} x_{H_2}^{n_{H_2}}}{(1 + K_{H_2S} x_{H_2S})^2} \right) + k_{T_S} x_S^{n_{T_S}} \quad (3.12)$$

donde

$$r_{H_2} = \sum_i^{NR} r_{H_2,i} \quad (3.13)$$

3.1.3 Reactor de fase dispersa escala laboratorio

3.1.3.1 Modelo desarrollado

En este caso se consideran las ecuaciones 2.4 - 2.7 como punto de partida en la formulación del modelo del reactor junto con las expresiones cinéticas 1.1-1.12, de manera que las expresiones finales del modelo del reactor de fase dispersa experimental se muestran en las ecuaciones 3.14 - 3.25.

Modelo para reacciones de hidrodeseintegración:

$$\frac{\partial x_R}{\partial t} = -u \frac{\partial x_R}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_R}{\partial Z^2} - \frac{W_P}{m_T} \varphi_{HDC} (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) x_R^2 \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial x_{VG}}{\partial t} = -u \frac{\partial x_{VG}}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_{VG}}{\partial Z^2} + \frac{W_P}{m_T} \varphi_{HDC} (k_1 x_R^2 - (k_5 + k_6 + k_7) x_{VG}) \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{MD}}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_{MD}}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_{MD}}{\partial Z^2} + \frac{W_P}{m_T} \varphi_{HDC} (k_2 x_R^2 + k_5 x_{VG} \\ & - (k_8 + k_9) x_{MD}) \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_N}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_N}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_N}{\partial Z^2} + \frac{W_P}{m_T} \varphi_{HDC} (k_3 x_R^2 + k_6 x_{VG} + k_8 x_D \\ & - k_{10} x_N) \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_G}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_G}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_G}{\partial Z^2} + \frac{W_P}{m_T} \varphi_{HDC} (k_4 x_R^2 + k_7 x_{VG} + k_9 x_{MD} \\ & + k_{10} x_N) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Modelo para reacciones de hidrotratamiento:

$$\frac{\partial x_S}{\partial t} = -u \frac{\partial x_S}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_S}{\partial Z^2} - \frac{W_P}{m_T} \left(\varphi_S k_S \frac{x_S^{n_S} x_{H_2}^{n_{H_2}}}{(1 + K_{H_2S} x_{H_2S})^2} \right) - k_{T_S} x_S^{n_{T_S}} \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial x_{Asph}}{\partial t} = -u \frac{\partial x_{Asph}}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_{Asph}}{\partial Z^2} - \frac{W_P}{m_T} \varphi_{Asph} k_{Asph} x_{Asph}^{n_{Asph}} - k_{T_{Asph}} x_{Asph}^{n_{T_{Asph}}} \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial x_{CCR}}{\partial t} = -u \frac{\partial x_{CCR}}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_{CCR}}{\partial Z^2} - \frac{W_P}{m_T} \varphi_{CCR} k_{CCR} x_{CCR}^{n_{CCR}} - k_{T_{CCR}} x_{CCR}^{n_{T_{CCR}}} \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{BN}}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_{BN}}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_{BN}}{\partial Z^2} - \frac{W_P}{m_T} (\varphi_{BN} k_{BN} x_{BN}^{n_{BN}} - \varphi_{NBN} k_{NBN} x_{NBN}^{n_{NBN}}) \\ & - (k_{T_{BN}} x_{BN}^{n_{T_{BN}}} - k_{T_{NBN}} x_{NBN}^{n_{T_{NBN}}}) \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{NBN}}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_{NBN}}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_{NBN}}{\partial Z^2} - \frac{W_P}{m_T} (\varphi_{NBN} k_{NBN} x_{NBN}^{n_{NBN}}) \\ & - k_{T_{NBN}} x_{NBN}^{n_{T_{NBN}}} \end{aligned} \quad (3.23)$$

Modelo para formación y consumo de compuestos gaseosos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{H_2S}}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_{H_2S}}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_{H_2S}}{\partial Z^2} + \frac{W_P}{m_T} \left(\varphi_S k_S \frac{x_{H_2S}^{n_S} x_{H_2}^{n_{H_2}}}{(1 + K_{H_2S} x_{H_2S})^2} \right) \\ & + k_{T_S} x_S^{n_{T_S}} \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial x_{H_2}}{\partial t} = -u \frac{\partial x_{H_2}}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_{H_2}}{\partial Z^2} + \frac{W_P}{m_T} r_{H_2} \quad (3.25)$$

3.1.4 Simulaciones

Todos los coeficientes cinéticos de reacción y las propiedades de la carga utilizadas en las simulaciones fueron tomadas del trabajo de Martínez y Ancheyta [40, 44]. Se consideró un espacio velocidad LHSV de 0.5 h^{-1} y una temperatura de $380 \text{ }^\circ\text{C}$, el resto de los datos se presenta en las Tablas 3.3 y 3.2. Se utilizó el software MATLAB 2014a, particularmente las subrutinas ode23s y ode45.

Tabla 3.2: Propiedades de la carga.

Propiedad	Valor
sg 60/60°F	1.028
API gravity	6.15
Carbon (% peso)	82.67
Hydrogen (% peso)	10.07
Sulfur (% peso)	6.17
BN (ppm)	5014
NBN (ppm)	5886
Asph (% peso)	30.6
Destilación simulada ASTM D 7169 (°C)	
IBP	206.0
10	344.7
30	462.3
50	568.3
70	644.7
90	700.9
FBP	744.6

Tabla 3.3: Parámetros cinéticos reportados por Martínez y Ancheyta [38 y 42] para HDC y HDT a 380 °C.

HDC	Valor	HDT	Valor
$k_1 (g_T^n g_R^{-1} g_{Cat}^{-1} hr^{-1})$	7.598	$k_{CS} (\%peso^{-0.503} hr^{-1})$	28.8071
$k_2 (g_T^n g_R^{-1} g_{Cat}^{-1} hr^{-1})$	4.037	$k_{CAsph} (\%peso^{-0.503} hr^{-1})$	0.3819
$k_3 (g_T^n g_R^{-1} g_{Cat}^{-1} hr^{-1})$	1.571	$k_{CBN} (ppm^{-0.792} hr^{-1})$	0.0062
$k_4 (g_T^n g_R^{-1} g_{Cat}^{-1} hr^{-1})$	0.783	$k_{CNBN} (ppm^{-1.154} hr^{-1})$	$5.0341E^{-4}$
$k_5 (g_T^n g_{Cat}^{-1} hr^{-1})$	0.031	$k_{TS} (\%peso^{0.062} hr^{-1})$	0.1179
$k_6 (g_T^n g_{Cat}^{-1} hr^{-1})$	0.004	$k_{TAsph} (\%peso^{0.795} hr^{-1})$	1.1998
$k_7 (g_T^n g_{Cat}^{-1} hr^{-1})$	0.003	$k_{TBN} (ppm^{0.137} hr^{-1})$	0
$k_8 (g_T^n g_{Cat}^{-1} hr^{-1})$	0.051	$k_{TNBN} (ppm^{0.137} hr^{-1})$	0
$k_9 (g_T^n g_{Cat}^{-1} hr^{-1})$	0.0009	$k_{DS} (hr^{-1})$	0.0235
$k_{10} (g_T^n g_{Cat}^{-1} hr^{-1})$	0.054	$k_{DAsph} (hr^{-1})$	0.1199
$k_D (hr^{-1})$	3.799	$k_{DBN} (hr^{-1})$	0.0125
m	0.222	$k_{DNBN} (hr^{-1})$	0.0083
-	-	m_S	0.228
-	-	m_{Asph}	0.211
-	-	m_{BN}	0.293
-	-	m_{NBN}	0.533

3.1.4.1 Comportamiento dinámico del CSTR y del SPR

El comportamiento dinámico de las reacciones de hidrodésintegración catalítica en los reactores experimentales se presenta en la Figura 3.1.

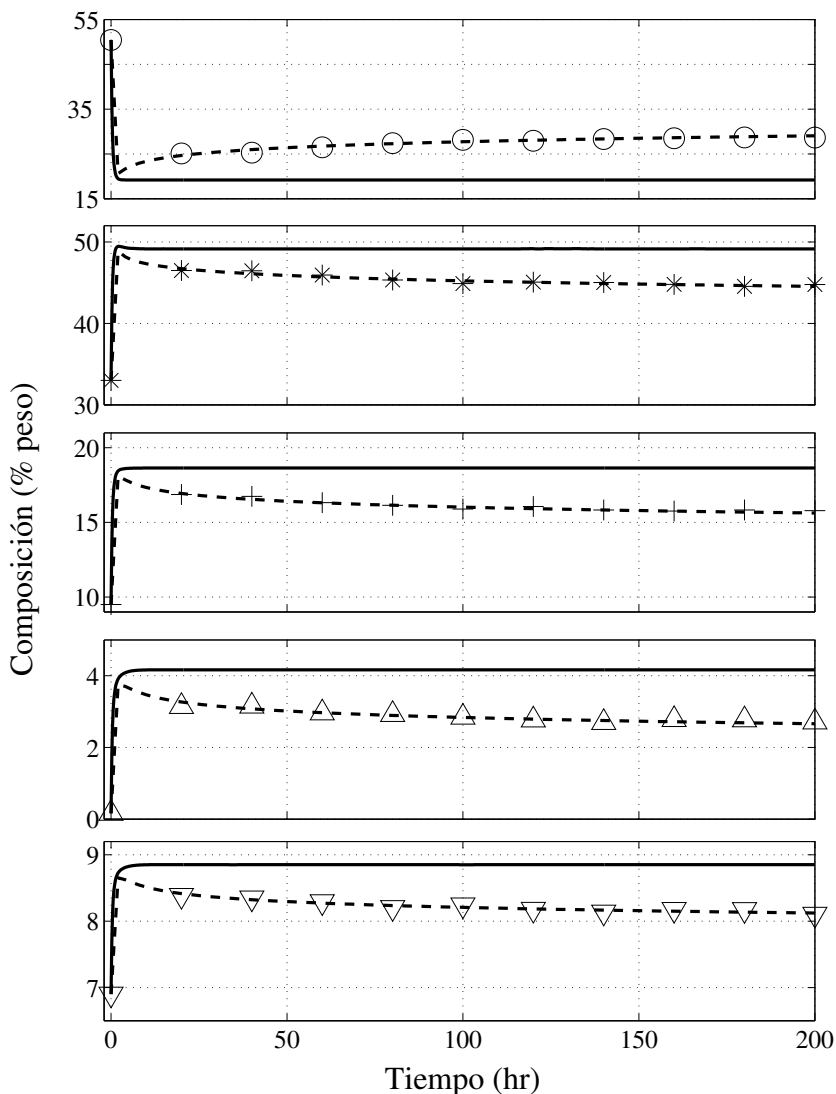


Figura 3.1: Comparativo del comportamiento dinámico de las reacciones de HDC en fase dispersa. (—) SPR, (---) CSTR, (Símbolos) Experimental. (o) Residuo, (*) Gasóleo de Vacío, (+) Destilados Intermedios, (Δ) Nafta, (∇) Gases.

Las líneas continuas representan la composición simulada a la salida el reactor de fase dispersa mientras que las líneas punteadas la composición si-

mulada obtenida en el reactor de mezcla perfecta. Los símbolos en cada gráfica representan los datos experimentales obtenidos cada dos horas para cada una de las fracciones del hidrocarburo mediante destilación simulada. Como puede observarse, las predicciones obtenidas con el modelo del CSTR coinciden en buena manera con los datos experimentales y el comportamiento dinámico de las reacciones de HDC se estima de manera adecuada. Además, también puede observarse la desactivación del catalizador y su influencia en la conversión desde el comienzo de la operación donde la conversión alcanza sus valores máximos, al rededor de las 2 hrs de operación y posteriormente se presenta un decremento en la conversión hasta alcanzar el estado estacionario, al rededor de las 150 hrs de operación. Esta situación no se presenta en el reactor de fase dispersa ya que el catalizador entra y sale de la operación de manera continua junto con el hidrocarburo, por lo tanto la conversión de las reacciones alcanza su punto máximo cercano las 2 hrs de operación, pero en este caso, el sistema se estabiliza manteniendo estas conversiones.

El comportamiento dinámico de las reacciones de hidrotratamiento en los reactores de fase dispersa se muestra en la Figura 3.2. Similar a las reacciones de hidrodesintegración, en el hidrotratamiento catalítico la conversión también se favorece en el reactor de fase dispersa debido a que el catalizador se encuentra pulverizado y además a que éste no permanece en el reactor durante la operación, por lo tanto se alimenta catalizador fresco constantemente lo cual dificulta la formación de coque y deposición de metales. Por otro lado, los efectos de la desactivación y difusión interna son menos influyentes en las reacciones de hidrotratamiento comparado con las reacciones de hidrodesintegración ya que en el hidrotratamiento se toman en cuenta las reacciones de hidrotratamiento térmico. En el caso del CSTR puede observarse que después de dos horas de operación se alcanza la conversión máxima y posteriormente comienza a decrecer debido a la desactivación del catalizador. La desactivación del catalizador también puede observarse en la Figura 3.3 para las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesintegración de residuo, en esta última se observa una mayor influencia de la desactivación en la conversión debido a que las moléculas más pesadas no pueden pasar a través de los poros del catalizador por la presencia de coque. Evidentemente conforme transcurre el tiempo, la desactivación del catalizador aumenta generando un efecto negativo en la conversión de todas las reacciones. En el SPR el sistema alcanza el estado estacionario alrededor de las dos horas de operación, después de esto la conversión permanece constante ya que el catalizador es alimentado constantemente al reactor. Este comportamiento también se puede observar en las Figuras 3.4 y 3.5 en las cuales se presenta el perfil dinámico axial para las reacciones de HDC y HDT así como para el consumo y la formación de hidrógeno y ácido sulfhídrico respectivamente. Adicionalmente a través de estos perfiles se mues-

tra que para reactores de escala experimental (diámetro y longitud pequeñas) el perfil axial permanece prácticamente constante.

En la Figura 3.6 se presenta un comparativo entre el rendimiento de cada fracción del crudo como función de la conversión de residuo en el SPR y CSTR, donde puede verse que debido a las características mencionadas con anterioridad, en el SPR se alcanzan mayores conversiones. El residuo puede alcanzar 60 % de conversión produciendo fracciones más ligeras, principalmente gasóleos de vacío y destilados intermedios los cuales cambian de 32 a 50 por ciento en peso y 9 a 18 por ciento en peso respectivamente. Mientras que la producción de nafta y gases ligeros se mantiene baja.

Finalmente, en las Figuras 3.7 y 3.8 se presentan gráficas de paridad para el CSTR con el objetivo de conocer la desviación entre las variables simuladas para las reacciones de HDC (composiciones de residuo, gasóleo de vacío, destilados intermedio, nafta y gases ligeros), así como para las reacciones de HDT (azufre, asfaltenos, residuo de carbono Conradson, nitrógeno básico y nitrógeno no básico), donde puede observarse al igual que en las figuras 3.1 y 3.2 que las composiciones simuladas en el CSTR tienen un alto grado de confiabilidad, ya que no se presenta sobreestimación ni subestimación de las composiciones. Estos resultados se desglosan en la Tabla 3.4.

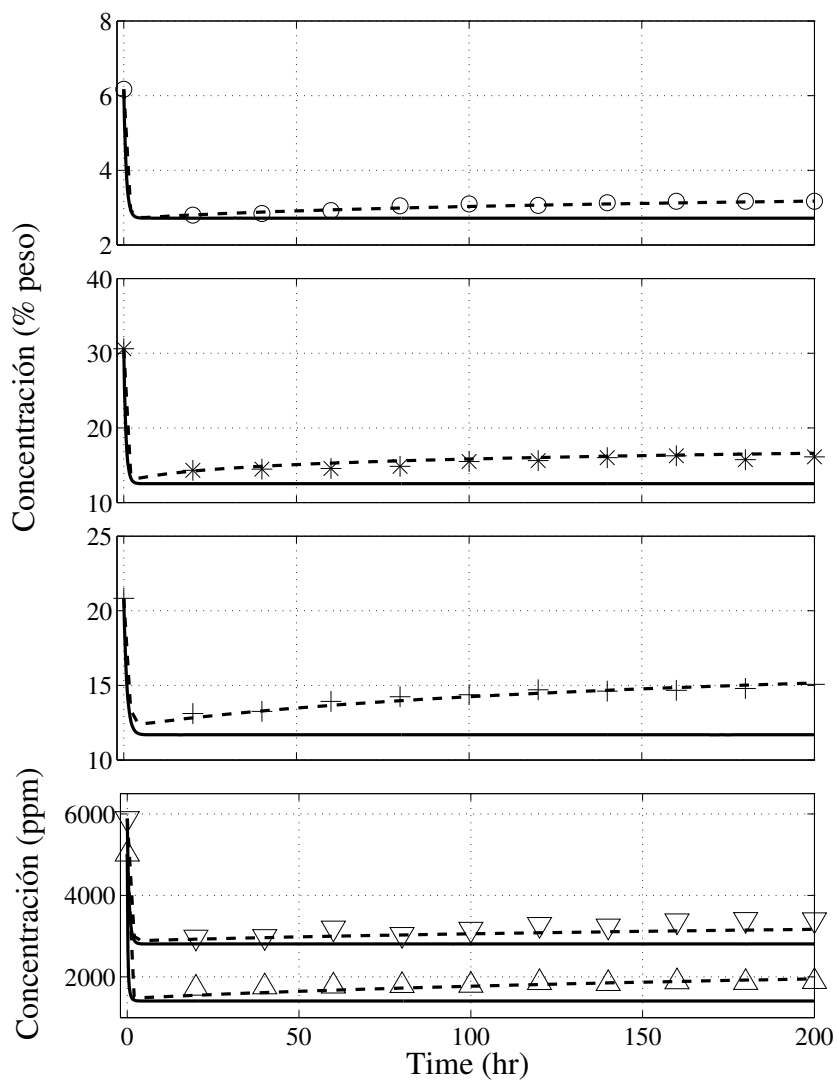


Figura 3.2: Comparativo del comportamiento dinámico de las reacciones de HDT en fase dispersa. (—) SPR, (---) CSTR, (Símbolos) Experimental. (o) Azufre, (*) Asfaltenos, (+) CCR, (Δ) Nitrógeno básico, (∇) Nitrógeno no-básico.

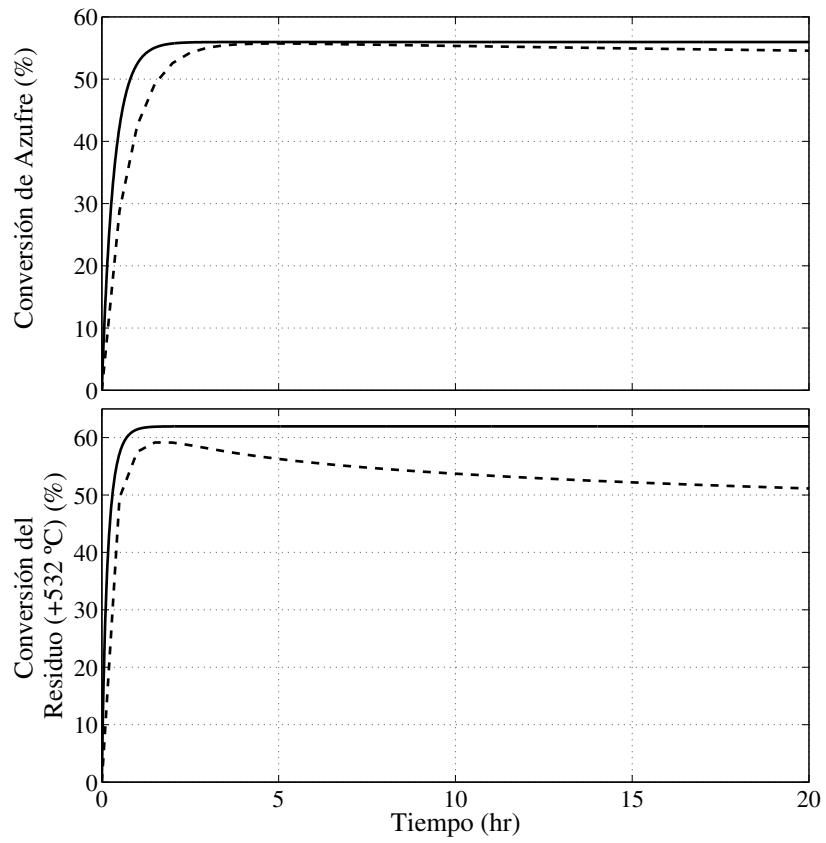


Figura 3.3: Influencia de la desactivación del catalizador en las reacciones de hidrodeseintegración de residuo e hidrodesulfuración. (—) SPR, (---) CSTR.

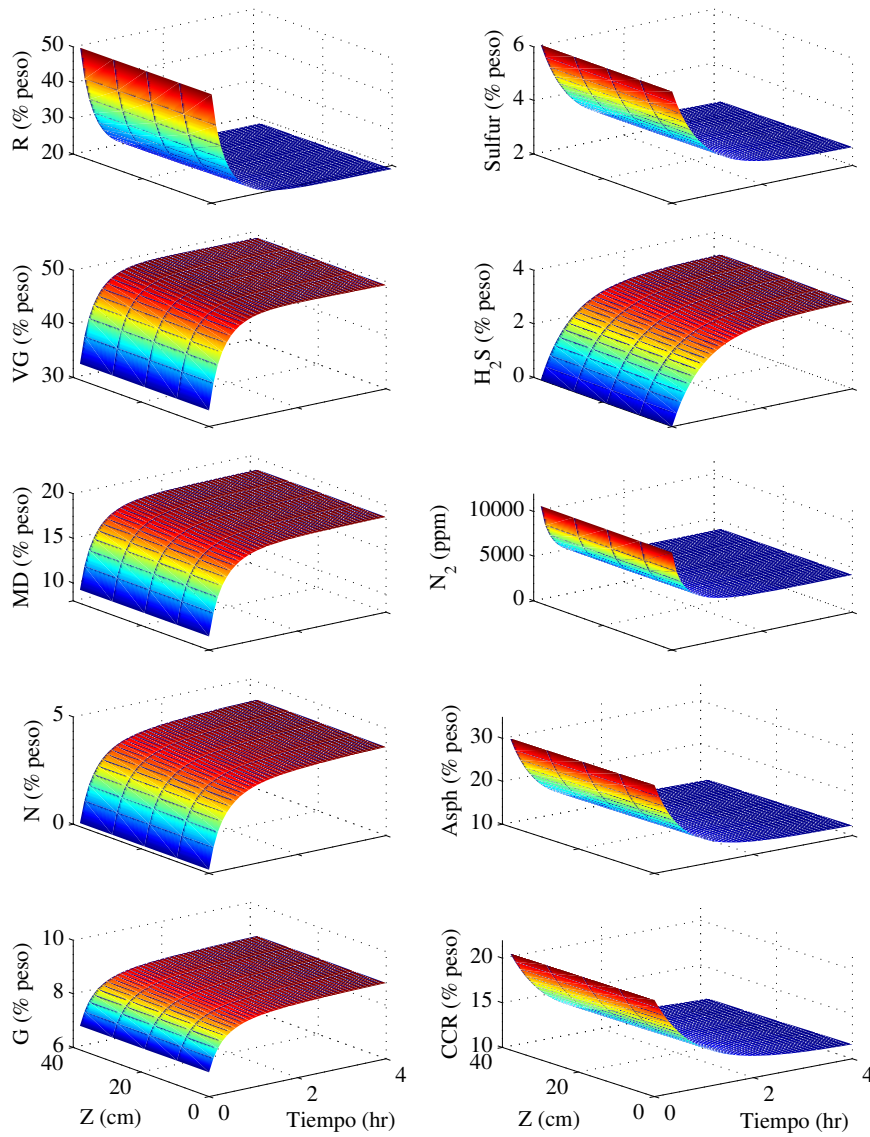


Figura 3.4: Perfil dinámico axial para las reacciones de HDC y HDT.

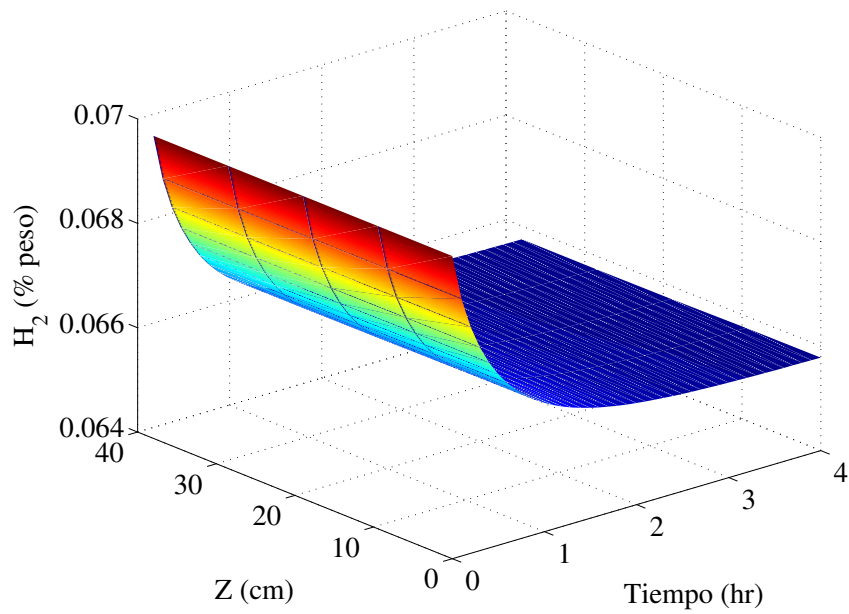


Figura 3.5: Perfil dinámico axial para el consumo de hidrógeno.

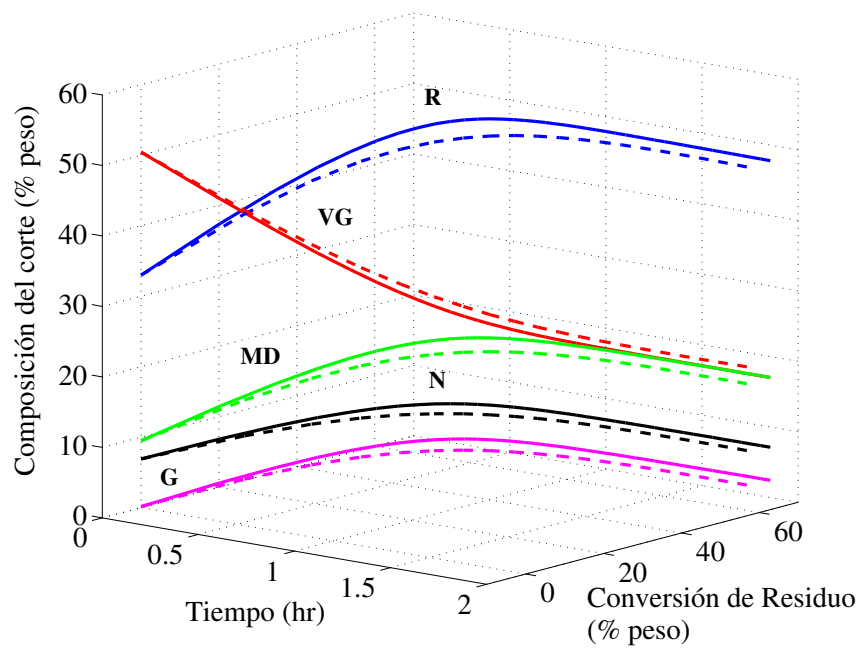


Figura 3.6: Composición de las fracciones del crudo en función de la conversión de residuo. (-)SPR, (- -)CSTR.

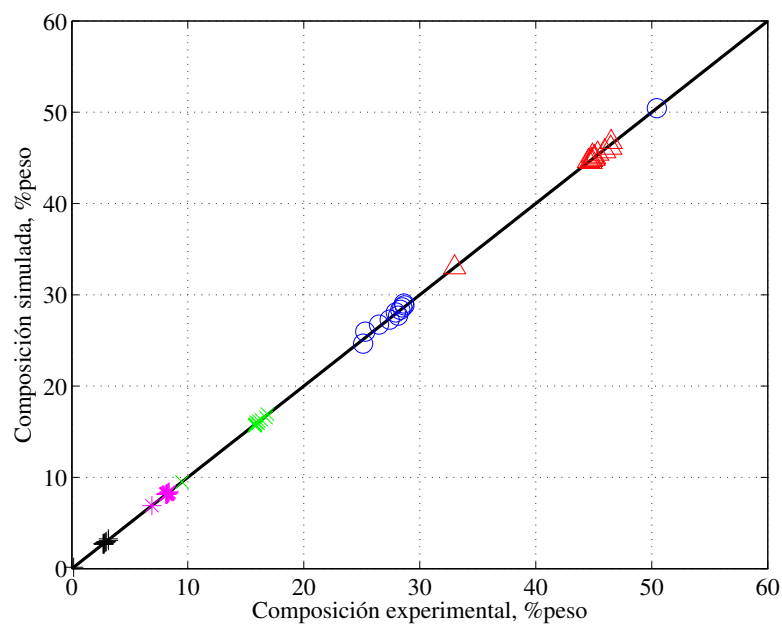


Figura 3.7: Gráfica de paridad reacciones de HDC en el CSTR. Símbolos: (o) Residuo, (∇) Gasóleo de Vacío, (x) Destilados Intermedios, (+) Nafta, (*) Gases.

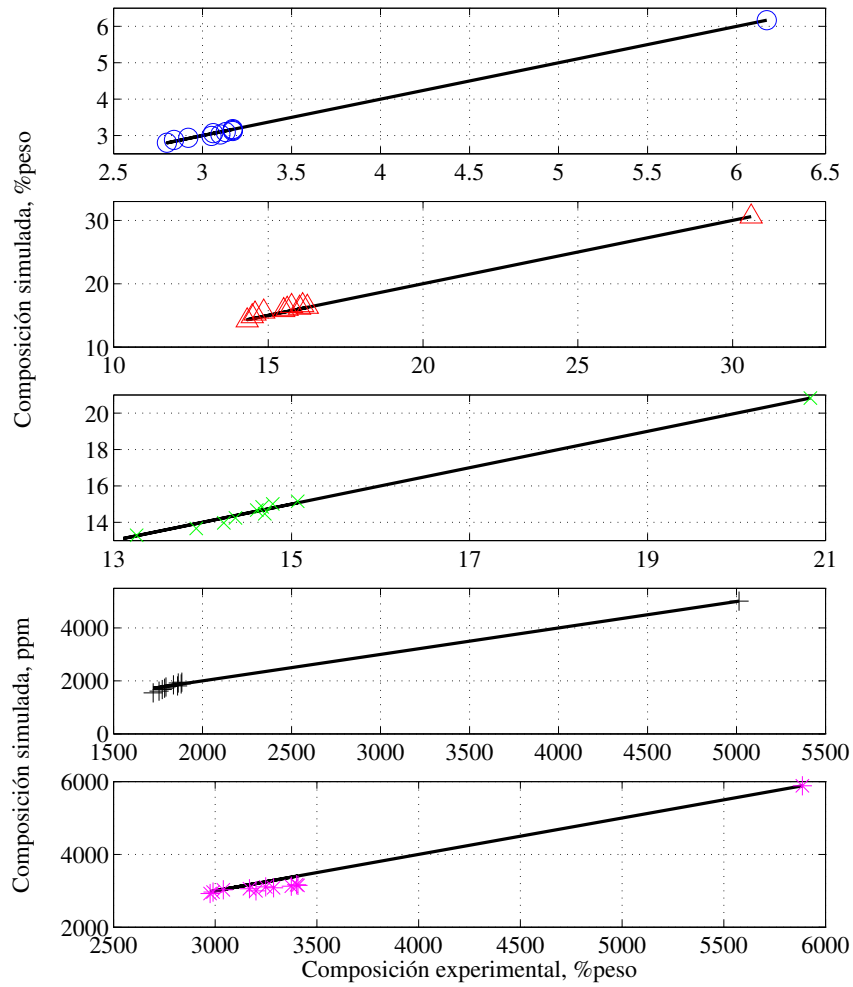


Figura 3.8: Gráfica de paridad reacciones de HDT en el CSTR. Símbolos: (o) Azulre, (∇) Asfaltenos, (x) Residuo de carbono Conradson, (+) Nitrógeno básico, (*) Nitrógeno no básico.

Tabla 3.4: Comparativo datos experimentales y simulaciones.

Componente	Experimental	Simulación	Tiempo (hr)
VR (wt %)	50.4400	50.4400	0
	25.1135	24.6505	20
	25.2943	25.9606	40
	26.4765	26.7327	60
	27.3983	27.2833	80
	28.1269	27.7103	100
	27.9330	27.0615	120
	28.3245	27.3576	140
	28.4894	27.6141	160
	28.6800	27.8405	180
	28.6358	29.0420	200
VGO (wt %)	33.000	33.000	0
	46.4956	46.7271	20
	46.4622	46.0955	40
	45.9399	45.7140	60
	45.3370	45.4387	80
	45.8850	45.2236	100
	45.0606	45.0458	120
	44.0163	44.8952	140
	44.7941	44.7643	160
	44.5487	44.6485	180
	44.7676	44.5452	200
MD (wt %)	9.5000	9.5000	0
	16.8634	16.9399	20
	16.7425	16.5435	40
	16.3256	16.3124	60
	16.1408	16.1484	80
	15.8974	16.0217	100
	16.0602	15.9178	120
	15.8289	15.8303	140
	15.7621	15.7546	160
	15.8267	15.6879	180
	15.7827	15.6286	200
N (wt %)	0.1600	0.1600	0
	3.1402	3.2672	20
	3.1521	3.0768	40
	2.9641	2.9692	60
	2.9203	2.8940	80

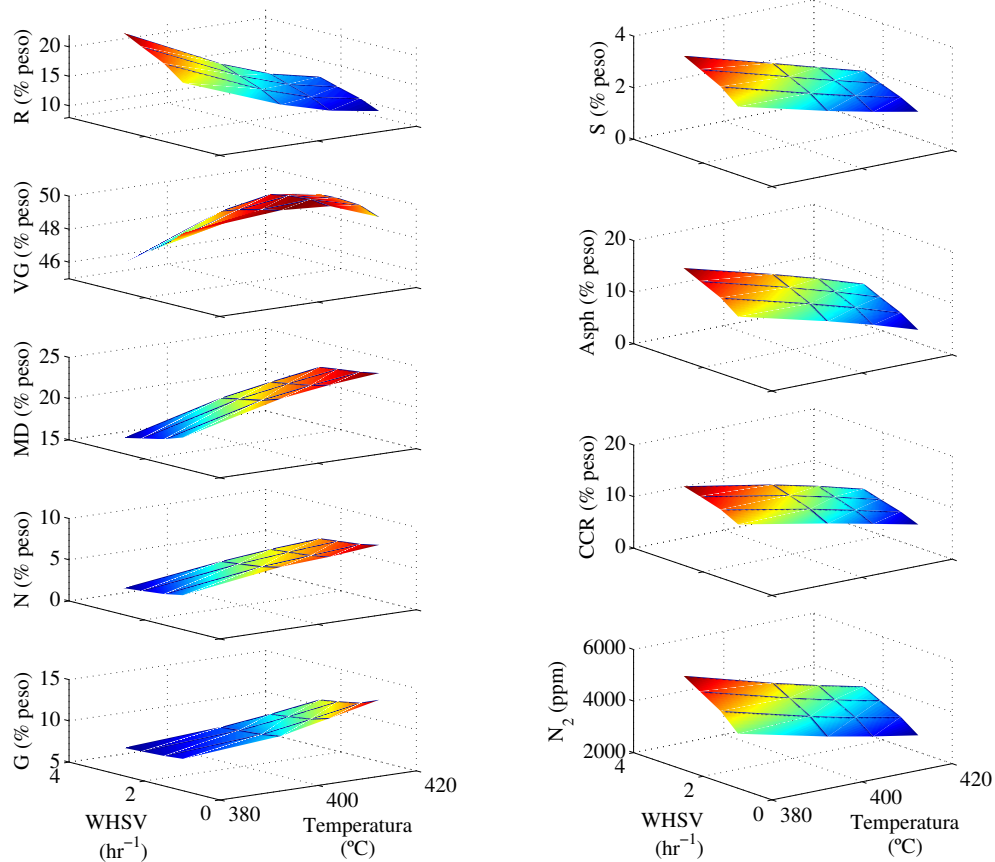
	2.8456	2.8365	100
	2.7677	2.7897	120
	2.6942	2.7506	140
	2.7780	2.7169	160
	2.7699	2.6873	180
	2.7091	2.6611	200
<hr/>			
G (wt %)	6.9000	6.9000	0
	8.3873	8.4154	20
	8.3489	8.3236	40
	8.2938	8.2718	60
	8.2036	8.2356	80
	8.2451	8.2078	100
	8.1785	8.1853	120
	8.1361	8.1664	140
	8.1764	8.1501	160
	8.1748	8.1358	180
	8.1047	8.1231	200
<hr/>			
S (wt %)	6.1700	6.1700	0
	2.8000	2.8040	20
	2.8400	2.8800	40
	2.9200	2.9394	60
	3.0500	2.9881	80
	3.1000	3.0295	100
	3.0600	3.0653	120
	3.1300	3.0970	140
	3.1700	3.1253	160
	3.1700	3.1509	180
	3.1700	3.1740	200
<hr/>			
Asph (wt %)	30.6000	30.6000	0
	14.3200	14.2108	20
	14.4800	14.8563	40
	14.5700	15.2733	60
	14.8500	15.5817	80
	15.5000	15.8268	100
	15.6100	16.0291	120
	16.0100	16.2025	140
	16.2600	16.3533	160
	15.7500	16.4868	180
	16.1100	16.6054	200
<hr/>			
CCR (wt %)	20.8300	20.8300	0
	13.1100	12.8231	20

	13.2600	13.2860	40
	13.9300	13.6602	60
	14.2400	13.9722	80
	14.3700	14.2383	100
	14.7000	14.4686	120
	14.6100	14.6715	140
	14.6700	14.8517	160
	14.7900	15.0133	180
	15.0700	15.1580	200
NBN (ppm)	5886	5886	0
	2975	2925.1	20
	2989	2963.9	40
	3200	2998.3	60
	3040	3029.1	80
	3168	3057.1	100
	3287	3082.6	120
	3248	3106.2	140
	3374	3128.1	160
	3407	3148.5	180
	3400	3167.5	200
BN (ppm)	5014	5.0140	0
	1723	1548.3	20
	1756	1615.1	40
	1774	1673.1	60
	1787	1724.5	80
	1795	1770.7	100
	1860	1812.7	120
	1837	1851.3	140
	1880	1886.9	160
	1864	1920.1	180
	1884	1950.9	200

3.1.4.2 Simulaciones en estado estacionario para el SPR

Una vez que el modelo del SPR ha sido evaluado, éste puede ser utilizado para predecir distintos estados estables en función de las variables del proceso, por ejemplo el espacio velocidad y la temperatura. En este caso se simuló la respuesta del sistema para espacios velocidad de 0.98 y 2.56 hr^{-1} y temperaturas de 380 a 420 $^{\circ}\text{C}$. En la Figura 3.9 (a) se presenta la composición de las fracciones del hidrocarburo a la salida del reactor una vez que se ha alcanzado el estado estacionario. Ya que la fracción de residuo (+538 $^{\circ}\text{C}$) aparece en el

modelo cinético únicamente como reactivo, se puede observar una dependencia lineal con variaciones en el espacio velocidad y la temperatura, es decir, al aumentar el tiempo de residencia y aumentar la temperatura, evidentemente la conversión del residuo alcanza niveles más altos, por lo tanto el hidrocarburo tendrá una menor composición de residuo. Por el contrario en el caso del gasóleo de vacío, el cual es un producto de la hidrodeseintegración del residuo (+538 °C) y a su vez un reactivo para la formación de compuestos más ligeros, la conversión depende de la selectividad del residuo a las fracciones más ligeras. Para un espacio velocidad entre 0.98 y 2.56 hrs y por debajo de los 410 °C, se observa un efecto lineal en la composición de VG lo cual indica que la velocidad de hidrodeseintegración de residuo (+ 538 °C) es mayor a la hidrodeseintegración de VG. Para temperaturas mayores a los 410 °C, se observa que la composición de VG ha alcanzado su máximo y comienza a decrecer, lo cual es una señal de una mayor hidrodeseintegración de VG pasando a fracciones más ligeras como los destilados intermedios, nafta y gases. Finalmente, para todas las fracciones ligeras se observa un comportamiento lineal en estado estacionario, al menos para los intervalos de espacio velocidad y temperatura mostrados en la figura. En estos casos mientras la temperatura y el tiempo de residencia aumentan, la conversión de residuo y gasóleo es mayor aumentando las fracciones de destilados intermedios. Un efecto similar es observado para las reacciones de hidrotreamiento, las cuales se muestran en la Figura 3.9 (b). En este caso se presentan los contenidos de las impurezas de la carga los cuales disminuyen considerablemente con un aumento de la temperatura y tiempo de residencia en el reactor.



(a) Compuestos en las reacciones de hidrodeseintegración.

(b) Compuestos reacciones de hidrotratamiento.

Figura 3.9: Superficies de estado estacionario en función de la temperatura y el espacio velocidad para el SPR experimental.

3.2 Reactor de fase dispersa escala industrial

3.2.1 Modelo desarrollado

El modelo formulado para el reactor de escala industrial está basado en las consideraciones presentadas en el Capítulo 2, las cuales derivan en las ecuaciones 2.8 - 2.25. De esta manera el modelo desarrollado para el reactor se presenta a continuación:

Modelo reacciones de hidrodeseintegración:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_R}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_R}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_R}{\partial Z^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 x_R}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x_R}{\partial r} \right) \\ & - \frac{W_P}{m_T} \varphi_{HDC} (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) x_R^2 \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{VG}}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_{VG}}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_{VG}}{\partial Z^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 x_{VG}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x_{VG}}{\partial r} \right) \\ & + \frac{W_P}{m_T} \varphi_{HDC} (k_1 x_R^2 - (k_5 + k_6 + k_7) x_{VG}) \end{aligned} \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{MD}}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_{MD}}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_{MD}}{\partial Z^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 x_{MD}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x_{MD}}{\partial r} \right) \\ & + \frac{W_P}{m_T} \varphi_{HDC} (k_2 x_R^2 + k_5 x_{VG} - (k_8 + k_9) x_{MD}) \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_N}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_N}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_N}{\partial Z^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 x_N}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x_{VG}}{\partial r} \right) \\ & + \frac{W_P}{m_T} \varphi_{HDC} (k_3 x_R^2 + k_6 x_{VG} + k_8 x_D - k_{10} x_N) \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_G}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_G}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_G}{\partial Z^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 x_G}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x_G}{\partial r} \right) \\ & + \frac{W_P}{m_T} \varphi_{HDC} (k_4 x_R^2 + k_7 x_{VG} + k_9 x_{MD} + k_{10} x_N) \end{aligned} \quad (3.30)$$

Modelo para reacciones de hidrotratamiento:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_S}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_S}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_S}{\partial Z^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 x_S}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x_S}{\partial r} \right) \\ & - \frac{W_P}{m_T} \left(\varphi_S k_S \frac{x_S^{n_S} x_{H_2}^{n_{H_2}}}{(1 + K_{H_2S} x_{H_2S})^2} \right) - k_{T_S} x_S^{n_{T_S}} \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{Asph}}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_{Asph}}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_{Asph}}{\partial Z^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 x_{Asph}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x_{Asph}}{\partial r} \right) \\ & - \frac{W_P}{m_T} \varphi_{Asph} k_{Asph} x_{Asph}^{n_{Asph}} - k_{T_{Asph}} x_{Asph}^{n_{T_{Asph}}} \end{aligned} \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{CCR}}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_{CCR}}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_{CCR}}{\partial Z^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 x_{CCR}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x_{CCR}}{\partial r} \right) \\ & - \frac{W_P}{m_T} \varphi_{CCR} k_{CCR} x_{CCR}^{n_{CCR}} - k_{T_{CCR}} x_{CCR}^{n_{T_{CCR}}} \end{aligned} \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{BN}}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_{BN}}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_{BN}}{\partial Z^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 x_{BN}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x_{BN}}{\partial r} \right) \\ & - \frac{W_P}{m_T} (\varphi_{BN} k_{BN} x_{BN}^{n_{BN}} - \varphi_{NBN} k_{NBN} x_{NBN}^{n_{NBN}}) \\ & - (k_{T_{BN}} x_{BN}^{n_{T_{BN}}} - k_{T_{NBN}} x_{NBN}^{n_{T_{NBN}}}) \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{NBN}}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_{NBN}}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_{NBN}}{\partial Z^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 x_{NBN}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x_{NBN}}{\partial r} \right) \\ & - \frac{W_P}{m_T} (\varphi_{NBN} k_{NBN} x_{NBN}^{n_{NBN}}) - k_{T_{NBN}} x_{NBN}^{n_{T_{NBN}}} \end{aligned} \quad (3.35)$$

Modelo para formación y consumo de compuestos gaseosos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{H_2}}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_{H_2}}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_{H_2}}{\partial Z^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 x_{H_2}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x_{H_2}}{\partial r} \right) \\ & - \frac{W_P}{m_T} r_{H_2} \end{aligned} \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{H_2S}}{\partial t} = & -u \frac{\partial x_{H_2S}}{\partial Z} + D_a \frac{\partial^2 x_{H_2S}}{\partial Z^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 x_{H_2S}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x_{H_2S}}{\partial r} \right) \\ & + \frac{W_P}{m_T} \left(\varphi_S k_S \frac{x_{H_2S}^{n_S} x_{H_2}^{n_{H_2}}}{(1 + K_{H_2S} x_{H_2S})^2} \right) + k_{T_S} x_S^{n_{T_S}} \end{aligned} \quad (3.37)$$

Modelo para variación de la temperatura:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_L}{\partial t} = & -u \frac{\partial T_L}{\partial Z} + \frac{\kappa_L}{\varepsilon_L \rho_L C_{pL}} \frac{\partial^2 T_L}{\partial Z^2} + \frac{\kappa_L}{\varepsilon_L \rho_L C_{pL}} \left(\frac{\partial^2 T_L}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_L}{\partial r} \right) \\ & + \frac{W_P}{\varepsilon_L V_{R\rho_L} C_{pL}} \sum_i^{NC} \sum_k^{NR} r_{i,k} (-\Delta H_k) - \frac{(ha)(T_L - T_G)}{\varepsilon_L V_{R\rho_L} C_{pL}} \end{aligned} \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_G}{\partial t} = & -u \frac{\partial T_G}{\partial Z} + \frac{\kappa_G}{\varepsilon_G \rho_G C_{pG}} \frac{\partial^2 T_G}{\partial Z^2} + \frac{\kappa_G}{\varepsilon_G \rho_G C_{pG}} \left(\frac{\partial^2 T_G}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_G}{\partial r} \right) \\ & + \frac{(ha)(T_L - T_G)}{\varepsilon_G V_{R\rho_G} C_{pG}} \end{aligned} \quad (3.39)$$

3.2.2 Simulaciones

Una vez que se ha presentado el modelo para el reactor de escala comercial, lo siguiente es proceder con la validación del modelo con datos tomados de una operación real. Desafortunadamente en la literatura únicamente se reportan los intervalos en las condiciones de operación de temperatura y presión así como conversiones aproximadas del residuo (+538 °C) en una operación en estado estacionario, tal como se reporta en la Tabla 1.3 para las diferentes tecnologías documentadas por Zhang y col. [13] y Bellussi y col. [18]. Hasta la fecha no existen datos reportados de una operación dinámica para un reactor industrial, entonces una alternativa es validar las predicciones del modelo de dos direcciones con las predicciones del modelo de dispersión axial presentado anteriormente utilizado para describir la operación dinámica de un reactor experimental. En la Figura 3.10 se muestra un comparativo entre la composición de las fracciones del crudo como función de la conversión del residuo (+538°C) y del tiempo para los reactores experimental e industrial. Es de esperarse que en el reactor comercial se alcancen mayores conversiones incluso para las mismas condiciones de operación lo cual es corroborado ya que en el reactor industrial se logra un 70 % de conversión de residuo comparado con el 60 % obtenido en el reactor experimental. Este incremento en la conversión es debido al hecho de que en el reactor industrial se presenta un régimen de flujo altamente turbulento, lo cual incrementa la dispersión de los componentes en la fase líquida y favorece directamente a las reacciones de hidrodésintegración. Además también se observa como la composición del gasóleo de vacío aumenta considerablemente lo cual genera una mayor hidrodésintegración de este componente dando lugar al aumento en la composición de destilados intermedios y naftas.

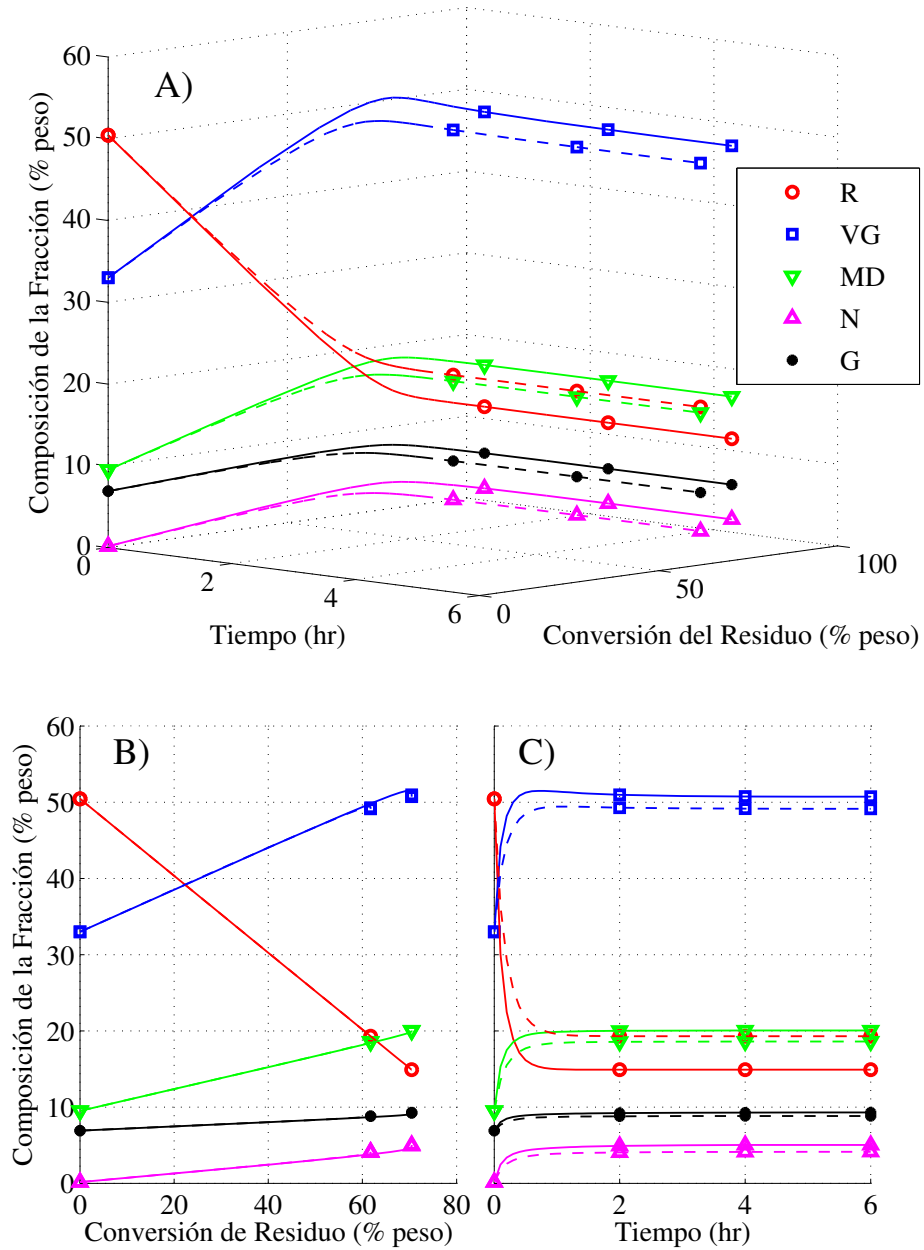


Figura 3.10: Comparativo entre reactores de fase dispersa. (-) SPR Industrial, (-) SPR Laboratorio. A), Composición en función del tiempo y la conversión del residuo. B), Proyección en función de la conversión. C), Proyección en función del tiempo.

3.2.2.1 Simulaciones en estado dinámico

Con el objetivo de simular el comportamiento de un reactor de tamaño comercial (20 m de longitud y 2 m de radio), se consideran; una relación H₂-hidrocarburo de 600 std m^3/m^3 , 1% de contenido de catalizador en la fase en suspensión, una presión constante de 13 MPa, temperatura de la corriente de entrada e inicial de 420 °C y un espacio velocidad (LHSV) de 0.4 hr⁻¹. Los parámetros cinéticos para las reacciones de hidrodesintegración e hidrotratamiento así como las propiedades de alimentación se presentan en las Tablas 3.3-3.2.

Debido a que el modelo propuesto será utilizado para describir la operación de una unidad comercial, será necesario analizar la distribución del perfil de temperatura, ya que este tipo de reactores operan de manera adiabática. La Figura 3.11 muestra el comportamiento dinámico de la temperatura del reactor en las direcciones axial y radial. En la parte superior de la Figura se presenta la superficie de temperatura en el momento inicial, en la que se observa que la temperatura permanece constante en todo el reactor, las siguientes superficies muestran el perfil de temperatura a los 12, 24, 48, 60 y 84 minutos, mientras la superficie en la parte inferior muestra la distribución de la temperatura en estado estable después de dos horas de operación. De esta figura es posible apreciar de una manera notable que, contrariamente a lo que se esperaría en un reactor de gran dimensión, el perfil de temperatura permanece prácticamente constante en la dirección radial durante todo el tiempo de la operación. Por el contrario este efecto no se presenta en el perfil axial en el que se puede observar un cambio de temperatura desde la entrada de la alimentación hasta la salida de los productos. Este gradiente de temperatura es aproximadamente de uno a dos grados centígrados. Sin embargo, para fines de simplificación, la operación puede considerarse casi isotérmica, lo cual es una de las características principales de los reactores en fase de dispersa.

Las Figuras 3.12 y 3.13 muestran los perfiles dinámicos de las reacciones HDC y HDT respectivamente a; 0, 12, 24, 48, 60 y 84 minutos y en estado estacionario después de dos horas de operación. En el caso de las reacciones de HDC, se puede observar una disminución en el contenido de residuo en la alimentación de aproximadamente 30% mientras que las fracciones intermedias de gasóleo de vacío, destilados intermedios y nafta presentan un aumento en su composición cuando el sistema alcanza el estado estacionario. La nafta es un producto de la hidrodesintegración de los componentes más pesados, con tres vías directas para su formación con los parámetros cinéticos asociados; k_3 , k_6 y k_8 , mientras que su descomposición a gases ligeros ocurre con la velocidad de reacción relacionada con el parámetro k_{10} , bajo las condiciones de operación utilizadas en las simulaciones, la velocidad de reacción de la formación de nafta

es mayor que su descomposición, por lo que hay un aumento considerable en la composición de nafta una vez que el sistema se estabiliza. Por otro lado, similar a la respuesta de la superficie para la temperatura, la composición de cada uno de los pseudo-componentes permanece constante en la dirección radial, mientras que la composición axial presenta variaciones de alrededor del 1 % en peso en cada momento de la operación, este pequeño cambio en la composición con respecto a la entrada y la salida, se debe a las bajas velocidades de alimentación y los altos tiempos de residencia necesarios para lograr altas tasas de conversión. En la Figura 3.13 se puede observar un comportamiento similar en el que se presentan las variaciones dinámicas de azufre, asfaltenos, CCR y nitrógeno. En tales casos, hay una disminución en la composición de alrededor del 60, 65, 43 y 40 %. Al igual que para los componentes de las reacciones de HDC, la composición de los componentes de las reacciones de HDT también permanece constante en la dirección radial.

En la Figura 3.14 (a) se muestra la superficie de respuesta de la conversión de residuo en función de la presión y la temperatura, como es de esperarse, un aumento de la temperatura conducirá a un aumento en la conversión del residuo, el efecto que se observa en la presión es lineal, ya que en las consideraciones del modelo el hidrógeno es alimentado en exceso. De acuerdo con la información reportada en la Tabla 1.3 para las tecnologías industriales, para temperaturas entre 460 °C y 480 °C se pueden alcanzar conversiones del residuo de más del 95 %. Sin embargo, aunque la mayoría del residuo ha sido hidrogenado, la formación de gases ligeros aumenta considerablemente como se ve en la Figura 3.14 (b) debido a los efectos térmicos. Además, es también conocido que la formación de coque se incrementa, aunque el modelo no es capaz de predecir directamente la formación de sólidos. Por último se puede observar que se puede alcanzar una operación óptima que promueva una alta composición de productos valiosos a temperaturas entre los 400 y 440 °C.

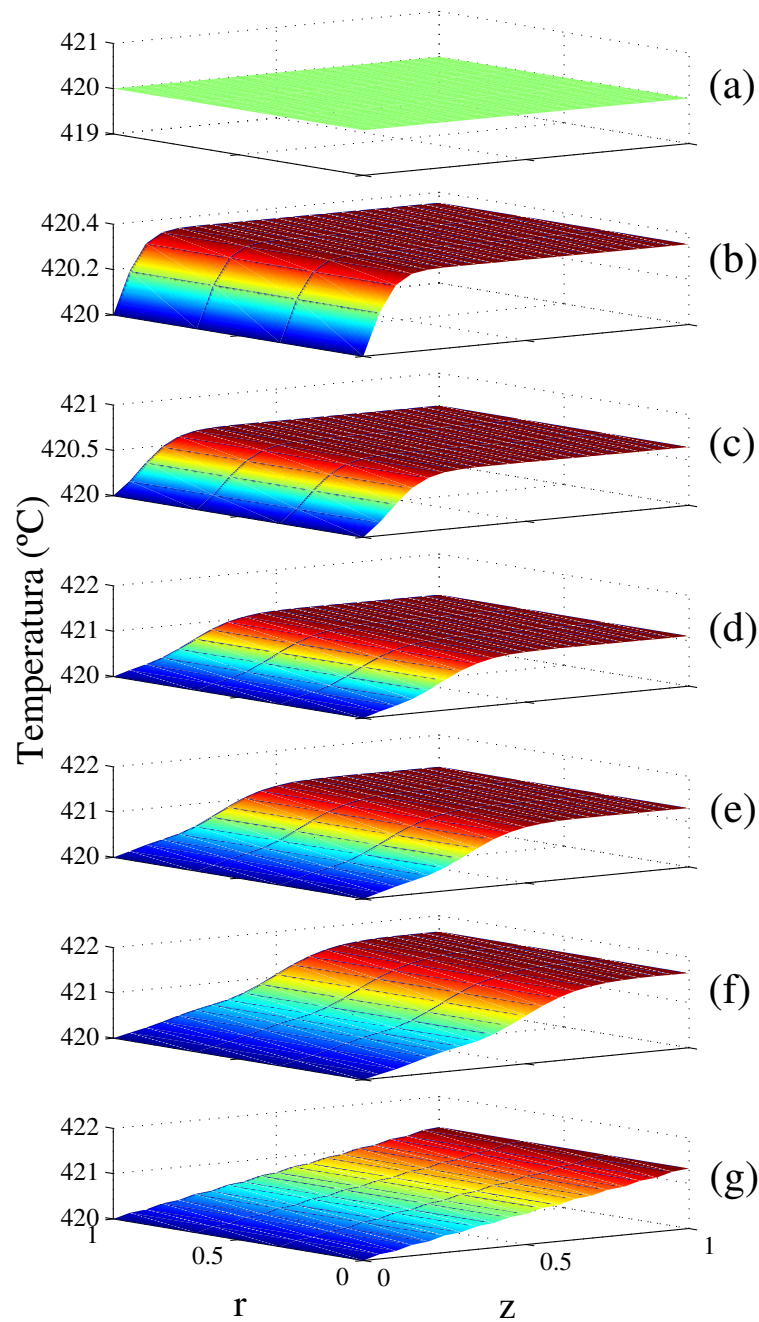


Figura 3.11: Perfil dinámico de la temperatura en el SPR industrial. (a) tiempo inicial, (b) 12 min, (c) 24 min, (d) 48 min, (e) 60 min, (f) 84 min, (g) estado estacionario.

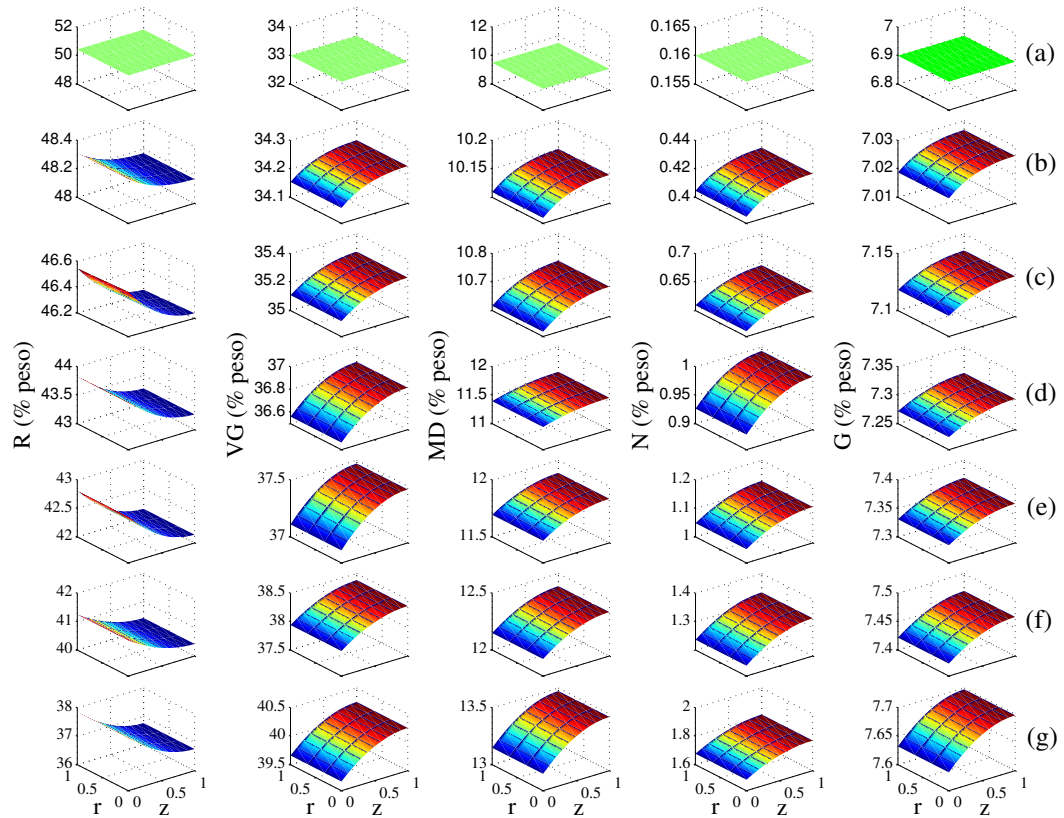


Figura 3.12: Perfil dinámico de las reacciones de HDC. (a) tiempo inicial, (b) 12 min, (c) 24 min, (d) 48 min, (e) 60 min, (f) 84 min, (g) estado estacionario.

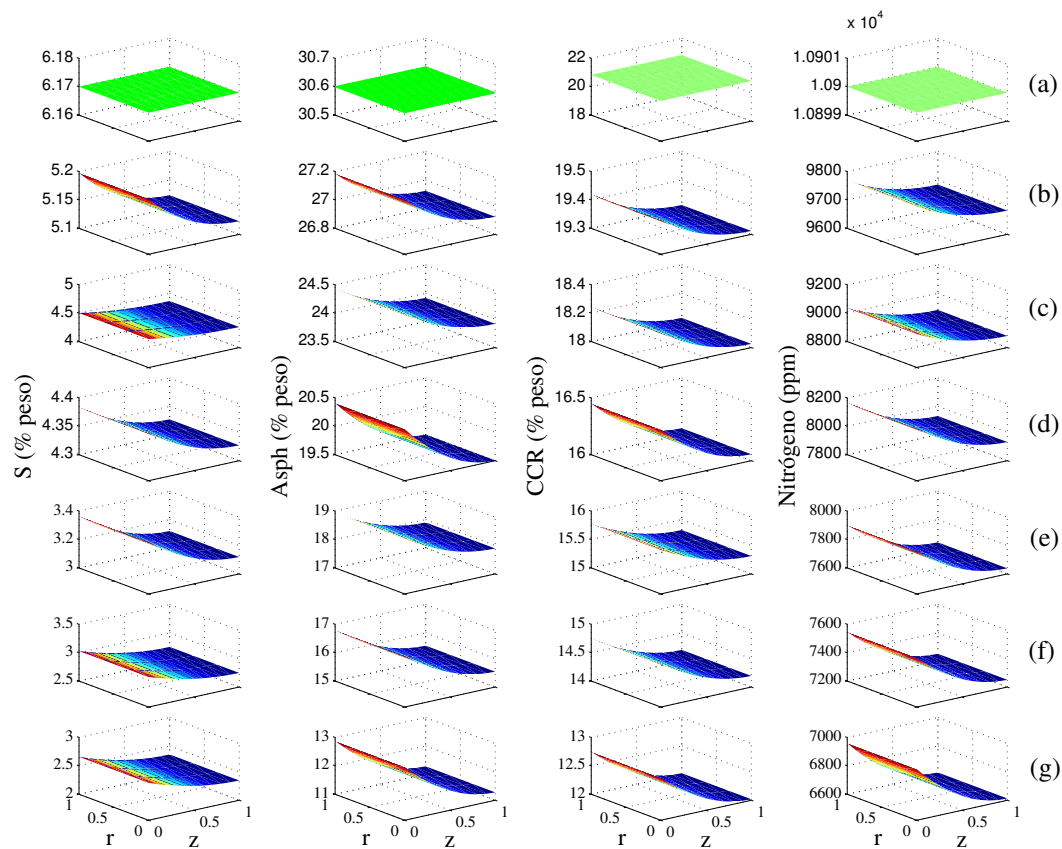
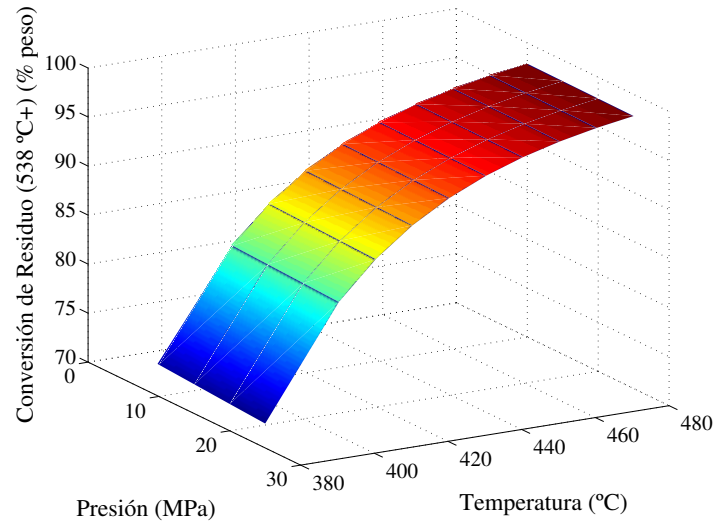
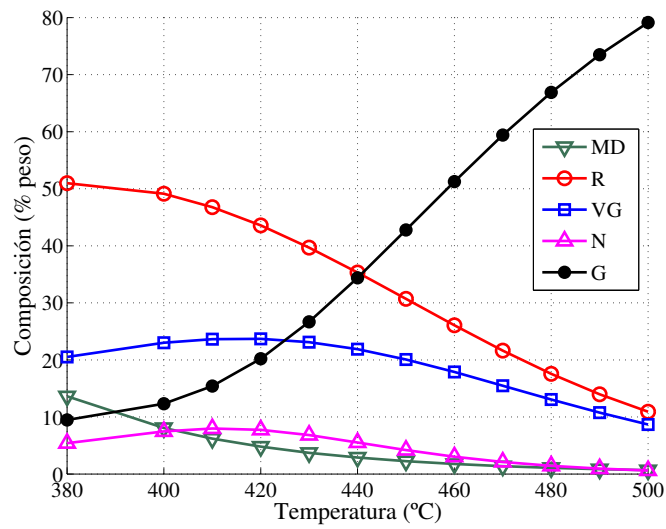


Figura 3.13: Perfil dinámico de las reacciones de HDT. (a) tiempo inicial, (b) 12 min, (c) 24 min, (d) 48 min, (e) 60 min, (f) 84 min, (g) estado estacionario.



(a)



(b)

Figura 3.14: Conversión del residuo ($+538\text{ }^{\circ}\text{C}$) en función de la temperatura y la presión.

3.2.2.2 Análisis de sensibilidad paramétrica

La sensibilidad paramétrica es una herramienta que permite analizar el efecto de las diferentes variables de proceso sobre el comportamiento dinámico y de estado estable de un proceso. Ya sean variables relacionadas con la operación; velocidad espacial, fracción de catalizador, relación H_2/HC , temperatura inicial del reactor, temperatura de entrada de alimentación y presión de operación del reactor, o bien con parámetros del modelo en los cuales existe un cierto grado de incertidumbre, por ejemplo, el calor de reacción, el coeficiente de dispersión axial y el coeficiente convectivo de transferencia de calor. Las Figuras 3.15 a 3.17 muestran el comportamiento en la respuesta para las variables y los parámetros mencionados anteriormente. Los valores que se utilizaron como escenario de caso base son los propuestos en las secciones anteriores para la simulación de la unidad comercial. A partir de la solución del caso base, todos los parámetros del modelo se variaron un $\pm 50\%$ de manera individual, por lo que el porcentaje de cambio se define como $(y_{caso\ base} - y_{cambio})/y_{caso\ base}$. En el caso de la temperatura y presión de operación, se realizaron simulaciones entre 400 y 440 °C y de 9 a 17 MPa.

En la Figura 3.15 se muestra la variación en la predicción del estado estacionario para cambios en los parámetros de operación; LHSV, la fracción de catalizador y la relación H_2/HC , de donde se puede observar que las reacciones de HDC y HDT son más sensibles a los cambios en la fracción de sólidos ya que al aumentar el contenido de catalizador aumenta la hidrodésintegración principalmente de la fracción más pesada, lo que finalmente disminuye su composición y da lugar al aumento en la composición de las fracciones intermedias. Por otro lado, aumentar la relación H_2/HC favorece la conversión de las fracciones intermedias. Otro efecto favorable sobre la conversión de residuo es el aumento en el tiempo de residencia del aceite en el reactor, que se logra al disminuir el espacio velocidad, LHSV. En este caso, disminuir la LHSV aumentaría la conversión hasta un 6% con respecto a los resultados anteriores. En el caso de las reacciones de HDT, se observa un efecto similar para LHSV y H_2/HC , sin embargo, con un menor grado de variación. Finalmente, se puede observar que el efecto sobre la temperatura de salida es mínimo para estas tres variables de proceso, donde los porcentajes de cambio son menores al 1%.

La Figura 3.17 muestra los cambios en las variables de proceso para variaciones en la temperatura y presión de operación, así como la temperatura de alimentación, donde se puede observar que estas tres variables de proceso son las que más afectan la conversión de HDC, HDT y temperatura de salida. Respondiendo con variaciones de $\pm 15\%$.

Finalmente, en la Figura 3.17 se muestran las variaciones en la conversión con base en la incertidumbre en cualquiera de los parámetros del modelo. En

general, se puede observar que las variaciones en las predicciones del modelo son mínimas, lo que significa que la precisión de las predicciones del modelo no se ve afectada por el uso de correlaciones formuladas para otros sistemas o para utilizar valores constantes para estos parámetros. En general, se puede ver que la variable de proceso más sensible a estos cambios es la fracción de residuos en el caso de HDC y la composición de asfaltenos para HDT. Un caso particular es la temperatura de salida del reactor, que se ve muy afectada cuando se producen cambios en la temperatura inicial o en la entrada al reactor.

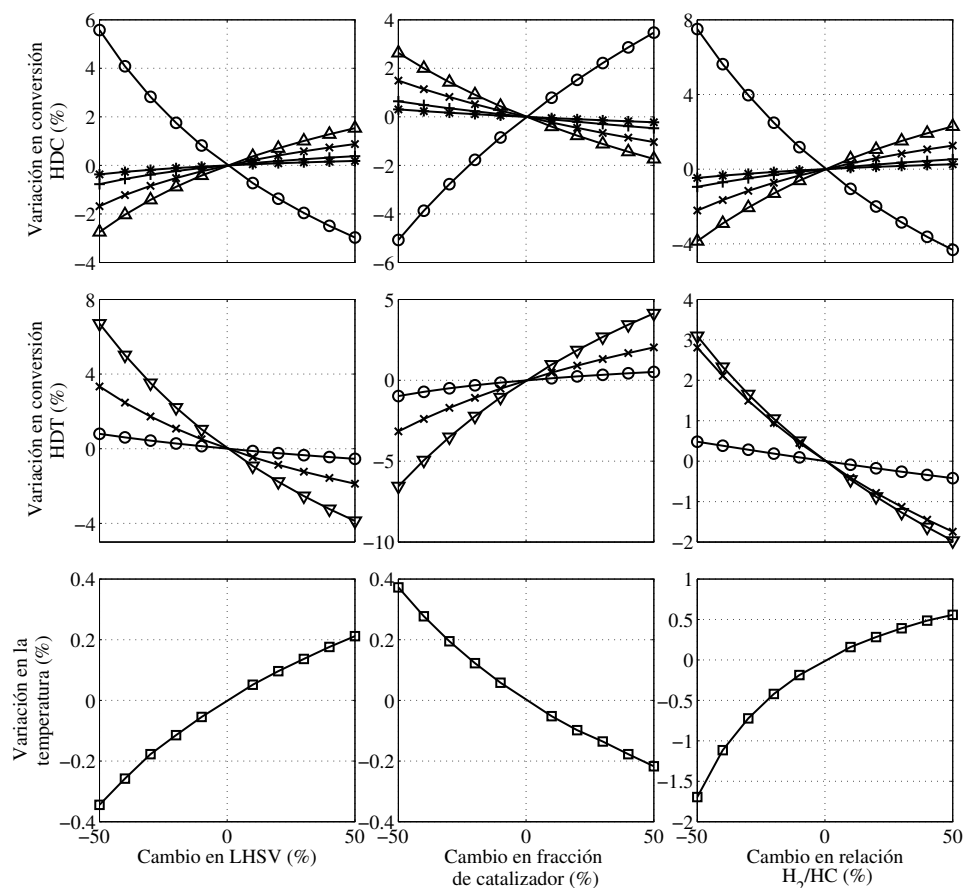


Figura 3.15: Análisis de sensibilidad de HDC; (o) Residuo, (Δ) Gasóleo de vacío, (x) Destilados intermedios, (+) Nafta, (*) Gases, HDT; (o) Azufre, (Δ) Asfaltenos, (x) CCR y temperatura de salida para cambios en LHSV, fracción de catalizador y relación H_2 -hidrocarburo.

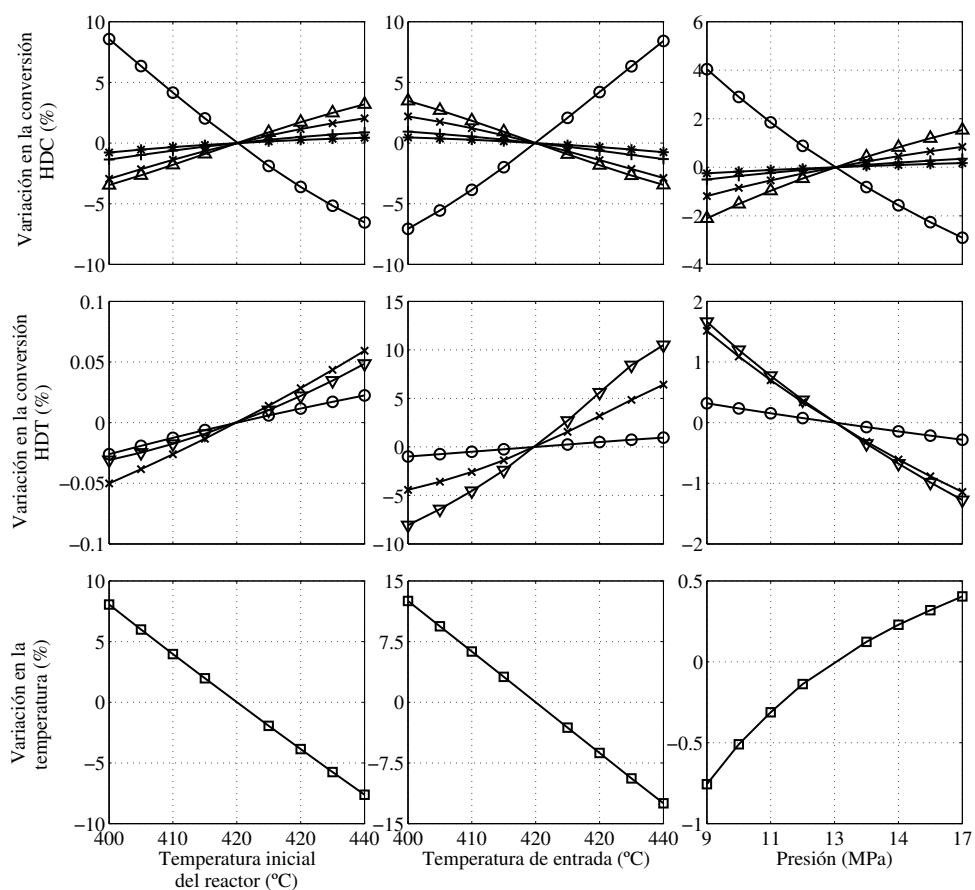


Figura 3.16: Análisis de sensibilidad para HDC; (o) Residuo, (Δ) Gasóleo de vacío, (x) Destilados intermedios, (+) Nafta, (*) Gases, HDT; (o) Azufre, (Δ) Asfaltenos, (x) CCR y Temperatura de salida para variaciones en la temperatura inicial, temperatura de entrada y presión de operación.

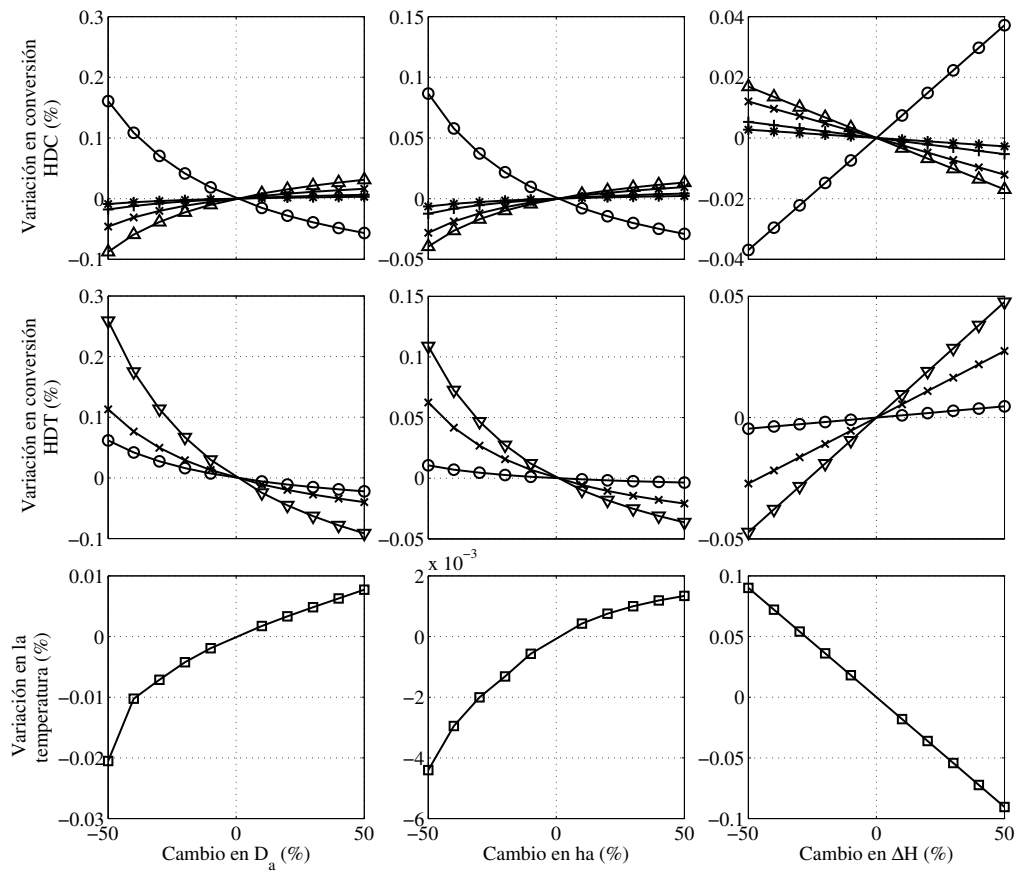


Figura 3.17: Análisis de sensibilidad para HDC; (○) Residuo, (Δ) Gasóleo de vacío, (x) Destilados intermedios, (+) Nafta, (*) Gases, HDT; (○) Azufre, (Δ) Asfaltenos, (x) CCR y Temperatura de salida para variaciones en el coeficiente de dispersión axial (D_a), coeficiente convectivo de transferencia de calor (h_a) y calor de reacción (ΔH).

Capítulo 4

Estimación de estados

Como ya se mencionó con anterioridad los modelos presentados en las secciones anteriores pueden ser aplicables a cualquier tipo de sistema reaccionante en fase dispersa y evidentemente a cualquier tipo de modelo cinético. Una parte fundamental en el desarrollo de los modelos son las consideraciones a tomar en cuenta para simplificar el modelo y su posterior solución por medio de métodos numéricos. Sin embargo estas simplificaciones conllevan a la formulación de modelos con cierto grado de incertidumbre y a que las estimaciones obtenidas no sean las óptimas. Esta sección tiene como objetivo aplicar el filtro de kalman extendido para mejorar las estimaciones de los estados del proceso con base a los modelos desarrollados previamente. En principio, se explora la configuración de CSTR seguida por la implementación en un reactor SPR, en ambos casos únicamente se trabaja con los reactores de escala laboratorio, no dejando de lado la posibilidad de implementar estos algoritmos a un proceso comercial. En ambos reactores se supone que solo las mediciones de temperatura son accesibles, entonces la tarea de los filtros es ajustar las estimaciones de la composición basándose en dichas observaciones de temperatura considerando funciones de ruido aleatorio en el proceso y en las mediciones.

4.1 CSTR

4.1.1 Planteamiento

Basado en el modelo presentado en las ecuaciones 3.1 - 3.13 e incluyendo la parte térmica, el modelo del reactor CSTR se vuelve:

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = \frac{\dot{m}_T}{m_T} (\mathbf{y}^{in} - \mathbf{y}) + \frac{1}{m_T} r(\mathbf{y}, T) \quad (4.1)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{m}_T}{m_T C_p} (T^{in} - T) + \frac{(-\Delta_r H)}{m_T C_p} r(\mathbf{y}, T) + \frac{UA}{m_T C_p} (T_w - T) \quad (4.2)$$

De esta manera, considerando la forma general para un sistema dinámico (ecuación 1.36), se definen:

$$\mathbf{x} = (\mathbf{y} \quad T)^T \quad (4.3)$$

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}, t) = \begin{pmatrix} \frac{\dot{m}_T}{m_T} (\mathbf{y}^{in} - \mathbf{y}) + \frac{1}{m_T} r(\mathbf{x}, t) \\ \frac{\dot{m}_T}{m_T C_p} (T^{in} - T) + \frac{(-\Delta_r H)}{m_T C_p} r(\mathbf{x}, t) + \frac{UA}{m_T C_p} (T_w - T) \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

donde además las mediciones de temperatura son las únicas accesibles, por lo que la función $h(\mathbf{x}, t)$ tiene la forma:

$$\mathbf{h}(\mathbf{x}, t) = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_{(12,12)} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{x} \quad (4.5)$$

Es importante mencionar que la función de desactivación del catalizador depende directamente del tiempo de residencia de las partículas del catalizador dentro del reactor. Por lo general, en este tipo de operaciones existe una incertidumbre originada por la obtención de los parámetros cinéticos, así como por la complejidad natural del sistema. Además, la única salida que se puede observar en una operación dinámica es la temperatura, donde también se pueden presentar incertidumbres asociadas con los dispositivos de medición. El modelo y los ruidos de medición están representados por las ecuaciones 4.6-4.8 para cada variable de estado (vector \mathbf{G}) y medición de temperatura (escalar \mathbf{R}).

$$\mathbf{G} = (0.1 \quad 0.1 \quad 0.1 \quad 0.005 \quad 0.2 \quad 2 \quad 2 \quad 1 \quad 500 \quad 200 \quad 0.001 \quad 0.005 \quad 1) \quad (4.6)$$

$$\mathbf{Q} = \mathbf{I}_{(13,13)} \quad (4.7)$$

$$\mathbf{R} = 1 \quad (4.8)$$

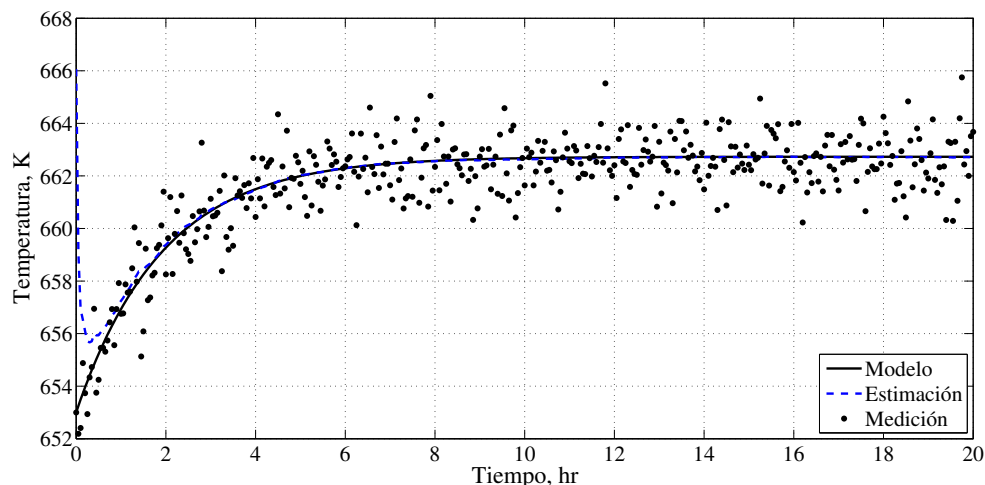


Figura 4.1: Estimaciones de temperatura en el CSTR con incertidumbre de mediciones.

4.1.2 Simulaciones

Para corroborar el algoritmo del filtro, dos casos particulares fueron analizados y discutidos antes de la implementación en el CSTR con ruido de proceso y medición. En el primer caso, el filtro kalman extendido se evaluó considerando que solo existe ruido de medición, por lo que se consideró que el modelo del reactor no tiene incertidumbre en ninguno de los parámetros cinéticos u operativos. En la Figura 4.1 se presentan las simulaciones de la planta (modelo), la estimación del filtro y la medición, las tres para el perfil dinámico de temperatura. Como puede verse, a pesar de la diferencia en la estimación inicial y en el valor de la planta, la estimación sigue y converge al modelo después de una hora de simulación ya que las incertidumbres solo están presentes en las mediciones, por lo tanto la ganancia de kalman se ajusta para forzar a las estimaciones a seguir las predicciones del modelo. Este comportamiento se corrobora en la Figura 4.2, donde las estimaciones de los componentes de las reacciones de hidrodésintegración e hidrotratamiento siguen las predicciones del modelo de manera adecuada.

El segundo caso, considerando que únicamente se presenta ruido de proceso se presenta en las Figuras 4.3 y 4.4, aquí la incertidumbre en el modelo se propaga a través de las mediciones, por lo que se obliga a las estimaciones a seguir las mediciones de temperatura y ajustar las predicciones de las variables de hidrodésintegración e hidrotratamiento. Finalmente, para analizar la utilidad del filtro Kalman extendido, la Figura 4.5 presenta las simulaciones para la planta, la estimación y la medición del perfil de temperatura cuando

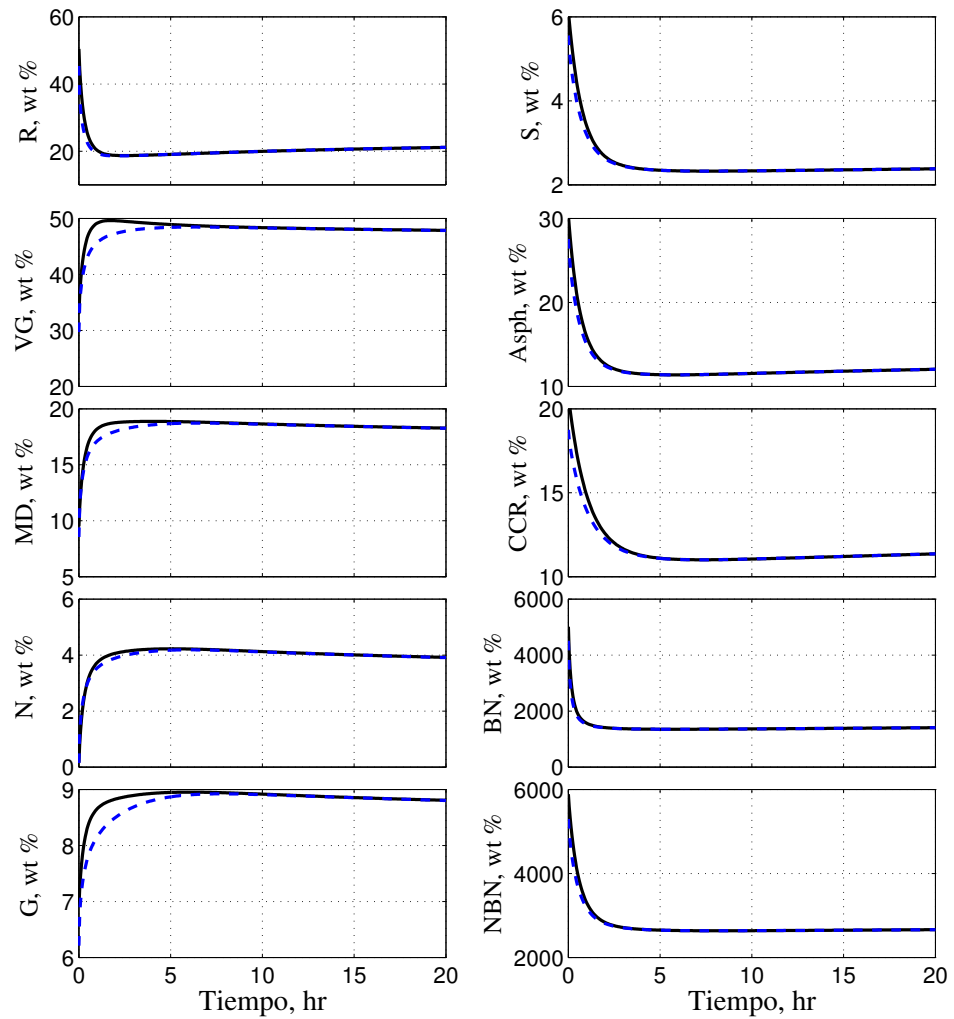


Figura 4.2: Estimaciones de HDC y HDT en el CSTR con incertidumbre de mediciones. (—) Modelo con incertidumbre, (---) Estimaciones del EKF.

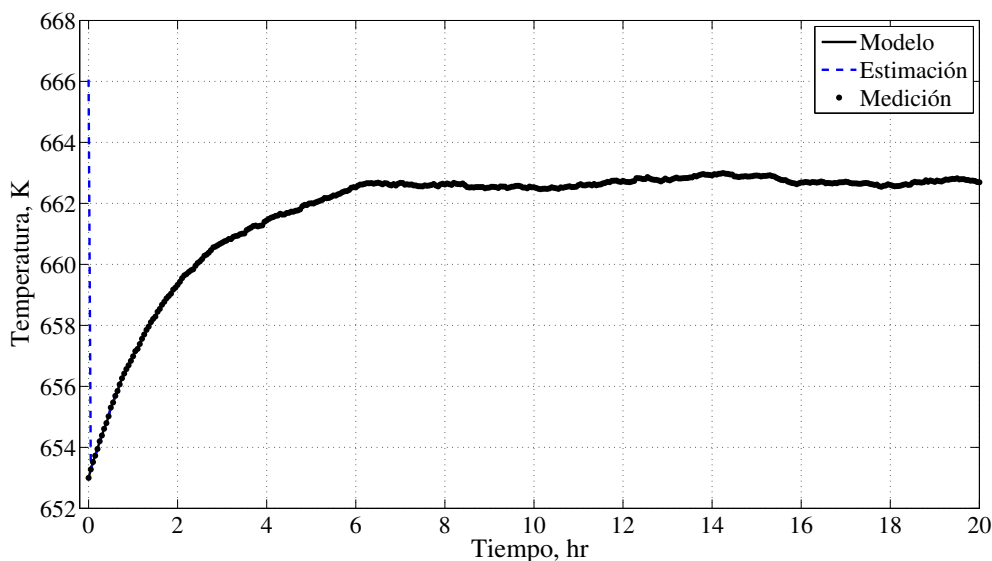


Figura 4.3: Estimaciones de temperatura en el CSTR con incertidumbre de modelo.

se presentan incertidumbres tanto en el modelo como en las mediciones. Como se esperaba, la estimación varía entre la predicción del modelo y la medición de temperatura y se mantiene entre dichos valores lo que proporciona buenas estimaciones. La Figura 4.6 muestra las estimaciones de composiciones para las reacciones de hidrodeseintegración e hidrotratamiento, donde se puede observar una buena concordancia entre las predicciones del modelo y las predicciones basadas en las mediciones de temperatura. También es importante mencionar que a pesar de solo tomar en cuenta las mediciones de temperatura en línea con un tiempo de muestra de tres minutos, el algoritmo pudo calcular estimaciones precisas. Además del filtro kalman extendido, también se implementó un filtro kalman simple para evaluar el rendimiento del algoritmo con una aproximación simple, donde la matriz jacobiana que se muestra en la ecuación REF se evalúa únicamente en un punto de referencia conocido. Aunque la diferencia en las predicciones entre el filtro kalman regular y el filtro kalman extendido son mínimas, como se puede ver en la Figura 4.7 para la temperatura, el residuo y la composición de azufre, el filtro kalman regular requiere aproximadamente el mismo tiempo de cálculo (alrededor de 0.7 segundos) comparación con los 0.8 segundos del EKF en cada iteración) ya que es necesario evaluar la matriz jacobiana en cada paso del tiempo debido a la función de desactivación del catalizador. Dada esa condición, no ofrece ninguna ventaja simplificar el algoritmo mientras que el modelo de la planta sigue siendo no lineal, ya que

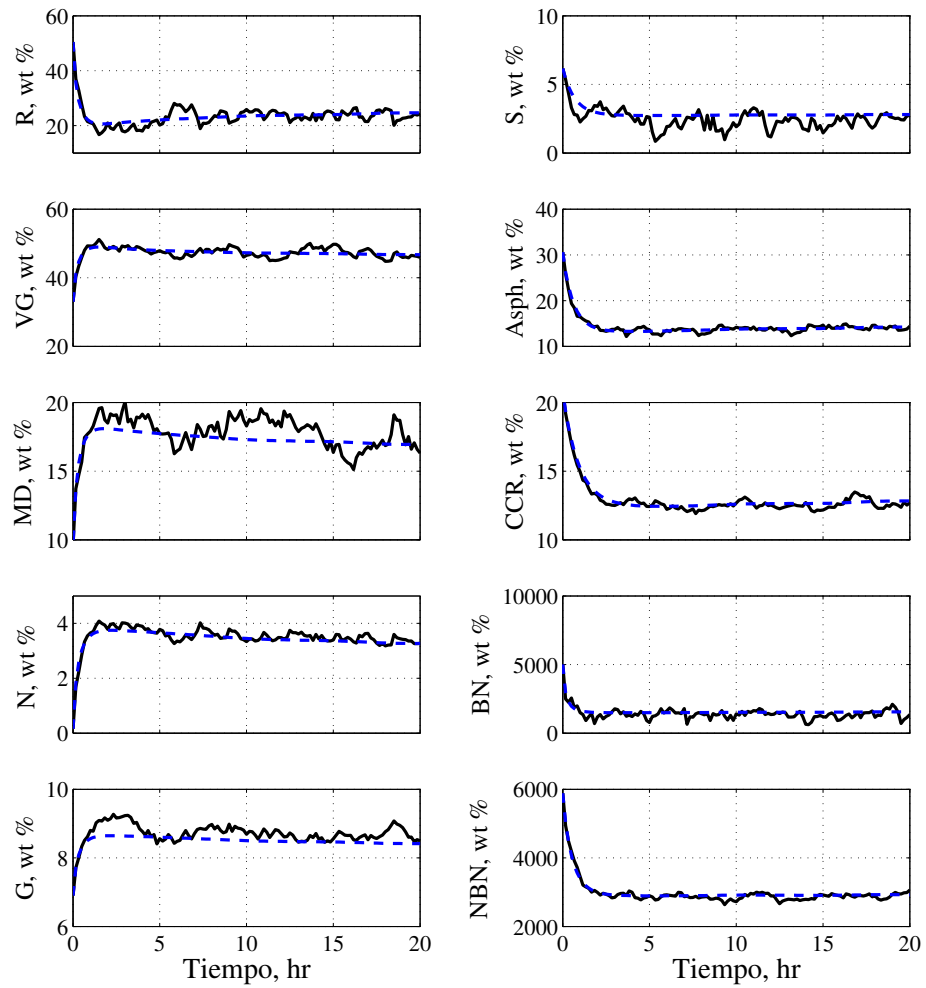


Figura 4.4: Estimaciones de HDC y HDT en el CSTR con incertidumbre de modelo. (—) Modelo con incertidumbre, (---) Estimaciones del EKF.

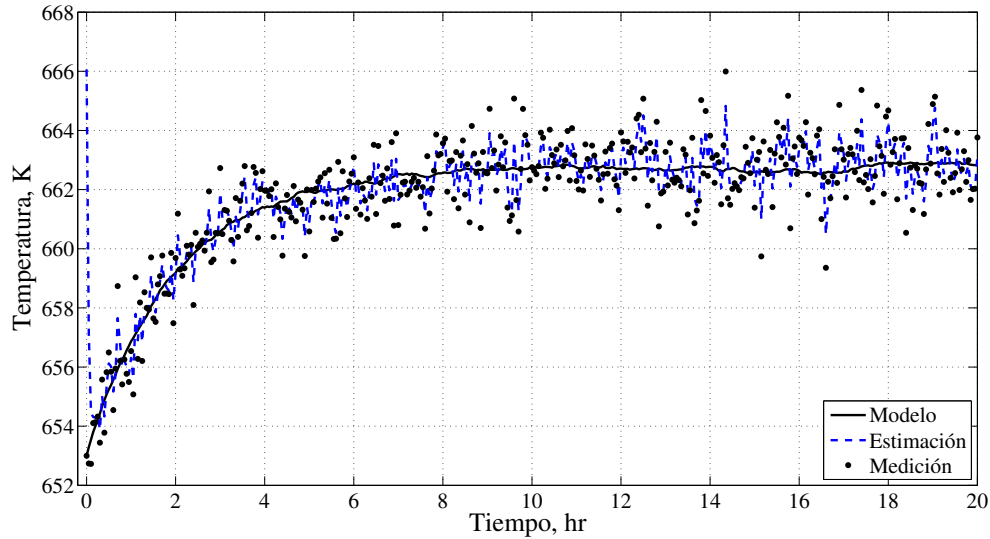


Figura 4.5: Estimaciones de temperatura en el CSTR con incertidumbre de modelo y mediciones.

el tiempo de cálculo aún es grande y se debe conocer un estado estable de referencia, lo que también limita el rango de aplicabilidad del algoritmo para cualquier tipo de variación en la operación.

4.2 SPR

4.2.1 Planteamiento

Basado en el modelo presentado en las ecuaciones 3.14 - 3.25 y considerando la parte térmica, el modelo del reactor experimental tipo SPR se vuelve:

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \tau} = -\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial z} + \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{y}}{\partial z^2} + \frac{L}{m_T u} r(\mathbf{y}, T) \quad (4.9)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = -\frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{Pe_H} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{L}{m_T C_{pu}} (-\Delta_r H) r(\mathbf{y}, T) + \frac{LUA}{m_T C_{pu}} (T_w - T) \quad (4.10)$$

En este caso, para facilitar la implementación del algoritmo se trabaja con un modelo adimensional, donde z es la coordenada axial adimensional, $0 \leq z \leq 1$, Pe and Pe_H son los números de Peclet para la dispersión axial másica y térmica, C_p es la capacidad calorífica y $(-\Delta_r H)$ el calor de reacción. Finalmente

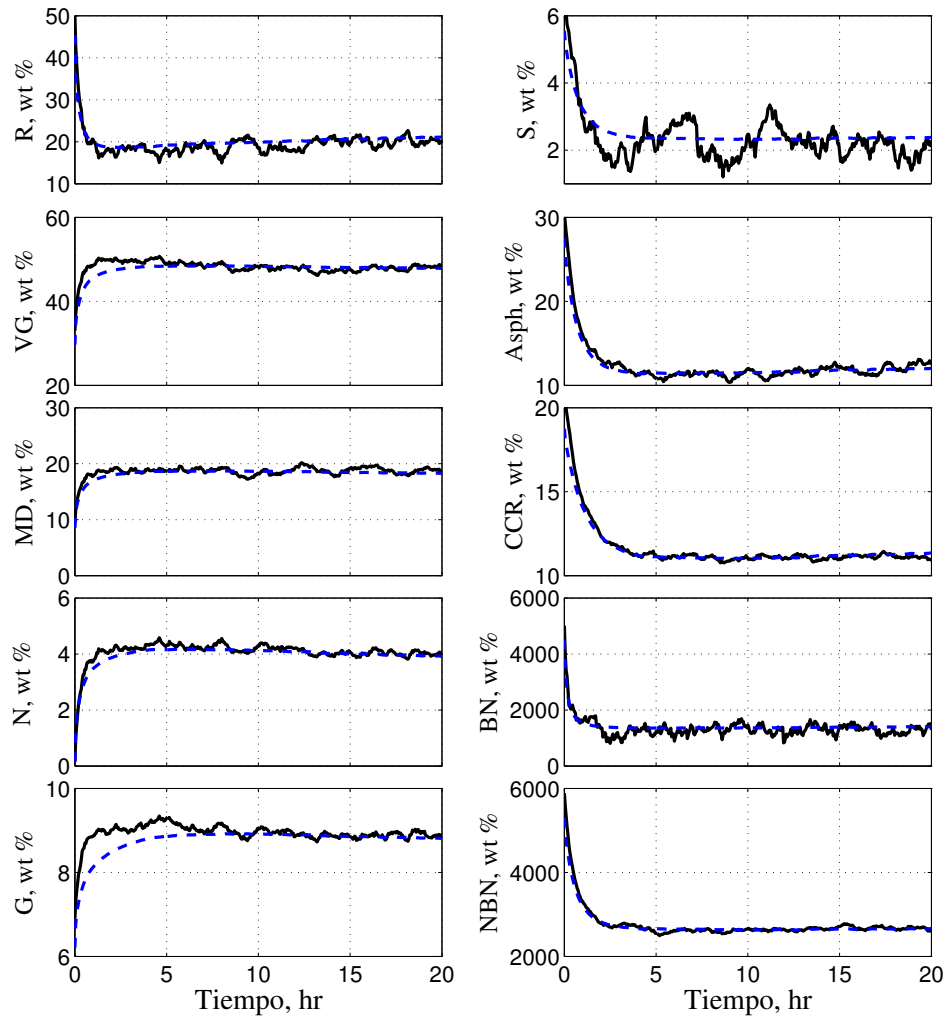


Figura 4.6: Estimaciones de HDC y HDT en el CSTR con incertidumbre de modelo y mediciones. (—) Modelo con incertidumbre, (---) Estimaciones del EKF.

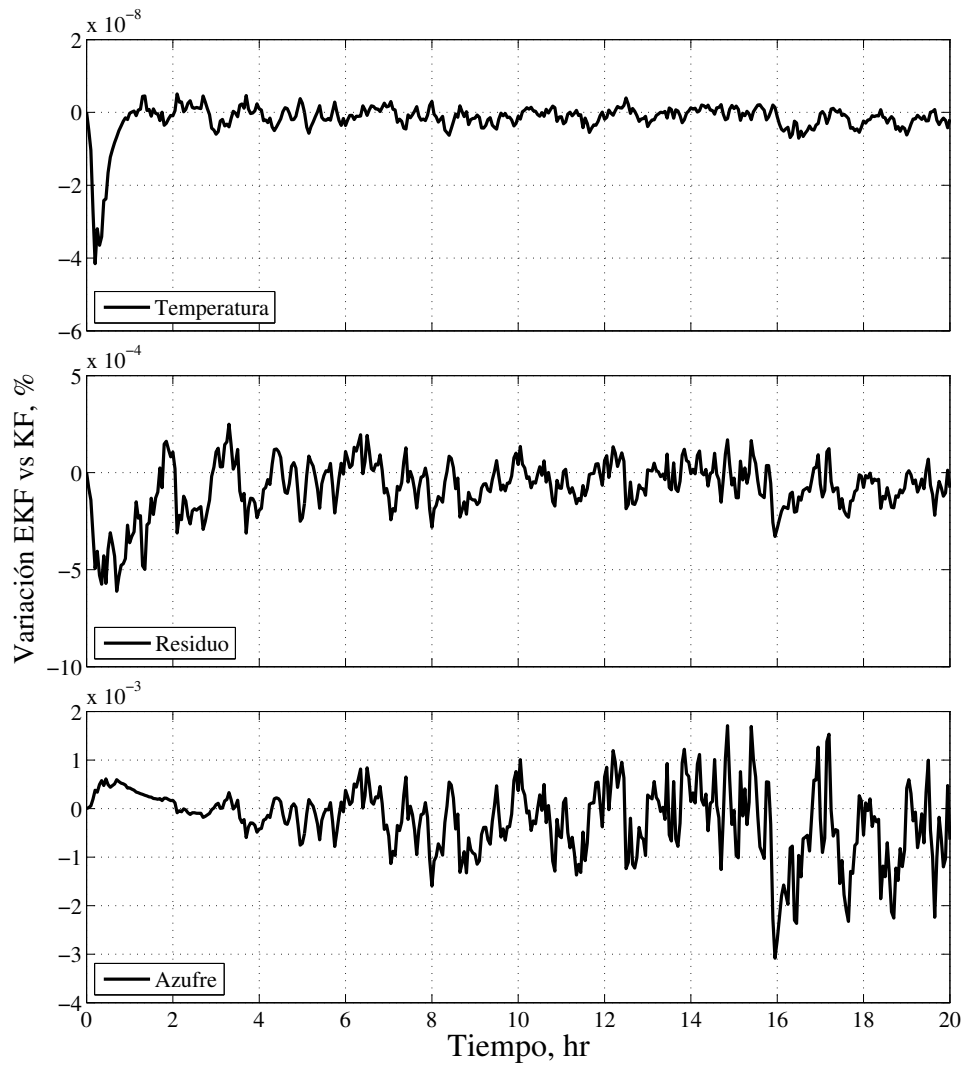


Figura 4.7: Comparativo KF vs EKF para el CSTR para la temperatura (K), composición de residuo (wt %) y composición de azufre (wt %).

el vector $r(\mathbf{y}, T)$ representa al modelo cinético para las reacciones de hidro-desintegración e hidrotratamiento. Para el desarrollo del filtro es necesario discretizar el sistema compuesto por las ecuaciones 4.9-4.10 para lo cual se utilizará el método de colocación ortogonal presentado en la Sección 2.5. Entonces se consideraran 3 puntos internos y dos externos, lo que lleva al sistema simplificado que se muestra en las ecuaciones 4.11-4.12 con $N = 5$.

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \tau} = -\Phi_1 \mathbf{y} + \frac{1}{Pe} \Phi_2 \mathbf{y} + \frac{L}{m_T u} r(\mathbf{y}, T) \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \tau} = & -(P_1 P_0^{-1})T + \frac{1}{Pe_H} (P_2 P_0^{-1})T + \frac{L}{m_T C_{pu}} (-\Delta_r H) r(\mathbf{y}, T) \\ & + \frac{LUA}{m_T C_{pu}} (Tw - T) \end{aligned} \quad (4.12)$$

donde P_0, P_1, P_2 , son las matrices compuestas por los coeficientes de los polinomios, $\dim P_{0,1,2} = (N-1) \times (N-1)$ y $\Phi_1 = \text{diag}(P_1 P_0^{-1})$, $\Phi_2 = \text{diag}(P_2 P_0^{-1})$ y $\dim \Phi_{1,2} = (12 \times (N-1), 12 \times (N-1))$. Siguiendo la formulación de la ecuación 1.36, el sistema se vuelve:

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \mathbf{y} & T \end{pmatrix}^T \quad (4.13)$$

$$f(\mathbf{x}, t) = \begin{pmatrix} -\Phi_1 \mathbf{y} + \frac{1}{Pe} \Phi_2 \mathbf{y} + \frac{L}{m_T u} r(\mathbf{x}) \\ -(P_1 P_0^{-1})T + \frac{1}{Pe_H} (P_2 P_0^{-1})T + \frac{L}{m_T C_{pu}} (-\Delta_r H) r(\mathbf{x}) + \beta \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

$$h(\mathbf{x}, t) = C\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_{(12 \times (N-1), 12 \times (N-1))} & \mathbf{0}_{12 \times (N-1), (N-1)} \\ \mathbf{0}_{(N-1), 12 \times (N-1)} & I_{(N-1) \times (N-1)} \end{pmatrix} \mathbf{x} \quad (4.15)$$

donde $\dim \mathbf{x} = 13 \times (N-1)$ y $\beta = \frac{LUA}{m_T C_{pu}} (Tw - T)$. Finalmente la incertidumbre en el modelo y en las mediciones son considerados por las ecuaciones 4.16-4.18 con el vector \mathbf{G} y la matriz \mathbf{R} asociados con las incertidumbres del modelo y

de las mediciones.

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mathbf{0.1}_{(N-1) \times 1} \\ \mathbf{0.1}_{(N-1) \times 1} \\ \mathbf{0.1}_{(N-1) \times 1} \\ \mathbf{0.005}_{(N-1) \times 1} \\ \mathbf{0.2}_{(N-1) \times 1} \\ \mathbf{2}_{(N-1) \times 1} \\ \mathbf{2}_{(N-1) \times 1} \\ \mathbf{1}_{(N-1) \times 1} \\ \mathbf{500}_{(N-1) \times 1} \\ \mathbf{200}_{(N-1) \times 1} \\ \mathbf{0.001}_{(N-1) \times 1} \\ \mathbf{0.005}_{(N-1) \times 1} \\ \mathbf{1}_{(N-1) \times 1} \end{pmatrix}^T \quad (4.16)$$

$$\mathbf{Q} = \mathbf{I}_{13 \times (N-1) \times 13 \times (N-1)} \quad (4.17)$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{I}_{(N-1) \times (N-1)} \quad (4.18)$$

4.2.2 Simulaciones

Las simulaciones se realizaron bajo cambios en escalón en la temperatura de la pared para analizar la no linealidad del sistema y corroborar la confiabilidad del EKF. El primer cambio se implementó una vez que el reactor alcanzó el primer estado estable alrededor de una hora de operación, luego la temperatura de la pared se disminuyó 20 grados, el segundo cambio se llevo a cabo una vez que el sistema alcanzó un nuevo estado estable, aproximadamente después de dos horas de operación, entonces la temperatura de la pared se aumentó 40 grados. Similar al caso del CSTR, el algoritmo se analizó en dos casos base. En el primero se asumió que el modelo describe de manera confiable el comportamiento del reactor y que solo hay desviaciones en las mediciones de temperatura. Este caso se muestra en la Figura 4.8, donde se puede observar que, dado que solo se considera el ruido de la medición, la estimación sigue la predicción del modelo, al igual que en la Figura 4.9 donde se presentan el resto de las variables de estado a la salida del reactor.

El segundo caso se muestra en las Figuras 4.10 y 4.11, donde las predicciones del modelo se toman en cuenta con la presencia de incertidumbres en todas las predicciones, a pesar de que este ruido se propaga a través de las mediciones de temperatura, la estimación sigue las mediciones de temperatura y el algoritmo es capaz de ajustar las predicciones de la composición con base a tales medidas.

En la Figura 4.12 se muestra una simulación donde se toman en cuenta las incertidumbres del modelo y de la medición. Se puede ver que aunque el

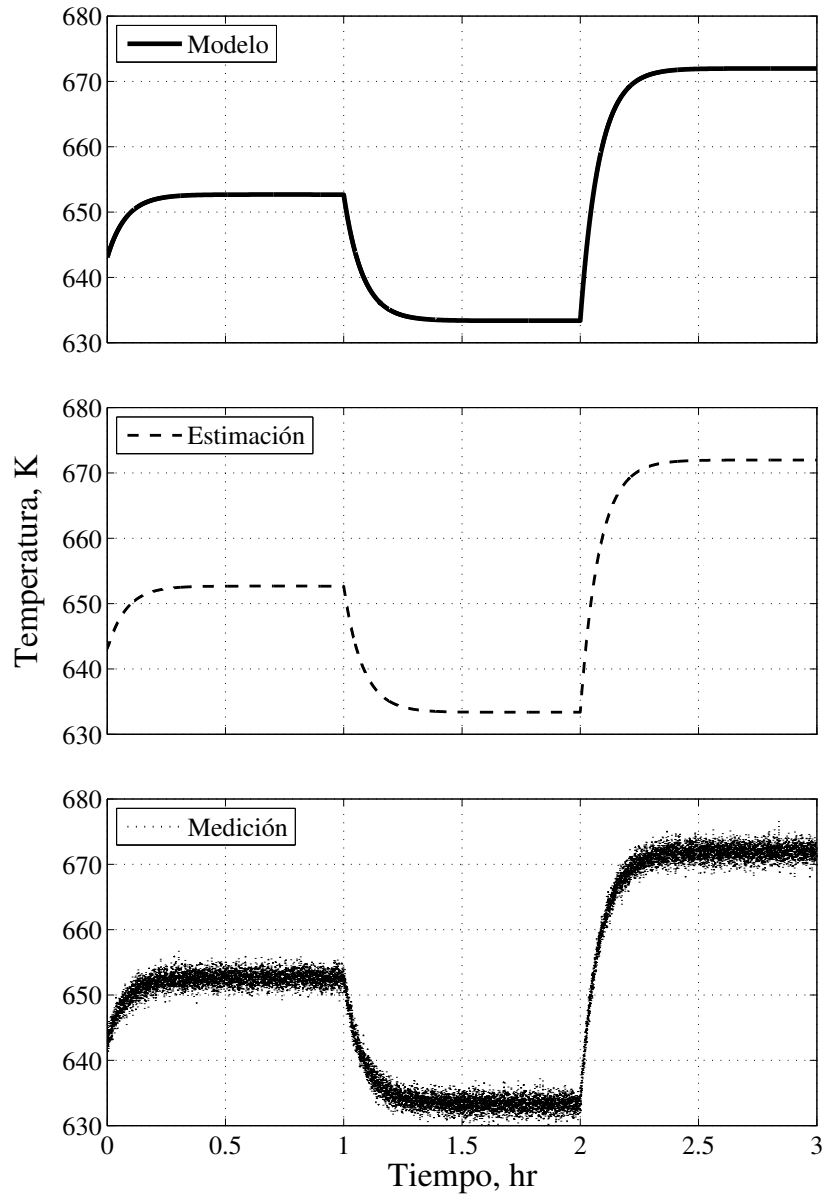


Figura 4.8: Estimaciones de temperatura con incertidumbre de mediciones.

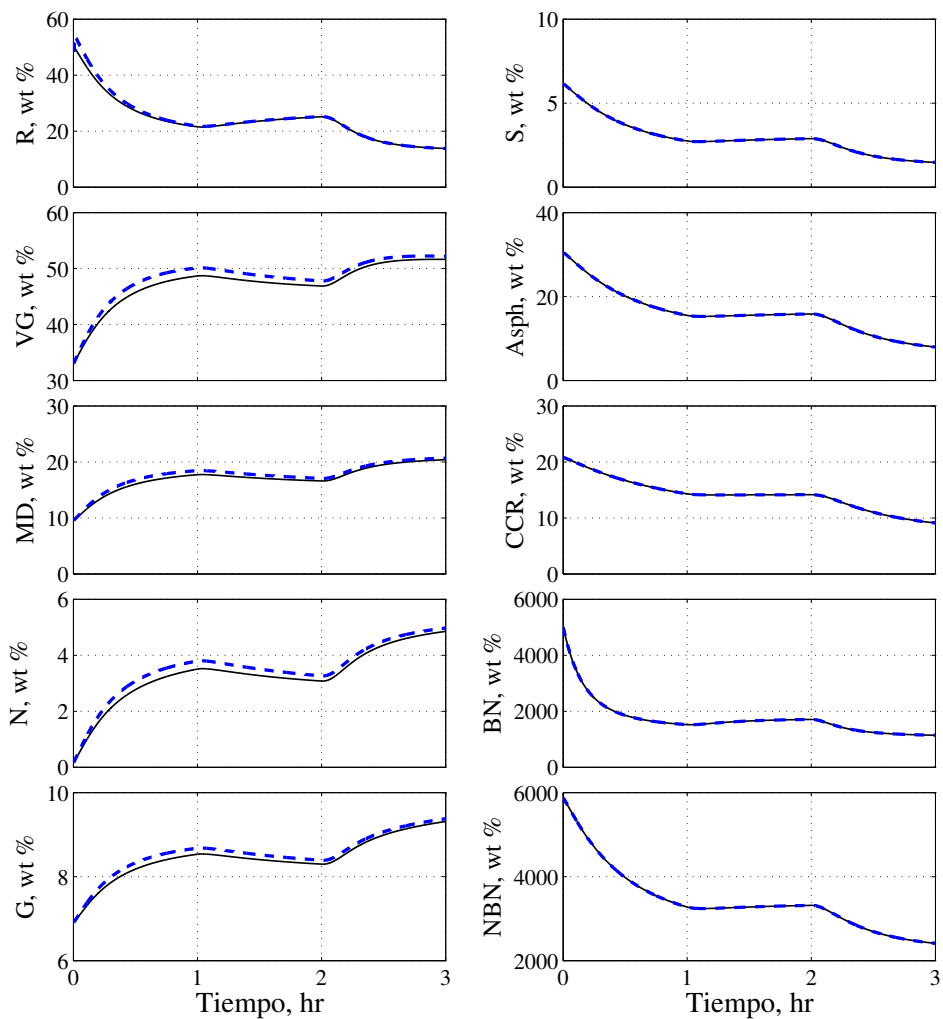


Figura 4.9: Estimaciones de HDC y HDT en el SPR con incertidumbre de mediciones. (—) Modelo con incertidumbre, (- -) Estimaciones del EKF.

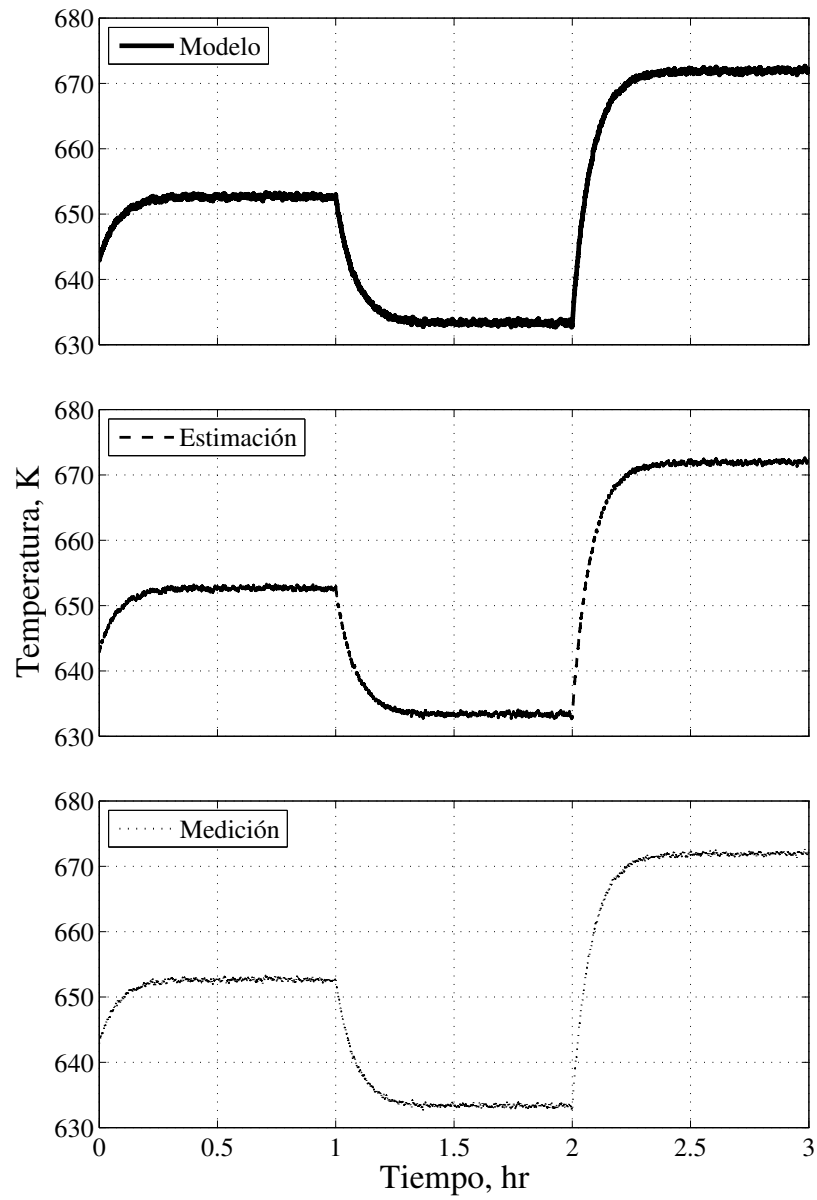


Figura 4.10: Estimaciones de temperatura con incertidumbre de modelo.

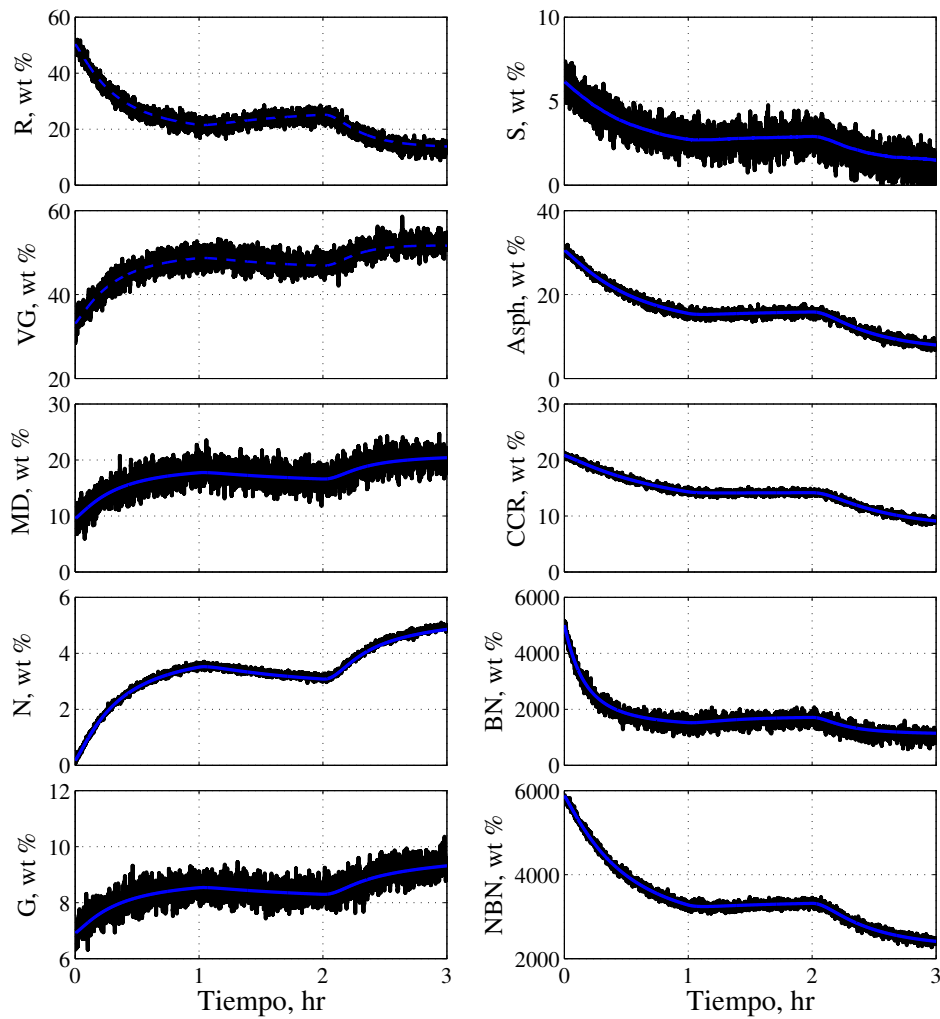


Figura 4.11: Estimaciones de HDC y HDT en el SPR con incertidumbre de modelo.
(-) Modelo con incertidumbre, (- -) Estimaciones del EKF.

ruido de la predicción del modelo se propaga a la medición y que la medición tiene su propia desviación, la temperatura estimada permanece en el medio de ambas simulaciones, se obtiene una buena aproximación de la planta. La Figura 4.13 muestra las predicciones del modelo y las estimaciones del EKF a la salida del reactor en donde se puede observar que a pesar de tener solo cinco dispositivos de medición para la temperatura a lo largo del reactor y de no tener una observación de las composiciones en línea, el algoritmo es capaz de predecir los estados de la composición basándose únicamente en las mediciones de temperatura.

Finalmente, en la Figura 4.14, se muestra la diferencia entre el EKF y el KF para algunas de las variables de estado; temperatura y composiciones para dos de los componentes representativos en las reacciones de HDC y HDT. Las estimaciones de temperatura basadas en EKF y KF son muy similares, ya que las observaciones están disponibles en el proceso. Sin embargo, a diferencia del caso del CSTR, para las composiciones de residuos y azufre, las predicciones son bastante diferentes, con variaciones de 0-3% y 0-80%, lo que indica que el KF no es un algoritmo confiable para el reactor tubular dada su alta no linealidad.

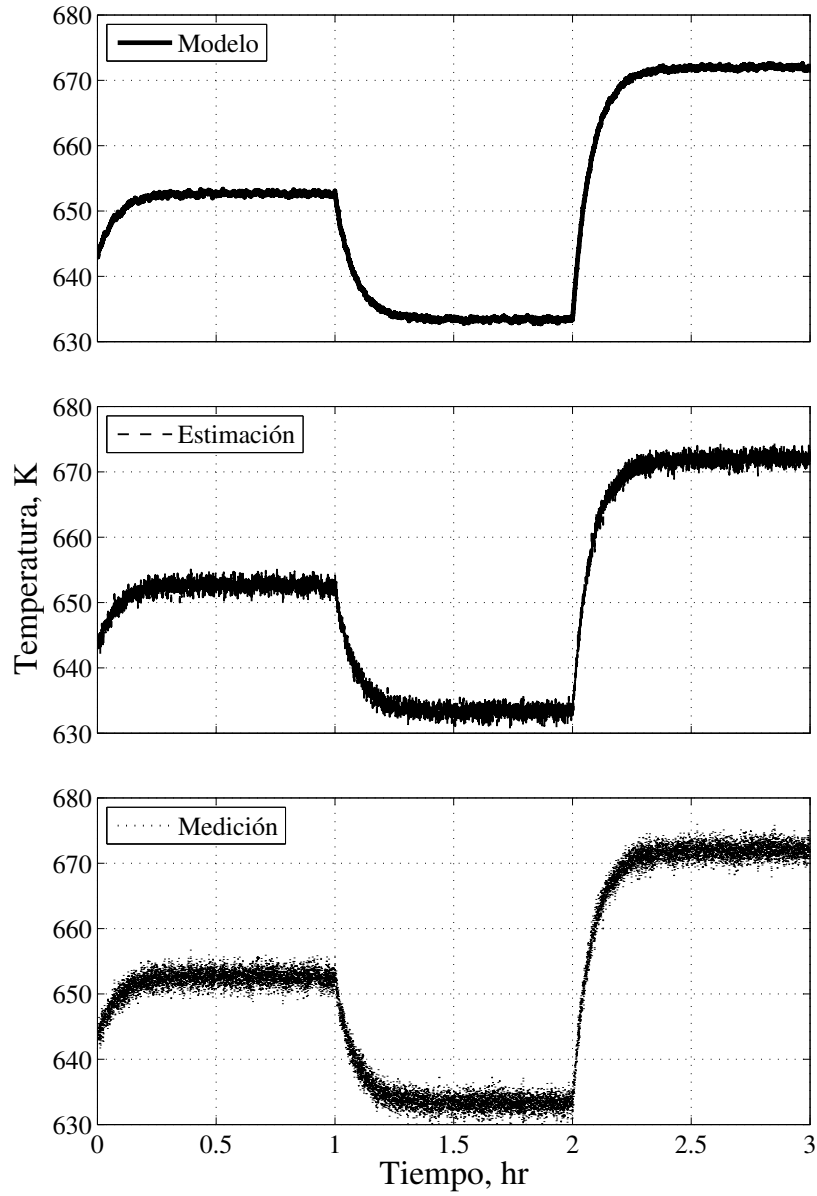


Figura 4.12: Estimaciones de temperatura con incertidumbre de modelo y mediciones.

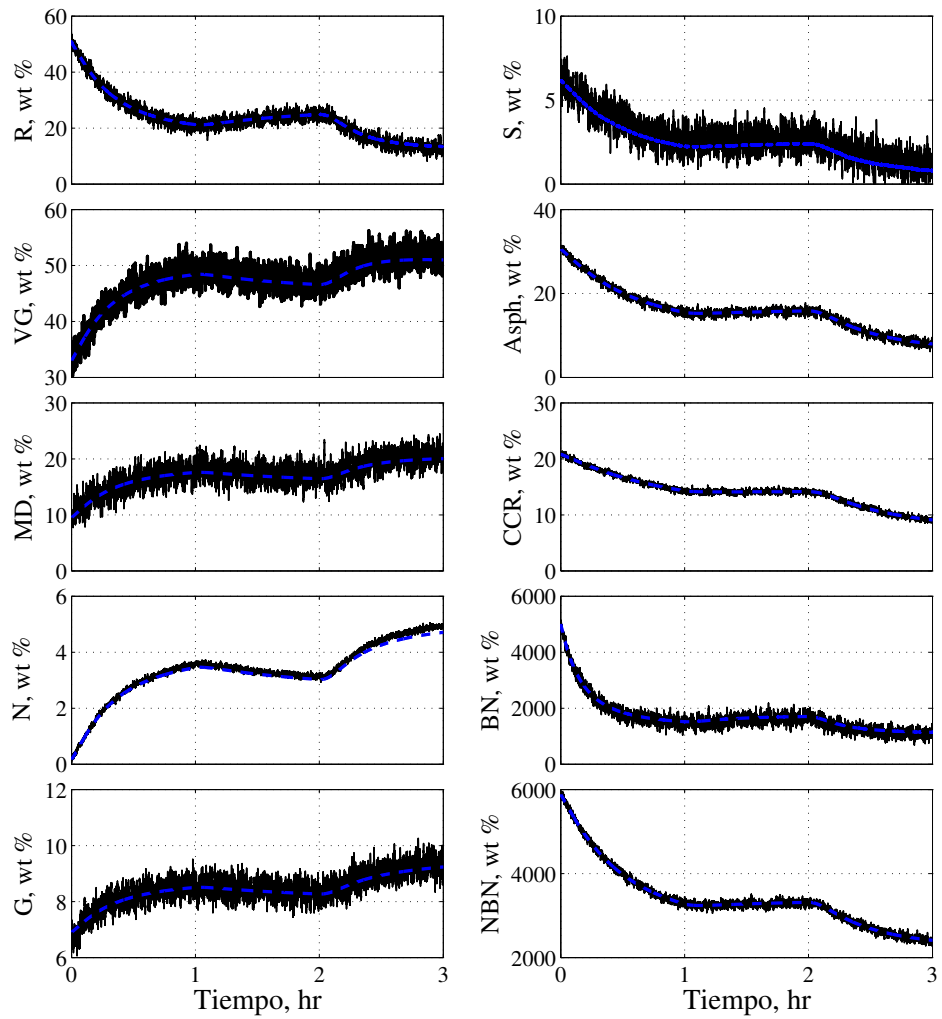


Figura 4.13: Estimaciones de HDC y HDT en el SPR con incertidumbre de modelo y mediciones. (—) Modelo con incertidumbre, (---) Estimaciones del EKF.

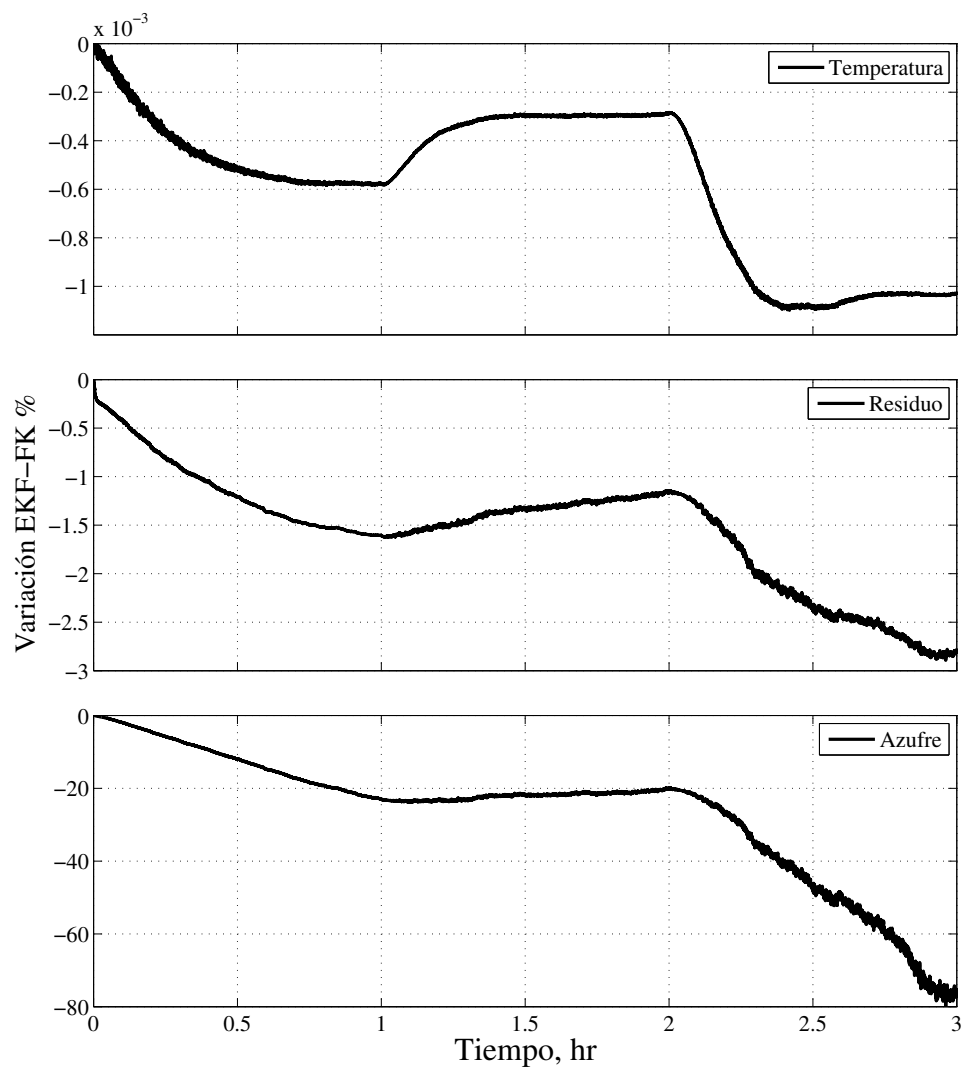


Figura 4.14: Comparativo KF vs EKF para el SPR para la temperatura (K), composición de residuo (wt %) y composición de azufre (wt %).

Conclusiones

El modelado matemático de reactores multifásicos es una tarea difícil debido principalmente a la complejidad de la hidrodinámica involucrada. Se ha encontrado que la variable principal es la velocidad del gas la cual tiene influencia directa en casi todos los parámetros del modelo, como la fracción de gas y líquido en el reactor, los coeficientes de dispersión y de transferencia de masa, e incluso las velocidades de sedimentación de las partículas. Sin embargo a pesar de estas complejidades, es posible desarrollar un modelo simplificado que represente de manera adecuada la operación del reactor, utilizando entre otras cosas, correlaciones para estos parámetros hidrodinámicos.

A pesar de la incertidumbre que existe en los parámetros hidrodinámicos, el modelo preferido para describir el comportamiento de reactores en fase dispersa para distintos sistemas reaccionantes es el modelo de dispersión axial. En lo que respecta a sistemas de hidrodesintegración de crudo sólo unos pocos autores se han enfocado en desarrollar modelos prácticos que sean capaces de describir la operación, en la mayoría de los trabajos, el enfoque seleccionado es de CFD a pesar del esfuerzo computacional, y de la poca versatilidad del modelo para fines de control u optimización.

Por otro lado, una de las principales problemáticas en el desarrollo de modelos para sistemas de hidrodesintegración en fase dispersa es la falta de información experimental. Los modelos existentes se han validado utilizando información experimental obtenida para diferentes sistemas reaccionantes. Por lo que se hace evidente la necesidad de desarrollar marcos experimentales detallados de este tipo de sistemas.

Las reacciones de hidrodesintegración e hidrotratamiento, se han modelado en distintos tipos de reactores. En principio y a escala experimental, se consideran los reactores tipo CSTR y SPR isotérmicos. Los modelos cinéticos utilizados están basados en parámetros intrínsecos incluyendo términos de desactivación del catalizador asociados con la deposición de coque y metales.

Las simulaciones dinámicas se obtuvieron por medio del método de colocación ortogonal y posteriormente por el método de Runge-Kutta, las cuales han mostrado un comportamiento similar en el CSTR y SPR. Como se esperaba, se alcanzó una mayor conversión de las fracciones del residuo en el

SPR ya que el factor de efectividad es igual a la unidad debido al tamaño pequeño de las partículas de catalizador, además ya que el catalizador se alimenta constantemente durante la operación, no se alcanza un alto grado de desactivación. Los resultados de la simulación en estado estacionario para los reactores experimentales han demostrado que es posible aproximar un reactor de fase de dispersa para hidrogenación catalítica con un modelo de dispersión axial con coeficientes de velocidad de reacción apropiados. Como se esperaba, para fines puramente experimentales, el CSTR tiene algunas ventajas en comparación con el SPR debido principalmente a su costo bajo y facilidad en la operación. También se encontró que para fines de modelado, el SPR experimental se puede aproximar convenientemente por medio de un modelo de dispersión axial.

Posteriormente, también fue posible modelar y simular con éxito un reactor de fase de dispersa de tamaño comercial considerando los efectos de dispersión axial y radial para las variables de estado. En este caso las ecuaciones del modelo fueron parcialmente discretizadas con diferencias centrales finitas en las derivadas posicionales y se resolvieron adecuadamente mediante el método de Runge-Kutta de cuarto orden. Se supuso que la operación no era isotérmica, sin embargo, las simulaciones demostraron que el reactor opera de manera casi isotérmica, con una diferencia de temperaturas de 1-2 °C. Además, las simulaciones dinámicas y de estado estable han demostrado que se puede exhibir un perfil radial constante debido a la alta relación H₂-hidrocarburo y el largo tiempo de residencia de la alimentación dentro del reactor. Por lo tanto, un modelo de dispersión axial representa una buena aproximación para describir el sistema para dinámicas y rendimientos en estado estable.

También se demostró mediante un análisis de sensibilidad que los parámetros que requiere el modelo se pueden estimar adecuadamente a través de las correlaciones existentes, ya que las variaciones en los valores de estos parámetros no producen una gran variación en las predicciones del modelo, en el caso particular del coeficiente de dispersión axial, coeficiente de transferencia de calor convectivo y el calor de reacción.

Finalmente se evaluó el desempeño del modelo implementando un algoritmo de optimización para las estimaciones de los estados utilizando un filtro Kalman extendido considerando incertidumbres en el modelo y en las mediciones de la temperatura del reactor. Las predicciones se llevaron a cabo de manera adecuada permitiendo mejorar considerablemente la utilidad del modelo tanto para la simulación de reactores a escala experimental como para una posible implementación en plantas industriales. Adicionalmente se realizó un comparativo entre un filtro de kalman regular y un filtro de Kalman extendido para ambos reactores, donde en el caso del CSTR se no se encontró una gran diferencia entre la implementación de uno u otro algoritmo para la

estimación de estados, sin embargo, para el SPR tubular, se encontró que el filtro regular no es una opción confiable, ya que el tiempo de cálculo es aproximadamente el mismo que en el EKF y la diferencia entre las estimaciones varía considerablemente.

Bibliografía

- [1] C. J. Calderon and J. Ancheyta. Modeling of slurry-phase reactors for hydrocracking of heavy oils. *Energy Fuels.*, 30 (4), (2016), 2525-2543.
- [2] S. Sánchez, M. A. Rodríguez, and J. Ancheyta. Kinetic model for moderate hydrocracking of heavy oils. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(25):9409–9413, 2005.
- [3] J. Ancheyta. *Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum*. CRC Press Taylor and Francis Group, 2013.
- [4] M. S. Rana, V. Samano, J. Ancheyta, and J. Díaz. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 86(9):1216–1231, 2007.
- [5] J. M., J. L. Sánchez, J. Ancheyta, and R. S. Ruiz. A review of process aspects and modeling of ebullated bed reactors for hydrocracking of heavy oils. *Catalysis Reviews*, 52(1):60–105, 2010.
- [6] E. C. V. de Toledo, P. L. de Santana, M. R. W. Maciel, and R. M. Filho. Dynamic modelling of a three-phase catalytic slurry reactor. *Chemical Engineering Science*, 56(21-22):6055–6061, 2001. Proceedings of the 5th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering.
- [7] Secretaría de energía. sistema de información energética., Octubre 2018.
- [8] J. Ancheyta, M. S. Rana, and E. Furimsky. Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial. *Catalysis Today*, 109(1):3–15, 2005.
- [9] R. J. Quann, R. A. Ware, C. Hung, and J. Wei. Catalytic hydrodemetalation of petroleum. *Advances in Chemical Engineering*, 14:95–259, 1988.
- [10] M. Guisnet, F. Alvarez, G. Giannetto, and G. Perot. Hydroisomerization and hydrocracking of n-heptane on pth zeolites. effect of the porosity and

- of the distribution of metallic and acid sites. *Catalysis Today*, 1(4):415–433, 1987.
- [11] J. M. Oelderik, S. T. Sie, and D. Bode. Progress in the catalysis of the upgrading of petroleum residue: A review of 25 years of r&d on shell's residue hydroconversion technology. *Applied Catalysis*, 47(1):1–24, 1989.
- [12] T. F. Degnan and C. R. Kennedy. Impact of catalyst acid/metal balance in hydroisomerization of normal paraffins. *AIChE journal*, 39(4):607–614, 1993.
- [13] S. Zhang, D. Liu, W. Deng, and G. Que. A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology. *Energy and Fuels*, 21(6):3057–3062, 2007.
- [14] D. Liu, X. Kong, M. Li, and G. Que. Study on a water-soluble catalyst for slurry-phase hydrocracking of an atmospheric residue. *Energy and Fuels*, 23(2):958–961, 2009.
- [15] T. Jansen, D. Guerry, E. Leclerc, M. Ropars, M. Lacroix, Christophe Geantet, and M. Tayakout-Fayolle. Simulation of petroleum residue hydroconversion in a continuous pilot unit using batch reactor experiments and a cold mock-up. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53:15852–15861, 2014.
- [16] M. J. Angeles, C. Leyva, J. Ancheyta, and S. Ramírez. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst. *Catalysis Today*, (220-222):274–294, 2014.
- [17] R. V. Chaudhari and P. A. Ramachandran. Three-phase slurry reactors. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 26(2):177–201, 1980.
- [18] G. Bellussi, G. Rispoli, A. Landoni, R. Millini, D. Molinari, E. Montanari, D. Moscotti, and P. Pollesel. Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives. *Journal of Catalysis*, 308(0):189–200, 2013. 50th Anniversary Special Issue.
- [19] J. F. Kriz, M. Ternan, and J. M. Denis. Hydrocarbon processing, hydrocracking of bitumen and heavy oils. In *5th NCUT Upgrading and refining conference 2009*, 2009.
- [20] S. Ramírez, J. Martínez, and J. Ancheyta. Kinetics of thermal hydrocracking of heavy oils under moderate hydroprocessing reaction conditions. *Fuel*, 110:83–88, 2013.

- [21] D. Kennepohl and E. Sanford. Conversion of athabasca bitumen with dispersed and supported mo-based catalysts as a function of dispersed catalyst concentration. *Energy and Fuels*, 10(1):229–234, 1996.
- [22] H. Rezair and K. J. Smith. Catalyst deactivation in slurry-phase residue hydroconversion. *Energy and Fuels*, 27(10):6087–6097, 2013.
- [23] C. P. Khulbe, K. Belinko, R. J. Waugh, and M. Perreault. Process for preparing an iron-coal slurry catalyst for hydrocracking heavy oils. *US Patent 4,923,838*, 1990.
- [24] G. Noguera, S. Araujo, J. Hernández, A. Rivas, D. Mendoza, and O. Castellano. A comparative activity study of a new ultra-dispersed catalyst system for a hydrocracking/hydrotreating technology using vacuum residue oil: Merey/mesa. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(11):1979–1988, 2012.
- [25] Y. Li, J. Wang, L. Jiang, Z. Zhang, J. Liu, S. Ren, B. Zhao, and Y. Jia. Hydrocracking of heavy oil and residuum with dispersing-type catalyst. *US Patent 6,004,454*, 1999.
- [26] L. Domokos, H. Jongkind, M. S. Rigutto, E. H. C. van de Voort, and W. H. K. Stork. Hydrocracking catalyst composition. *US Patent 0,207,917*, 2006.
- [27] Y. Q. Zhu and D. L. Zhou. Study on unsupported nano-mos2 catalyst for clean fuel. *Advances Material Research*, 287-290:1860–1865, 2011.
- [28] T. Todorova, V. Alexiev, and T. Weber. Energetics and electronic properties of defects at the (100) mos2 surface studied by the perturbed cluster method. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 105(1):113–133, 2012.
- [29] N. Panariti, A. del Bianco, G. del Piero, M. Marchionna, and P. Carniti. Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts: Part 2. effect of operating conditions. *Applied Catalysis A: General*, 204(2):215–222, 2000.
- [30] H. Ortiz-Moreno, J. Ramírez, R. Cuevas, G. Marroquín, and J. Ancheyta. Heavy oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalyst: Effects of temperature, pressure and catalytic precursor. *Fuel*, 100:186–192, 2012.
- [31] M. R. Riazi. *Characterization and properties of petroleum fractions*, volume 50. ASTM international West Conshohocken, PA, 2005.

- [32] I. Elizalde, M. A. Rodríguez, and J. Ancheyta. Application of continuous kinetic lumping modeling to moderate hydrocracking of heavy oil. *Applied Catalysis A: General*, 365(2):237–242, 2009.
- [33] I. Elizalde, M.A. Rodríguez, and J. Ancheyta. Modeling the effect of pressure and temperature on the hydrocracking of heavy crude oil by the continuous kinetic lumping approach. *Applied Catalysis A: General*, 382(2):205–212, 2010.
- [34] I. Elizalde and J. Ancheyta. On the detailed solution and application of the continuous kinetic lumping modeling to hydrocracking of heavy oils. *Fuel*, 90(12):3542–3550, 2011.
- [35] H. Martinez-Grimaldo, J. C. Chavarria-Hernandez, J. Ramirez, R. Cueva., and H. Ortiz-Moreno. Prediction of sulfur content, api gravity, and viscosity using a continuous mixture kinetic model for maya crude oil hydrocracking in a slurry-phase reactor. *Energy and Fuels*, 25(8):3605–3614, 2011.
- [36] I. Elizalde, F. Mederos, S. V. Mena-Cervantes, R. Hernández-Altamirano, and J. D. Muñoz. Dynamic modeling of adiabatic reactor for hydrocracking of vgo by using of the continuous lumping approach. *Fuel Processing Technology*, 152:200–206, 2016.
- [37] L. P. de Oliveira, D. Hudebine, D. Guillaume, and J. Verstraete. A review of kinetic modeling methodologies for complex processes. *Oil and Gas Science and Technology-Revue d'IFP Energies nouvelles*, 71(3):45, 2016.
- [38] J. Ancheyta, S. Sanchez, and M. Rodriguez. Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review. *Catal. Today.*, 1(109), (2005), 76-92.
- [39] A. Quitian and J. Ancheyta. Experimental methods for developing kinetic models for hydrocracking reactions with slurry-phase catalyst using batch reactors. *Energy Fuels.*, 30(6), (2017), 4419-4437.
- [40] J. Martínez and J. Ancheyta. Kinetic model for hydrocracking of heavy oil in a cstr involving short term catalyst deactivation. *Fuel*, (100):193–199, 2012.
- [41] M. J Girgis and B. C. Gates. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30(9):2021–2058, 1991.

- [42] J. R. Katzer and R. Sivasubramanian. Process and catalyst needs for hydrodenitrogenation. *Catalysis Reviews*, 20(2):155–208, 1979.
- [43] H. Hofmann. Hydrodynamics, transport phenomena, and mathematical-models in trickle-bed reactors. *International Chemical Engineering*, 17(1):19–28, 1977.
- [44] J. Martínez and J. Ancheyta. Modeling the kinetics of parallel thermal and catalytic hydrotreating of heavy oil. *Fuel*, (138):27–36, 2014.
- [45] G. Froment and K. B. Bischoff. *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley, 2 edition, 1990.
- [46] A. Tomiyama. Struggle with computational bubble dynamics. *Multiphase Science and Technology*, 10(4):369–405, 1998.
- [47] A. Tomiyama and N. Shimada. A numerical method for bubbly flow simulation based on a multi-fluid model. *Pressure Vessel Technology*, 123(4):510–516, 2001.
- [48] D. Pflieger and S. Becker. Modelling and simulation of the dynamic flow behaviour in a bubble column. *Chemical Engineering Science*, 56(4):1737–1747, 2001.
- [49] S. Jung, M. Becker, D. Agar, and R. Franke. One-dimensional modeling and simulation of bubble column reactors. *Chemical Engineering Technology*, 33(12):2037–2043, 2010.
- [50] D. N.C. Melo, E. C. V. De Toledo, M. M. Santos, S. D.M. Hasan, M. R. W. Maciel, and R. M. Filho. Off-line optimization and control for real time integration of a three-phase hydrogenation catalytic reactor. *Computers and Chemical Engineering*, 29(11-12):2485–2493, 2005.
- [51] C. Costa, E. Rivera, M. C. Alves-Ferreira, M. R. W. Maciel, and R. Maciel-Filho. Prior detection of genetic algorithm significant parameters: Coupling factorial design technique to genetic algorithm. *Chemical Engineering Science*, 62(17):4780–4801, 2007.
- [52] S. Li, S. Bahroun, C. Valentin, C. Jallut, and F. De Panthou. Dynamic model based safety analysis of a three-phase catalytic slurry intensified continuous reactor. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 23(3):437–445, 2010.

- [53] S. Bahroun, S. Li, C. Jallut, C. Valentin, and F. De Panthou. Control and optimization of a three-phase catalytic slurry intensified continuous chemical reactor. *Journal of Process Control*, 20(5):664–675, 2010.
- [54] A. Pinto-Mariano, C. Costa, E. C. V. de Toledo, D. N. Cosme-Melo, and R. Maciel-Filho. Analysis of particle swarm algorithm in the optimization of a three-phase slurry catalytic reactor. *Computers and Chemical Engineering*, 35(12):2741–2749, 2011.
- [55] H. Shahrzad, A. Macchi, and P. Servio. Dynamic simulation of gas hydrate formation in a three-phase slurry reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(15):6983–6991, 2009.
- [56] Z. Chen, H. Zhang, W. Ying, and D. Fang. Mathematical simulation of bubble column slurry reactor for direct dimethyl ether synthesis process from syngas. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 4(8):1443–1452, 2010.
- [57] S. J. Parulekar and Y. T. Shah. Steady-state behavior of gas-liquid-solid fluidized-bed reactors. *The Chemical Engineering Journal*, 20(1):21–33, 1980.
- [58] M. Motas-Carbonell and R. Guirardello. Modelling of a slurry bubble column reactor applied to the hydroconversion of heavy oils. *Chemical Engineering Science*, 52(21-22):4179–4185, 1997.
- [59] E.M. Matos and R. Guirardello. Modeling and simulation of a pseudo-two-phase gas-liquid column reactor for thermal hydrocracking of petroleum heavy fractions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 19(3):319–334, 2002.
- [60] R. Krishna and A. K. Saxena. Use of an axial dispersion model for kinetic description of hydrocracking. *Chemical Engineering Science*, 44(3):703–712, 1989.
- [61] E.M. Matos and J.R. Nunhez. The effect of different feed flow patterns on the conversion of bubble column reactors. *Chemical Engineering Journal*, 116(3):163–172, 2006.
- [62] E.M. Matos, R. Guirardello, M. Mori, and J.R. Nunhez. Modeling and simulation of a pseudo-three-phase slurry bubble column reactor applied to the process of petroleum hydrodesulfurization. *Computers and Chemical Engineering*, 33(6):1115–1122, 2009.

- [63] B. Browning, I. Pitault, F. Couenne, T. Jansen, M. Lacroix, P. Alvarez, and M. Tayakout-Fayolle. Distributed lump kinetic modeling for slurry phase vacuum residue hydroconversion. *Chemical Engineering Journal*, 2018.
- [64] B. Khadem-Hamedani, S. Yaghmaei, M. Fattahi, S. Mashayekhan, and S. M. Hosseini-Ardali. Mathematical modeling of a slurry bubble column reactor for hydrodesulfurization of diesel fuel: Single and two bubble configurations. *Chemical Engineering Research and Design*, 100:362–376, 2015.
- [65] D. Faraji, S. Sadighi, and H. Mazaheri. Modeling and evaluating zeolite and amorphous based catalyst in vacuum gas oil hydrocracking. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2017.
- [66] E. Manek and J. Haydary. Hydrocracking of vacuum residue with solid and dispersed phase catalyst: Modeling of sediment formation and hydrodesulfurization. *Fuel Processing Technology*, 159:320–327, 2017.
- [67] P. D. Wentzell, M. I. Karayannis, and S. R. Crouch. Simultaneous kinetic determinations with the kalman filter. *Anal. Chim. Acta*, 224, (1989), 263-274.
- [68] M. Gui and S. C. Rutan. Determination of initial concentration of an analyte by kinetic detection of the intermediate product in consecutive first-order reactions using an extended kalman filter. *Anal. Chim.*, 66 (9), (1994), 1513-1519.
- [69] R. E. Kalman. A new approach to linear filtering and prediction problems. *Journal of Basics Engineering: Transactions of the ASME*, 82 (34), (1960), 34-55.
- [70] H. Khodadadi and H. Jazayeri-Rad. Applying a dual extended kalman filter for the nonlinear state and parameter estimations of a continuous stirred tank reactor. *Comput. Chem. Eng.*, 35, (2011) 2426-2436.
- [71] T. Lefebvre, H. Bruyninckx, and J. De Schutter. Kalman filters for nonlinear systems: a comparison of performance. *International Journal of Control*, 77 (7), (2004), 639-653.
- [72] Z. Ji and M. Brown. Joint state and parameter estimation for biochemical dynamic pathways with iterative extended kalman filter: Comparison with dual state and parameter estimation. *The Open Automation and Control Systems Journal*, 2 (1), (2009), 69-77.

- [73] D. Dochain. State and parameter estimation in chemical and biochemical processes: a tutorial. *J. Process Control*, 13 (8), (2003), 801-818.
- [74] G. Y. Kulikov and M. V. Kulikova. High-order accurate continuous-discrete extended kalman filter for chemical engineering. *Eur. J. Control*, 21, (2015), 14-26.
- [75] J. Chen, S. Zhang, and B. Tong. Applying a cubature kalman filter for the nonlinear state estimations of a continuous stirred tank reactor. In *Control And Decision Conference (CCDC), 2017 29th Chinese*, (2017), 6343-6348.
- [76] R. Fitria and D. K. Arif. State variable estimation of nonisothermal continuous stirred tank reactor using fuzzy kalman filter. *International Journal of Computing Science and Applied Mathematics*, 3 (1), (2017) 16-20.
- [77] Z. Till, T. Varga, L. Szabo, and T. Chován. Identification and observability of lumped kinetic models for identification and observability of lumped kinetic models for vacuum gas oil hydrocracking. *Energy Fuels*, 31 (11), (2017), 12654-12664.
- [78] H. A. Jakobsen, H. Lindborg, and C. A. Dorao. Modelling of bubble column reactors: Progress and limitations. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(14):5107–5151, 2005.
- [79] D. Pflieger, S. Gomes, N. Gilbert, and H. G. Wagner. Hydrodynamics simulations of laboratory scale bubble columns fundamental studies of the eulerian-eulerian modelling approach. *Chemical Engineering Science*, 54(21):5091–5099, 1999.
- [80] M. H. Sahraei, M. A. Duchesne, R. W. Hughes, and L. A. Ricardez-Sandoval. Experimental assessment, model validation and uncertainty quantification of a pilot-scale gasifier. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 25(55):6961–6970, 2016.
- [81] N. Rados, M. Al-Dahhan, and M. P. Dudokivic. Dynamic modeling of slurry bubble column reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(16):6086–6094, 2005.
- [82] W. D. Deckwer, Y. Serpemen, M. Ralek, and B. Schmidt. Modeling the fischer-tropsch synthesis in the slurry-phase. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 21(2):231–241, 1982.

-
- [83] C. Maretto and R. Krishna. Modelling of a bubble column slurry reactor for fischer-tropsch synthesis. *Catalysis Today*, 52(2-3):279–289, 1999.
- [84] J.K.A. de Swart and R. Krishna. Simulation of the transient and steady-state behaviour of a bubble column slurry reactor for fischer-tropsch synthesis. *Chemical Engineering and Processing*, 41(1):35–47, 2002.
- [85] F. Mederos, I. Elizalde, and J. Ancheyta. Steady-state and dynamic reactor model for hydrotreatment of oil fractions: A review. *Catalysis Reviews*, 51(4):485–607, 2009.
- [86] B. Lee and M. Kesler. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 21(3):510–527, 1975.
- [87] M. Kesler. Improve prediction of enthalpy of fractions. *Hydrocarbon processing*, 153, 1976.