



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA

**MODELACIÓN DE UN REACTOR DE HDT
DE CRUDO PESADO Y SU APLICACIÓN EN
INTEGRACIÓN ENERGÉTICA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA
(ENERGÉTICA)

P R E S E N T A :
MIGUEL ANGEL RODRÍGUEZ HUERTA



TUTOR:
DR. JORGE ANCHEYTA JUÁREZ

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



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. Rafael Herrera Nájera**
Secretario: **Dr. Jorge Ancheyta Juárez**
Vocal: **Dr. Víctor Rodríguez Padilla**
Primer suplente: **Dr. Ernesto Mariaca Domínguez**
Segundo suplente: **Dr. Enrique Arce Medina**

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Facultad de Ingeniería
Instituto Mexicano del Petróleo

TUTOR DE LA TESIS:

Dr. Jorge Ancheyta Juárez

Firma

DEDICATORIAS

Dedico la presente tesis a mis padres:

Gabriel Miguel Rodríguez Cortes
Thelma Huerta Hernández

Agradeciendo siempre su cariño y su gran apoyo en todos los momentos de mi vida para alcanzar mis metas personales y profesionales.

A mis hermanos:

Marisol, Gabriela y Rubén

Por estar conmigo en todas mis metas.

A mis amigos del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP):

Fernando, Mohan, Ignacio, Sergio, José Antonio, Guillermo, Samir, Fernando Alonso, Paty, Ma. Teresa, Gustavo, Graciela, Fabián, Manuel.

Por su amistad.

A mi asesor de tesis:

Dr. Jorge Ancheyta Juárez

Por su gran apoyo en todos los aspectos y sobre todo por su comprensión y consejos para realizar este proyecto.

Y sobre todo a **DIOS.**

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue realizado gracias a:

El Instituto Mexicano del Petróleo (IMP),

Por la infraestructura y recursos para poder realizar este proyecto.

al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT),

Por la obtención de la beca-crédito.

Y a la Universidad Nacional Autónoma de México, (UNAM)

Por su apoyo brindado en este trabajo.

Contenido

	Página
Abreviaturas	
Lista de figuras	
Lista de tablas	
Resumen	I
Abstract	III
Introducción	IV
Capítulo 1. Antecedentes	1
1.1 Problemática de los crudos pesados	1
1.1.1 Situación actual en México	1
1.1.2 Problemática de los crudos pesados	3
1.1.3 Contaminantes en los crudos pesados	4
1.1.3.1 Compuestos de azufre	5
1.1.3.2 Compuestos de nitrógeno	6
1.1.3.3 Compuestos oxigenados	7
1.1.3.4 Compuestos aromáticos	7
1.1.3.5 Metales	8
1.2 Tecnologías desarrolladas para el hidrotratamiento catalítico	8
1.3 Proceso de HDT catalítico de crudo pesado desarrollado por el IMP	12
1.3.1 Descripción del proceso de hidrotratamiento	14
1.4 Modelos matemáticos para un reactor de flujo pistón de tres fases	15
1.4.1 Modelo pseudo-homogeneo de flujo pistón	15
1.4.2 Modelo pseudo-homogéneo con dispersión axial	18
1.4.3 Modelo heterogéneo	19
1.5 Modelos cinéticos	27
1.5.1 Reacciones y cinética de hidrodesulfurización (HDS)	27
1.5.2 Reacciones y cinética de hidrodesnitrogenación (HDN)	29
1.5.3 Reacciones y cinética de hidrogenación de aromáticos (HDA)	31
1.5.4 Reacciones y cinética de hidrodesintegración (HDC)	33

1.6 Integración energética	34
1.6.1 Parámetros energéticos	35
1.6.2 Curva compuesta	35
1.6.3 Gran curva compuesta	36
1.6.4 Red de intercambio térmico.	37
Capítulo 2. Modelo del reactor trickle bed	38
2.1 Modelo matemático propuesto	39
2.2 Transferencia de masa entre las fases gas - líquido – sólido	42
2.2.1 Transferencia de masa gas – líquido	42
2.2.2 Transferencia de masa líquido - superficie del catalizador	42
2.3 Estimación de propiedades físicas	43
2.4 Evaluación de propiedades termodinámicas	45
2.4.1 Propiedades críticas	45
2.4.2 Entalpía	46
2.4.3 Calores de reacción	47
2.5 Validación del modelo matemático propuesto con datos de literatura	48
2.5.1 Propiedades de la carga y catalizador	49
2.5.2 Modelos cinéticos	50
2.5.3 Condiciones experimentales	51
2.5.4 Parámetros cinéticos	51
2.5.5 Validación del reactor isotérmico	52
2.5.6 Aplicación del modelo para un reactor de HDT comercial (adiabático)	56
2.5.7 Conclusiones	59
Capítulo 3. Resultados experimentales para el hidrotratamiento (HDT) de crudo pesado	60
3.1 Parte experimental	61
3.1.1 Propiedades de la carga y del catalizador	61
3.1.2 Descripción de la planta piloto para HDT	62
3.1.3 Sección experimental	63

3.1.4	Medición de los compuestos contaminantes	64
3.1.5	Pruebas experimentales para determinar limitaciones de transferencia de masa	66
3.2	Desarrollo de las expresiones cinéticas para el proceso de HDT de crudo pesado	73
3.2.1	Modelo cinético de hidrodesulfuración para crudo pesado	73
3.2.2	Modelo cinético de hidrodesintegración	78
3.2.3	Modelo cinético de hidrodesmetalización de crudo pesado	85
3.3	Conclusiones	89
Capítulo 4. Simulación de la planta piloto de HDT		91
4.1	Estructura general del modelo	91
4.1.1	Descripción del programa de cómputo	92
4.2	Predicciones con el modelo matemático	96
4.2.1	Reducción de azufre	96
4.2.2	Hidrodesintegración	98
4.2.3	Hidrodesmetalización	102
4.3	Conclusiones	104
Capítulo 5. Integración térmica del proceso de HDT de crudo pesado		105
5.1	Validación del modelo matemático en el caso de estudio	106
5.1.1	Resultados de planta piloto de HDT de crudo pesado	106
5.1.2	Validación del modelo	107
5.1.3	Simulación de reactores de HDT con operación adiabática	107
5.2	Simulación del proceso de HDT de crudo pesado	110
5.2.1	Simulación del proceso HDT de crudo pesado caso base	112
5.3	Integración térmica del proceso	113
5.3.1	ΔT mínima mejorada	113
5.3.2	Curva compuesta	114
5.3.3	Gran curva compuesta	114
5.4	Simulación del proceso de HDT con la red integrada	115

5.5 Caso integración energética (mejorado)	118
5.5.1 ΔT mínima	118
5.5.2 Curva compuesta	118
5.5.3 Gran curva compuesta	118
5.5.4 Diagrama de intercambio térmico	120
5.6 Conclusiones	122
Conclusiones	123
Anexos	
Nomenclatura	126
Anexo A. Método para el cálculo de entalpía de fracciones de crudo	130
Anexo B.1 Resultados de isothermicidad del reactor	134
Anexo B.2 Resultados para la minimización de gradientes externa	135
Anexo B.3 Resultados para la hidrodeshidrosulfuración HDS	137
Anexo B.4 Resultados para la hidrodeshidrogenación moderada	138
Anexo B.5 Modelo cinético de hidrodeshidrometalización para Vanadio	145
Anexo C. Integración térmica (caso A).	148
Bibliografía	152

Abreviaturas

ABT	Temperatura de lecho promedio
BPD	Barriles por día
CCR	Residuo de carbón Conradson
EIT	Temperatura isotérmica equivalente
FCC	Fluid Catalytic Cracking
GLV	Gasóleo ligero de vacío
GPP	Gasóleo pesado primario
GPV	Gasóleo pesado de vacío
HDA	Hidrogenación de aromáticos
HDC	Hidrodesintegración catalítica
HDM	Hidrodesmetalización
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDS	Hidrodesulfurización
HDT	Hidrotratamiento
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
LHSV	Espacio velocidad
TBR	Reactor Trickle Bed
TFE	Temperatura final de ebullición
TIE	Temperatura inicial de ebullición
UNITAR	Instituto de las Naciones Unidas para Entrenamiento e Investigación
WABT	Temperatura de lecho promedio en peso

Indice de figuras

	Página
<u>Capítulo 1</u>	
Figura 1.1. Crecimiento de Producción del Crudo Maya (Pemex, 2007).	2
Figura 1.2. Compuestos de azufre.	5
Figura 1.3. Compuestos de nitrógeno “básicos” y “no básicos.	6
Figura 1.4. Compuestos oxigenados.	7
Figura 1.5. Planta piloto para el hidrotratamiento del crudo pesado.	13
Figura 1.6. Pasos parciales en reacciones químicas bajo condiciones de goteo.	20
Figura 1.7. Reacciones típicas de HDS.	28
Figura 1.8. Reacciones típicas de HDN.	30
Figura 1.9. Reacción de hidrodésintegración.	
Figura 1.10. Calentamiento y enfriamiento con integración energética del proceso.	35
Figura 1.12. Gran curva compuesta, (Linnhoff, 1998)	36

Capítulo 2

- Figura 2.1.** Perfiles de concentración en un reactor trickle-bed. 39
- Figura 2.2.** Proceso simplificado de HDT previo a la desintegración catalítica FCC. 49
- Figura 2.3.** Comparación entre contenido de contaminantes experimental (O) y calculado (—) en el producto. 53
- Figura 2.4.** Concentraciones calculadas de H₂ y de H₂S a través del reactor en la fase líquida y sólido. 54
- Figura 2.5.** Concentraciones de azufre (a), N₂ no básico (b), N₂ básico (c) y aromáticos (d) a través del reactor en la fase líquida y sólida (●) experimental y (—) calculado. 55
- Figura 2.6.** Concentraciones de contenidos de azufre (a) y nitrógeno básico (b) a través del reactor comercial: (O) datos de planta piloto, (—) simulación. 56
- Figura 2.7.** Perfiles axiales de temperatura estimados en el reactor comercial. 57
- Figura 2.8.** Gradiente de temperatura (ΔT) en el reactor comercial. 58
- Figura 2.9.** Efecto de contenido de H₂S en la reducción de azufre: Temperatura de 380 °C; presión de 54 Kg/cm², LHSV = 2 h⁻¹ y relación H₂/hidrocarburo de 2000 ft³/bbl. 58

Capítulo 3

- Figura 3.1.** Reactor tubular catalítico isotérmico. 63
- Figura 3.2.** Prueba de isothermicidad del reactor trickle-bed a un LHSV = 1 h⁻¹. (●) 360 °C, (O) 420 °C. 67
- Figura 3.3.** Estructura hipotética de los asfaltenos (Beaton y Bertolacini, 1991). 68

Figura 3.4. Variación en el contenido de asfaltenos a distintas temperaturas como función del tamaño de partícula 2.54 mm (a), 0.841 mm (b) y 0.25 mm (c) y del LHSV. (●) LHSV = 0.33 h⁻¹, (○) LHSV = 1.0 h⁻¹.

69

Figura 3.5. Conversión de asfaltenos como función del tamaño de partícula del catalizador a 70 Kg/cm². (○) 420°C, 0.33 h⁻¹, (●) 420°C, 1 h⁻¹, (□) 360°C, 0.33 h⁻¹, (■) 360°C, 1 h⁻¹.

70

Figura 3.6. Pruebas para la limitación de difusión externa a un espacio-velocidad constante (J. F. Le Page, 1987).

70

Figura 3.7. Pruebas para la limitación de difusión externa a un espacio-velocidad variable (J. F. Le Page, 1987).

71

Figura 3.8. Efecto del flujo de carga en la conversión de azufre a LHSV = 1 h⁻¹. (●) 360 °C, (○) 420 °C.

72

Figura 3.9. Efecto del flujo de carga en la conversión de azufre a LHSV = 0.33 h⁻¹. (●) 360 °C, (○) 420 °C.

72

Figura 3.10. Efecto del LHSV en el contenido de azufre del producto a una presión de 85 Kg/cm² y la relación H₂/hidrocarburo de 5000 ft³/bbl. (○) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C.

73

Figura 3.11. Efecto del LHSV en la fracción mol de H₂S en la fase gas a una presión de 85 Kg/cm² y relación H₂/HC de 5000 ft³/bbl. (○) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C.

74

Figura 3.12. Efecto del LHSV en la fracción mol de H₂ en la fase gas a una presión de 85 Kg/cm² y la relación H₂/HC de 5000 ft³/bbl. (○) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C.

75

Figura 3.13. Ajuste de parámetros cinéticos HDS a la ecuación de Arrhenius.

Figura 3.14. Ajuste de parámetros de adsorción HDS a la ecuación de Arrhenius.

76

Figura 3.15. Efecto del LHSV en las concentraciones de azufre y H₂S. (—) modelo, (símbolos) experimental.

77

- Figura 3.16.** Efecto de la temperatura en las concentraciones de azufre y H₂S.
(—) modelo, (símbolos) experimental. 78
- Figura 3.17.** Efecto del LHSV en la curva de destilación de productos a 400°C.
(—) crudo Maya; (---) crudo Istmo;
(O) LHSV = 1.25 h⁻¹; (●) LHSV = 1.0 h⁻¹; (□) LHSV = 0.75 h⁻¹. 79
- Figura 3.18.** Efecto del LHSV y temperatura en la conversión: (O) 380 °C, (●) 400 °C. 79
- Figura 3.19.** Composición del producto como función del LHSV a 400°C:
(O) gasóleos de vacío; (●) destilados intermedios; (□) nafta; (■) gases. 80
- Figura 3.20.** Modelo cinético propuesto para la hidrodeseintegración de crudo pesado. 81
- Figura 3.21.** Gráfica de Arrhenius para los diferentes parámetros cinéticos.
(O) k_1 ; (●) k_2 ; (□) k_3 ; (■) k_4 ; (Δ) k_5 ; (▲) k_6 ; (◆) k_8 . 83
- Figura 3.22.** Comparación entre composición de productos experimental y calculada.
(O) residuo, (●) gasóleos de vacío, (□) destilados intermedios, (■) nafta, (Δ) gases. 84
- Figura 3.23.** Efecto del LHSV y de la temperatura en el contenido de metales (Níquel) en el producto a una presión de 70 Kg/cm² y relación H₂/hidrocarburo de 5000 ft³/bbl.
(O) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C. 85
- Figura 3.24.** Representación gráfica para obtener el orden reacción para la reducción de Ni, $n = 1.5$. 87
- Figura 3.25.** Representación gráfica para obtener la constante cinética k_i .
(O) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C. 87
- Figura 3.26.** Estimación de parámetros cinéticos para la HDM con la función de Arrhenius 88
- Figura 3.27.** Comparación entre la cantidad de níquel experimental y calculada.
(O) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C. 89

Capítulo 4

- Figura 4.1.** Diagrama de flujo del programa de computo para el reactor trickle-bed. 94
- Figura 4.2.** Perfil de concentraciones de azufre y H₂S a través del lecho catalítico. Datos experimentales (●) H₂S y (■) Azufre 96
- Figura 4.3.** Comparación entre contenido de contaminantes experimental (○) y calculado (—) en el producto. 97
- Figura 4.4.** Concentración de H₂, H₂S y S a través del reactor en las fases líquida y sólido. 98
- Figura 4.5.** Comparación entre composición de producto experimental (○) y calculada (--). (○) residuo, (●) gasóleos de vacío, (□) destilados intermedios, (■) nafta, (Δ) gases 99
- Figura 4.6.** Perfiles de concentraciones de cada Pseudocomponente a través del reactor. (○) residuo, (●) gasóleos de vacío, (□) destilados intermedios, (■) nafta, (Δ) gases 100
- Figura 4.7.** Concentraciones de gases, gasóleo de vacío y residuo a través del reactor en la fase líquida y sólida (○) experimental y (—) calculado, a 420 °C y LHSV = 0.33 h⁻¹. 101
- Figura 4.8.** Efecto del LHSV en las predicciones de la delta de temperatura con el modelo matemático propuesto a diferentes condiciones de operación. (○) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C. 102
- Figura 4.9.** Comparación entre contenido de Níquel experimental (○) y calculado (—) en el producto. 102
- Figura 4.10.** Comparación entre contenido de Vanadio experimental (○) y calculado (—) en el producto. 103
- Figura 4.11.** Predicción del modelo en la reducción de Vanadio a diferentes LHSV. 103

Figura 4.12. Concentraciones de níquel y vanadio a través del reactor en la fase líquida y sólida (○) experimental y (—) calculado.

104

Capítulo 5

Figura 5.1 Esquema de reacción para el HDT de crudo pesado en dos etapas.

106

Figura 5.2. Perfil de temperatura en el reactor HDM.

108

Figura 5.3. Perfil de temperatura en el reactor HDS.

108

Figura 5.4. Curvas de destilación: ■ Carga, □ 1^{er} lecho, ● 2^{do} lecho, ○ 2^{do} reactor.

109

Figura 5.5. Diagrama del proceso de HDT de crudo pesado - - - - flujo de gas, H₂.

111

Figura 5.6. La curva compuesta del proceso de HDT (caso Base).

114

Figura 5.7. La gran curva compuesta del proceso de HDT (caso Base).

114

Figura 5.8. Diagrama del proceso de HDT de crudo pesado con la red de intercambio integrada, - - - - flujo de gas, H₂.

117

Figura 5.9. La curva compuesta del proceso de HDT (caso mejorado).

118

Figura 5.10. La gran curva compuesta del proceso de HDT (caso mejorado).

119

Figura 5.11. Red de intercambio térmico para el proceso de HDT de crudo pesado (caso mejorado).

121

Anexo B.1

Figura B.1.1. Prueba de isothermicidad del reactor trickle-bed a un LHSV = 0.33 h⁻¹.
(●) 360 °C, (O) 420 °C.

134

Anexo B.2

Figura B.2.1. Efecto del flujo de carga en la conversión de Níquel a LHSV = 1 h⁻¹.
(●) 360 °C, (O) 420 °C.

135

Figura B.2.2. Efecto del flujo de carga en la conversión de Níquel a LHSV = 0.33 h⁻¹.
(●) 360 °C, (O) 420 °C.

135

Figura B.2.3. Efecto del flujo de carga en la conversión de Vanadio a LHSV = 1 h⁻¹.
(●) 360 °C, (O) 420 °C.

136

Figura B.2.4. Efecto del flujo de carga en la conversión de Vanadio a LHSV = 0.33 h⁻¹.
(●) 360 °C, (O) 420 °C.

136

Anexo B.3

Figura B.3.1. Efecto del LHSV y temperatura en el contenido de azufre del producto a presión de 70 Kg/cm² y la relación H₂/hidrocarburo de 5000 ft³/bbl.
(O) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C.

137

Figura B.3.2. Efecto del LHSV y temperatura en el contenido de azufre del producto a presión de 100 Kg/cm² y la relación H₂/hidrocarburo de 5000 ft³/bbl.
(O) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C.

137

Anexo B.4

Figura B.4.1. Efecto del LHSV en la curva de destilación de productos a 380°C. (—) crudo Maya; (---) crudo Istmo; (O) LHSV = 1.25 h⁻¹; (●) LHSV = 1.0 h⁻¹; (□) LHSV = 0.75 h⁻¹.

138

Figura B.4.2. Efecto de la temperatura en la curva de destilación de productos a LHSV igual a 0.75 h^{-1} . (—) crudo Maya; (---) crudo Istmo; (O) $380 \text{ }^\circ\text{C}$; (●) $400 \text{ }^\circ\text{C}$; (□) $420 \text{ }^\circ\text{C}$.

138

Anexo B.5

Figura B.5.1. Efecto del LHSV y de la temperatura en el contenido de metales (Vanadio) en el producto a una presión de 70 Kg/cm^2 y relación H_2 /hidrocarburo de $5000 \text{ ft}^3/\text{bbl}$.

(O) $380 \text{ }^\circ\text{C}$, (●) $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y (□) $420 \text{ }^\circ\text{C}$.

145

Figura B.5.2. Representación gráfica para obtener el orden reacción para la reducción de $n = 2.2$.

146

Figura B.5.3. Representación gráfica para obtener la constante cinética k_i .

(O) $380 \text{ }^\circ\text{C}$, (●) $400 \text{ }^\circ\text{C}$, (□) $420 \text{ }^\circ\text{C}$.

146

Figura B.5.4. Estimación de parámetros cinéticos con la función de Arrhenius.

147

Figura B.5.5. Comparación entre la cantidad de Vanadio experimental y calculada.

(O) $380 \text{ }^\circ\text{C}$, (●) $400 \text{ }^\circ\text{C}$, (□) $420 \text{ }^\circ\text{C}$

147

Anexo C

Figura C.1. Diagrama del proceso de HDT de crudo pesado para el precalentamiento de H_2 .

---- flujo de gas, H_2 .

149

Figura C.2. La curva compuesta del proceso de HDT. Caso de precalentamiento de H_2 .

150

Figura C.3. La gran curva compuesta del proceso de HDT (caso A).

151

Indice de tablas

	Página
<u>Capítulo 1</u>	
Tabla 1.1. Características de los diversos aceites crudos.	3
<u>Capítulo 2</u>	
Tabla 2.1. Propiedades de la carga a hidrotratamiento.	49
Tabla 2.2. Parámetros cinéticos de las ecuaciones (2.30)–(2.33)	52
<u>Capítulo 3</u>	
Tabla 3.1. Propiedades del Crudo Maya.	61
Tabla 3.2. Condiciones de operación para la minimización de gradientes externos.	71
Tabla 3.3. Dependencia de los parámetros cinéticos con la temperatura.	76
Tabla 3.4. Parámetros cinéticos para la hidrodésintegración catalítica	83
Tabla 3.5. Parámetros cinéticos del modelo de ley de potencia para la reducción de Níquel y Vanadio.	88
<u>Capítulo 4</u>	
Tabla 4.1. Ecuaciones del modelo matemático propuesto (ver Capítulo 2).	92
Tabla 4.2. Correlaciones usadas en el modelo matemático propuesto.	95

Capítulo 5

Tabla 5.1. Propiedades del crudo hidrotratado en las etapas de reacción.	107
Tabla 5.2. Validación del modelo matemático en las etapas de reacción.	107
Tabla 5.3. Comparación de datos con el modelo matemático en operación adiabática con los resultados experimentales isotérmicos.	109
Tabla 5.4. Resultados de la composición en las diferentes etapas de reacción.	110
Tabla 5.5. Condiciones de alimentación del crudo.	110
Tabla 5.6. Nomenclatura de equipos del proceso de HDT.	112
Tabla 5.7. Corrientes de proceso de la planta de HDT de crudo pesado.	113
Tabla 5.8. Resultados energéticos para la planta de HDT.	115
Tabla 5.9. Corrientes de proceso de la planta de HDT (Caso mejorado).	115
Tabla 5.10. Resultados energéticos para la planta de HDT (caso mejorado).	119
Tabla 5.11. Comparación de los parámetros energéticos en la optimización del proceso de HDT.	120

Anexo A

Tabla A1. Constantes para la correlación termodinámica presentada por Lee-Kesler, (1976)	133
---	-----

Anexo B.4

Tabla B.4.1. Resultados del producto hidrotratado analizada por destilación simulada siguiendo el método ASTM D-5307 a 70 Kg/cm². 139

Tabla B.4.2. Resultados del producto hidrotratado analizada por destilación simulada siguiendo el método ASTM D-5307 a 85 Kg/cm². 141

Tabla B.4.3. Resultados del producto hidrotratado analizada por destilación simulada siguiendo el método ASTM D-5307 a 100 Kg/cm². 143

Anexo D

Tabla D.1. Corrientes de proceso de la planta de HDT (Caso A). 148

Tabla D.2. Resultados energéticos para la planta de HDT (caso A). 151

Resumen

En este trabajo se presenta un modelo matemático para simular el hidrotratamiento catalítico (HDT) de crudos pesados, en un reactor de flujo pistón de tres fases (TBR), con el fin de obtener información a la salida de cada lecho catalítico y del reactor para realizar la integración energética del proceso de hidrotratamiento. El modelo considera las reacciones más importantes: hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrogenación de aromáticos (HDA), hidrodesmetalización (HDM) e hidrodesintegración catalítica (HDC).

Se incluyen correlaciones para determinar los coeficientes de transferencia de masa, datos de solubilidad y propiedades de los componentes orgánicos bajo condiciones del proceso. Los balances de materia que describe el modelo del reactor se basan en la teoría de dos capas.

El modelo matemático se validó con datos experimentales para el hidrotratamiento de crudo pesado en una planta piloto, en todos los experimentos se usó un catalizador comercial NiMo soportado en γ -alúmina, teniendo las siguientes propiedades: área específica de 175 m²/g, volumen de poro de 0.56 cm³/g, diámetro de poro promedio de 127 Å, contenido de molibdeno de 10.66 % peso, y contenido de níquel de 2.88 % peso.

El hidrotratamiento catalítico de un crudo pesado se llevó a cabo experimentalmente en una planta piloto de lecho fijo, en donde la carga y el hidrógeno se ponen en contacto con el catalizador (NiMo) dentro del reactor que opera isotérmicamente, a las siguientes condiciones de operación: el espacio velocidad (LHSV) se varió de 0.33 a 1.5 h⁻¹, en un intervalo de temperatura entre 380-420 °C, la presión se varió de 70 a 100 kg/cm², manteniendo constante la relación H₂/Hidrocarburo en 5000 ft³/bbl.

La velocidad de reacción para la HDS se describe por la cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood, la HDN se considera como una reacción en serie de la producción de nitrógeno básico a partir de nitrógeno no básico. La velocidad de reacción de HDA se describe como la cinética de una reacción reversible, para la velocidad de reacción para la HDM se utiliza a un modelo de ley de potencias, y el modelo cinético para la hidrodesintegración de crudo pesado, incluye cinco pseudocomponentes: residuo (538+),

gasóleos de vacío (343-538°C), destilados intermedios (204-343°C), nafta (IBP-204°C), y gases (C₄-), con diez parámetros cinéticos. Las composiciones de producto se determinaron con balances de masa de planta piloto y curvas de destilación simulada.

Los resultados de la simulación del modelo matemático muestran una buena concordancia con los resultados experimentales obtenidos del hidrotreamiento de un crudo pesado. Los valores de las energías de activación se encuentran dentro del intervalo reportado en la literatura. El modelo propuesto es capaz de predecir la producción de residuo, gasóleos de vacío, destilados intermedios, nafta y gases con un error promedio absoluto menor del 5 %.

Una vez validado el modelo se realizó la incorporación de la integración térmica del proceso de hidrotreamiento de crudo pesado utilizando el producto mejorado para el precalentamiento de dicho crudo, con el fin de encontrar mejoras en el proceso. El valor de la ΔT mínima mejorado fue de 30°C, que se encuentra dentro del intervalo de los valores típicos reportados en literatura.

En la mejor integración energética del proceso de HDT de crudo pesado el calor recuperado fue de 101,350,200 kcal/h, el cual es mejor comparado con el recuperado en el caso base (91,358,200 kcal/h), debido al mejor arreglo de la red de intercambio térmico que hay entre la corriente caliente del efluente del reactor y las otras corrientes frías.

Abstract

A mathematical model is presented in this work to simulate the catalytic hydrotreating (HDT) of heavy crude oils; which is carried out in a trickle-bed reactor (TBR) in order to obtain information from reactor effluent and at the exit of each catalytic bed, with the purpose of performing an energy integration of the HDT process. The model, takes into account the most important reactions that occurs during the HDT such as hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), hydrodearomatization (HDA), hydrodemetallization (HDM), and catalytic hydrocracking (HDC).

Correlations for determining the mass transfer coefficients are included and calculated along with solubility data and properties of organic compounds under process conditions. Mass balances to describe the reactor model are based on the two-film theory.

The mathematical model was validated with experimental data obtained from the hydrotreating of heavy crude oil in a pilot plant. During all experiments a commercial NiMo catalyst supported on γ -alumina was used with the following properties: specific surface of 175 m²/g, pore volume of 0.56 cm³/g, average pore diameter of 127 Å, molybdenum content of 10.66 wt%, and nickel content of 2.88 wt%.

Catalytic hydrotreating of a heavy crude was carried out experimentally in a fixed-bed pilot reactor in which the feedstock and hydrogen are contacted inside reactor, which operates in isothermal mode at the following reaction conditions: space velocity (LHSV) was varied from 0.33 to 1.5 h⁻¹, temperature between 380 and 420°C, pressure was varied from 70 to 100 kg/cm², H₂/Hydrocarbon ratio was kept constant at 5000 ft³/bbl.

Reaction rate for HDS is described in terms of Langmuir-Hinshelwood kinetics while HDN reaction rate is considered as a series of reactions including the formation of basic nitrogen from non-basic nitrogen. Reaction rate for HDA is assumed to be irreversible and the HDM reaction rate was represented by the power law model. A five lumps model was used for catalytic hydrocracking reaction. The lumps include: residue (+538°C), vacuum gas oil (343-538°C), middle distillates (204-343°C), naphtha (IBP-204°C), and gases (C₄-). The pilot plant reaction product compositions were determined for each mass balances and simulated distillation curves.

Model results show a good agreement with experimental data obtained from the hydrotreating of heavy crude. Activation energies are in the range of reported values in the literature. The proposed model is able to predict the production of residue, vacuum gas oil, middle distillates, naphtha, and gases with an absolute average error less than 5 %.

Once the model was validated, it was used to simulate the energy integration of the hydrotreating of a heavy crude by utilizing the upgraded product for pre-heating the heavy crude. The minimal ΔT value for the optimized case was 30°C, which is within the reported value in the literature.

The best in thermal integration of the HDT process for a heavy crude. The recovered heat was 101,350,200 kcal/h, which is better compared with the base case (91,358,200 kcal/h) due to the best arrangement of the thermal interchange network between the effluent of the reactor and the cold flows.

INTRODUCCION

El continuo incremento de normas ambientales y especificaciones en la calidad de los combustibles derivados del petróleo ha acelerado el desarrollo de nuevos procesos y conceptos de ingeniería para resolver el problema de la refinación de crudos pesados.

En los últimos años la refinación de crudo pesado ha aumentado el interés tanto académico como industrial, sobre todo en lo que respecta a la incorporación de procesos para el tratamiento de crudos pesados, debido principalmente al incremento de su producción y procesamiento a nivel nacional.

El hidrotratamiento de crudo pesado es una de las tecnologías más importantes en la refinación del petróleo, y una alternativa para producir un crudo mejorado con propiedades parecidas a las de un crudo ligero, por lo que se podría 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 a un esquema convencional de refinación se obtendrían productos de la refinación de mejor calidad.

El hidrotratamiento catalítico se puede llevar a cabo en reactores de lecho fijo, en donde la carga y el hidrógeno se ponen en contacto dentro del reactor, bajo la presencia de un catalizador a ciertas condiciones de operación.

Sin embargo, para lograr las condiciones óptimas de producción, es necesario contar con un pleno entendimiento de los procesos físicos y químicos que se llevan a cabo en los equipos. Una forma de determinar las condiciones óptimas de operación de un proceso es llevar a cabo una gran cantidad de pruebas en diferentes escalas experimentales (banco, microreactor, piloto, semi-industrial). En la mayoría de los casos, este procedimiento no se puede realizar debido a los altos costos que implica y los riesgos que se pueden presentar cuando un proceso se opera bajo condiciones extremas.

Por lo antes expuesto es que se ha incrementado la necesidad de recurrir a procedimientos alternativos, que permitan probar de manera segura el funcionamiento de las unidades de proceso sin exponer al personal ni al equipo a situaciones que puedan

provocar accidentes y costos excesivos de operación. Dentro de estos métodos, el modelado y la simulación de procesos ha tenido un papel preponderante. El modelado no sólo permite representar el comportamiento del proceso, sino también genera un mayor conocimiento de los fenómenos físicos y químicos involucrados. Esto permite proponer modificaciones en las condiciones de operación del proceso bajo estudio que hagan que su desempeño sea más eficiente.

Una vez que el proceso se ha entendido a través de las herramientas que proporciona el modelado, la simulación y la optimización, se pueden fijar las condiciones más adecuadas de operación.

En este trabajo se presenta el desarrollo y aplicación de un modelo matemático que describe adecuadamente las reacciones del hidrot ratamiento (HDT) de crudo pesado en un reactor de flujo pistón de tres fases (TBR). Se incluyen correlaciones para determinar los coeficientes de transferencia de masa, datos de solubilidad, propiedades termodinámicas, y otras propiedades de los componentes bajo condiciones del proceso. Los balances de materia que describe el modelo del reactor se basan en la teoría de dos capas, para estimar la hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrogenación de aromáticos (HDA) e hidrodesintegración (HDC) de un crudo pesado.

El HDT de crudos pesados de manera integral no se efectúa en la actualidad a escala industrial, los únicos desarrollos se encuentran todavía a escala experimental. Cuando se realice el escalamiento de este proceso para su comercialización, será necesario considerar entre otras cosas, los aspectos de integración energética para que sea atractivo desde el punto de vista económico.

Objetivo General

Analizar el comportamiento de la red de intercambio de calor en el proceso de hidrot ratamiento de crudo pesado, aplicando una integración energética con el sistema de reacción, con el fin de realizar una mejora térmica, tomando como base los resultados obtenidos mediante un modelo matemático del sistema de reacción.

Objetivos Particulares

1. Revisión de la literatura existente para desarrollar modelos matemáticos del reactor de hidrotratamiento, así como revisión de la bibliografía sobre el análisis de la técnica pinch para optimizar el uso de la energía dentro del proceso de Hidrotratamiento del crudo pesado.
2. Desarrollar un modelo matemático propuesto a partir de información en literatura para predecir el comportamiento de una unidad de reacción del proceso de HDT.
3. Realizar experimentos para el HDT de un crudo pesado (Maya), en un reactor de lecho fijo a escala piloto a diferentes condiciones de operación, bajo la presencia de una catalizador comercial.
4. A partir de datos experimentales del hidrotratamiento de crudo pesado, encontrar los parámetros de los modelos cinéticos para las diferentes reacciones como: hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación, (HDN) hidrodesmetalización (HDM), hidrodesintegración catalítica (HDC), que ocurren durante el proceso de HDT.
5. Incorporar los diferentes modelos cinéticos en el modelo matemático para predecir el comportamiento del reactor de HDT de crudo pesado.
6. Estudiar la red de intercambio de calor acoplada, considerando los reactores y su interacción con los intercambiadores del proceso de hidrotratamiento de crudo pesado, utilizando modelos matemáticos para el sistema de reacción.
7. Caracterizar el comportamiento del sistema de precalentamiento de carga - reacción (producto hidrotratado) mediante simulaciones numéricas.
8. Realizar una integración térmica del proceso de HDT de crudo pesado, tomando una especial atención al sistema precalentamiento de carga – reacción, es decir utilizar el calor que contiene el producto hidrotratado.
9. Determinar condiciones y regiones óptimas de operación del proceso de hidrotratamiento que permitan utilizar eficientemente la energía que se necesita durante el proceso.

Metodología

Para alcanzar los objetivos propuestos en este proyecto se planteó el siguiente conjunto de actividades, a través del estudio de las interacciones dinámicas entre el diseño, la operación e integración de energía de los sistemas reaccionantes acoplados a redes de intercambio de calor para el proceso de hidrotratamiento del crudo pesado, con el propósito de utilizar eficientemente la energía.

1. **Búsqueda y análisis de la información** sobre el proceso de hidrotratamiento de crudos pesados, para obtener modelos matemáticos reportados en la literatura además de conocer técnicas empleadas para la optimización del uso de la energía.
2. **Construcción de los modelos matemáticos y cinéticos del proceso** que describan adecuadamente la operación del proceso de hidrotratamiento de crudo pesado, que debe incluir principalmente los balances de materia y de energía, la cinética de las reacciones involucradas, los equilibrios fisicoquímicos y la representación de la termodinámica del proceso, con el fin de disponer de un modelo matemático que describa adecuadamente la operación de la unidad junto con la red de intercambio de calor, y poder conocer las principales variables y parámetros que afectan la operación del reactor.
3. **Realizar experimentos para el hidrotratamiento de un crudo pesado en una planta piloto isotérmico**, a diferentes condiciones de operación típicas de proceso industrial, bajo la presencia de un catalizador comercial.
4. **Implementación y validación de los modelos con información experimental**, analizando y comparando los resultados obtenidos de las simulaciones numéricas con datos experimentales del HDT de crudo pesado obtenidos de una planta piloto operando en forma isotérmica, para lograr un modelo que describa adecuadamente los fenómenos físicos y químicos que se presentan en el sistema de reacción.

-
5. **Simular el acoplamiento del sistema de precalentamiento de la carga al sistema de reacción** para determinar los efectos provocados por la temperatura de la carga a la entrada del reactor.
 6. **Diseño e integración de esquemas de intercambio de calor**, para analizar la posibilidad inherente de utilizar el calor que contiene el producto hidrotratado para el precalentamiento de la carga. En el caso de la integración energética entre el precalentamiento de la carga y el sistema de reacción hay que analizar técnicas para la recuperación de calor entre estas dos unidades. La tecnología Pinch se utiliza principalmente en estructuras de intercambiadores de calor, esta metodología se basa en principios fundamentales de calor y potencia termodinámica, para el diseño y la optimización de redes de intercambio de calor. Ya obteniendo el mejor esquema de intercambio de calor, se procede a diseñar los intercambiadores de calor necesarios para la recuperación de energía.
 7. **Caracterización de las condiciones óptimas de operación que permitan utilizar eficientemente la energía**, el modelado no sólo permite representar el comportamiento del proceso, sino que genera un mayor conocimiento de los fenómenos físicos y químicos involucrados, además de incluir el diseño e integrar esquemas para el uso eficiente de la energía, esto permite proponer modificaciones en el proceso bajo estudio que hagan que su desempeño sea más eficiente.

CAPÍTULO 1

Antecedentes

1.1 Problemática de los crudos pesados.

En la industria petrolera tanto en México como a nivel mundial el sector de refinación es de gran importancia para el desarrollo del país, debido principalmente al suministro de energéticos para el funcionamiento del sector industrial, agropecuario, transportes, comercios y hogares; además de proporcionar una diversidad de materias primas para diferentes industrias como: química, farmacéutica, entre otras, las cuales son indispensables dentro del proceso económico, productivo y social del país, ya que son de uso común y generalizado en la vida cotidiana.

1.1.1 Situación actual en México.

Los hidrocarburos líquidos que se producen en México se engloban básicamente en tres tipos: Olmeca, Istmo y Maya, los cuales tienen las siguientes propiedades generales:

Olmeca. Petróleo crudo superligero con gravedad API de 39.3° y contenido de azufre de 0.8 % peso.

Istmo. Petróleo crudo ligero con gravedad API de 33.6° y contenido de azufre de 1.3 % peso.

Maya. Petróleo crudo pesado con gravedad API de 22° y contenido de azufre de 3.3 % peso.

La producción total de hidrocarburos líquidos en México durante el año 2006 fue de 3,256 miles de barriles diarios (MBD), de los cuales la producción de crudo Maya fue del orden de 2,244 MBD, la de crudo Olmeca fue de 831 MBD y la de crudo de Istmo de 181 MBD. La mayor producción de hidrocarburos líquidos corresponde al crudo Maya con el 68.9%, mientras que los crudos ligeros tienen una contribución del 31.1%.

En los últimos años el crecimiento de la producción del crudo pesado (**Figura 1.1**) y la tendencia a aumentar su procesamiento en las refinerías, ha incrementado la necesidad de que dentro del Sistema Nacional de Refinación se desarrollen programas de

reconfiguración de los procesos para el tratamiento del crudo Maya y otros más pesados, como los descubiertos recientemente en el Activo Integral Ku-Malooh-Zaap en la región Marina Noreste.

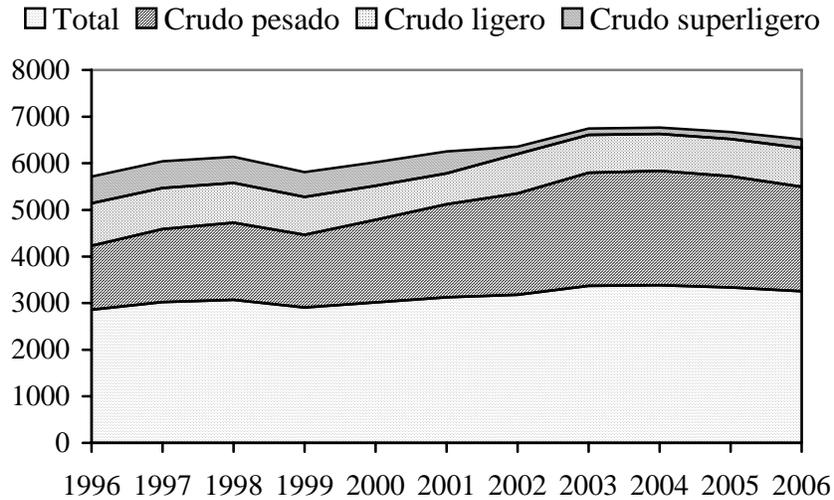


Figura 1.1. Crecimiento de Producción del Crudo Maya (Pemex, 2007).

Adicionalmente se busca el mejoramiento de los crudos pesados mediante alternativas más convenientes que representen íntegramente un equilibrio entre costos y beneficio. Por tal motivo, en Instituto Mexicano del Petróleo ha desarrollado un proceso para mejorar la calidad del crudo pesado, mediante hidrot ratamiento catalítico en dos etapas (Ancheyta y col., 2002).

El hidrot ratamiento de crudos pesados no se efectúa en la actualidad a escala industrial, los únicos desarrollos se encuentran todavía a escala experimental. El proceso desarrollado por el IMP ya se ha escalado a nivel semi-industrial. Cuando se realice el escalamiento de este proceso para su comercialización a escala industrial, será necesario considerar entre otras cosas, los aspectos de integración energética para que sea atractivo desde el punto de vista económico.

Uno de los principales aspectos en el proceso de HDT de crudos pesados, es la regulación de temperatura en los reactores, debido a la naturaleza exotérmica de las reacciones químicas que se presentan, que puede ser la causa de grandes consumos de energía durante la operación del proceso. Si el calor proveniente del reactor se emplea de

manera adecuada para intercambiar con el precalentamiento de la carga, podría obtenerse una mejor administración energética.

Por otro lado, los experimentos se efectúan en su mayor parte en microreactores y a escala planta piloto. Estos sistemas comúnmente operan a las mismas condiciones reportadas en las unidades comerciales, pero manteniendo la temperatura de reacción constante. Sin embargo, los reactores comerciales de HDT no operan isotérmicamente, por lo que la información experimental generada con los reactores pequeños no representa exactamente la operación comercial. Un camino para predecir este comportamiento comercial a partir de los resultados de los sistemas pequeños es empleando el modelado matemático del reactor.

1.1.2 Problemática de los crudos pesados.

El Instituto de las Naciones Unidas para Entrenamiento e Investigación (UNITAR) definió los crudos pesados como aquellos que tienen una gravedad API menor a 20, con contenidos altos de compuestos polinucleares e hidrógeno.

En la **Tabla 1.1** se muestra que adicionalmente a la gravedad API baja, los crudos pesados tienen otras propiedades en común, incluyendo contenidos altos de metales, nitrógeno y azufre así como también un contenido alto de Residuo de Carbón Conradson (CCR).

Tabla 1.1. Características de los diversos aceites crudos (Peries y col., 1991).

Propiedades	ACEITE CRUDO				
	Superligero	Ligero	Medio	Pesado	Ultra Pesado
Gravedad, API	70-57	52-37	37-20	20-10	<10
Azufre, % peso	<0.1	0.1-1.5	1.5-4.0	≥4.0	---
Metales (Ni+V), ppm	---	<10	10-90	≥300	---
Carbón Conradson, % peso	<0.1	0.1-3.0	3-13	≥13	---
Recuperado a 350°C, % vol.	100-95	95-70	70-55	≤25	---

El incremento de costos para la transportación de crudos pesados debido a su alta viscosidad, ha creado la necesidad de investigar tecnologías que puedan convertir de manera económica los crudos pesados a crudos mejorados factibles de ser bombeados a través de oleoductos y sobre todo mejorar la calidad de los derivados del petróleo (Guevara, 1998; Urquhart, 1986; y Schuetze, 1984)

Por otro lado, las regulaciones ambientales requieren el desarrollo de catalizadores y tecnologías para la reducción de heteroátomos y convertir las cargas a productos con menor intervalo de ebullición (Kum y col., 1984; Longstaff y col., 1995; Nag, 1989) de forma tal que se minimice el impacto ambiental.

1.1.3 Contaminantes en los crudos pesados.

El conocimiento del petróleo crudo resulta sumamente importante en el diseño, operación y construcción de una refinería. La constitución de éste será la base para determinar cuales son los procesos y capacidades de producción más adecuadas para obtener productos con requerimientos específicos y exigentes en grado y calidad, teniendo como consecuencia un alto valor agregado. En una refinería ya instalada serán necesarias fijar las condiciones de operación óptimas, a fin de obtener los productos fijados por la industria petroquímica.

El petróleo crudo y las fracciones que de él provienen están compuestos de moléculas llamadas hidrocarburos, formados por la combinación de átomos de carbono tetravalente y átomos de hidrógeno monovalente, y está constituido típicamente de 83 a 87% de carbono y de 10 a 14% de hidrógeno y lo integran los hidrocarburos que comprenden desde el gas licuado hasta el asfalto. Es un líquido negrozco y menos denso que el agua, aunque algunos crudos pesados son más pesados que el agua.

Por otra parte el petróleo crudo contiene otros materiales en pequeñas cantidades como son azufre, nitrógeno y oxígeno bajo la forma de compuestos tales como el ácido sulfhídrico, mercaptanos, polisulfuros, tiofenos, benzotiofenos, entre otros. Los compuestos sulfurados son los más molestos por su corrosividad, mal olor y acción sobre los catalizadores, estos compuestos se encuentran principalmente concentrados en las

fracciones pesadas del petróleo, que frecuentemente contiene trazas de compuestos metálicos a base de hierro, níquel y vanadio, principalmente.

1.1.3.1 Compuestos de azufre

La cantidad de azufre en el petróleo puede determinar si un crudo es pesado o ligero, lo cual repercute en la calidad, procesamiento y economía del petróleo y sus fracciones derivadas. El azufre se encuentra mezclado con los hidrocarburos formando compuestos tales como el ácido sulfhídrico, mercaptanos, polisulfuros, tiofenos, benzotiofenos, etc. En la **Figura 1.2** se muestran las estructuras químicas de algunos compuestos de azufre (Speight, 1981).

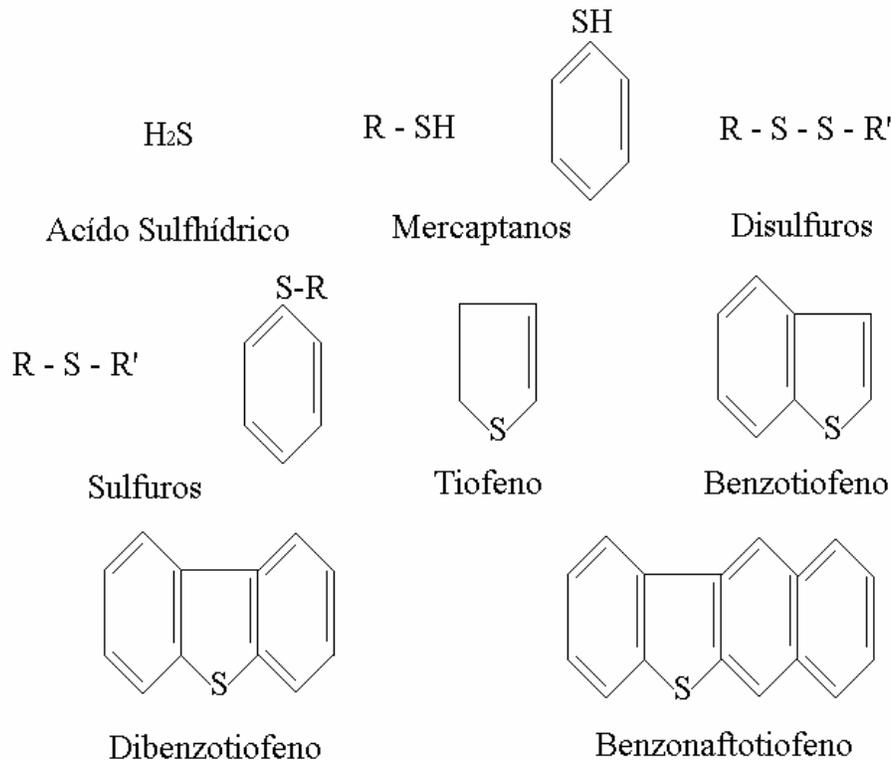


Figura 1.2. Compuestos de azufre.

La presencia de compuestos de azufre en productos terminados del petróleo como la gasolina, causan corrosión en las partes del motor, especialmente bajo condiciones de invierno. Por otro lado los mercaptanos tienen un efecto adverso en la estabilidad del color

de gasolinas y otros combustibles líquidos. Los compuestos sulfurados son los más molestos por su corrosividad, mal olor y acción sobre los catalizadores, estos compuestos se encuentran principalmente concentrados en las fracciones pesadas del petróleo.

1.1.3.2 Compuestos de nitrógeno.

Los compuestos de nitrógeno se pueden clasificar principalmente como “básicos” y “no básicos”. En la **Figura 1.3** se muestran las estructuras químicas de algunos compuestos de nitrógeno (Girgis y Gates, 1991).

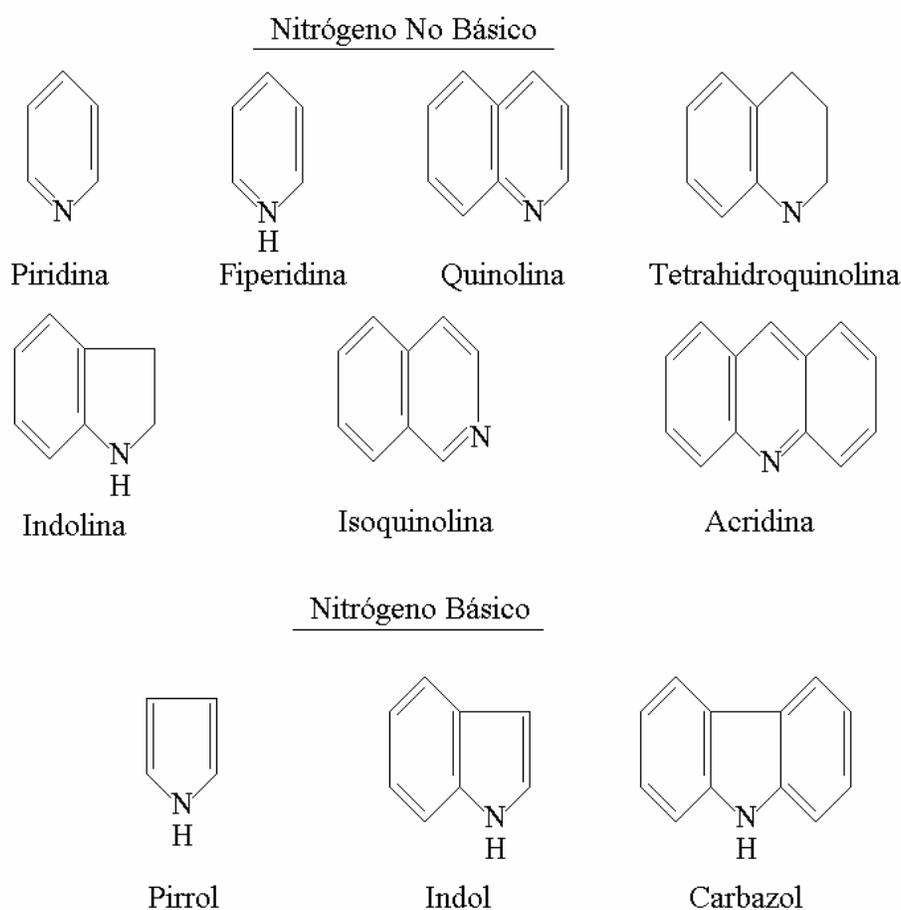


Figura 1.3. Compuestos de nitrógeno “básicos” y “no básicos”.

Un método para clasificar los compuestos nitrogenados en básicos o no básicos, depende si estos se pueden extraer con ácido perclórico en una solución de 50-50 de ácido

acético glacial y benceno. Los compuestos nitrogenados que se pueden extraer de destilados del petróleo con ácidos minerales diluidos son Piridina, Quinolina, e Isoquinolinas. La gran parte de compuestos de nitrógeno en el petróleo que no se pueden extraer con ácidos minerales diluidos son del tipo Carbazoles, Indoles, y Pirrol (Speight, 1981). Otra forma de clasificar los compuestos de nitrógeno es basándose en la disociación con el agua, a través de la constante de disociación de la base K_a . Son básicos si $pK_a > 2.0$ (piridinas, quinolinas, acridinas) y no básicos si $pK_a < 2.0$ (pirroles, indoles, carbazoles). ($pK_a = -\log K_a$).

1.1.3.3 Compuestos oxigenados.

Los compuestos orgánicos oxigenados se encuentran en diferentes formas en el petróleo, aunque generalmente están en menor proporción que el azufre y el nitrógeno. En la **Figura 1.4** se representan las estructuras químicas de algunos compuestos oxigenados (Speight, 1981).

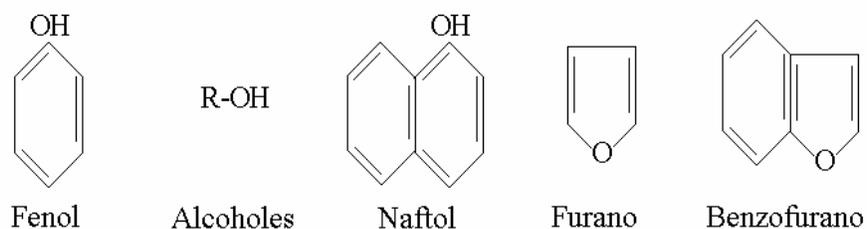


Figura 1.4. Compuestos Oxigenados.

1.1.3.4 Compuestos aromáticos.

El benceno es el hidrocarburo más sencillo y es la base de los miembros de esta familia de características particulares. Este compuesto tiene una simetría séxtuple: los seis átomos de carbonos son equivalentes, y los seis enlaces carbono-carbono idénticos. Los compuestos aromáticos provienen del anillo de benceno en la estructura química.

Existen hidrocarburos cíclicos desde 3 ó más de 30 átomos de carbono, los anillos de 5 ó 6 elementos (ciclopentano, ciclohexano) se encuentran en mayor abundancia en el petróleo crudo, también se encuentran los cicloalcanos o naftalenos C_nH_{2n} (Girgis y Gates, 1991).

1.1.3.5 Metales.

Los metales que generalmente se encuentran en el petróleo crudo son Níquel, Vanadio, Fierro y Cobre. Se concentran principalmente en las fracciones pesadas. (Girgis y Gates, 1991).

1.2 Tecnologías desarrolladas para el hidrot ratamiento catalítico.

Existen en el mundo varias tecnologías para el hidrot ratamiento de crudos y fracciones pesadas, sin embargo, la mayoría de éstas sólo se aplican a escala experimental, A continuación se describen brevemente las tecnologías desarrolladas por institutos y compañías de investigación.

- Exxon Research and Engineering Company en Florham, NJ presenta en la patente US 5,910,242 (1999), un proceso para reducir el número de neutralización TAN (definido como los miligramos de Hidróxido de Potasio por gramo de aceite crudo), del aceite crudo en contacto con alúmina y un gas que contiene H_2 y H_2S en una concentración de 0.05 a 25% mol de este último a las condiciones de operación de $T=270-370^\circ C$, $P_{H_2}=2.39-139.0 \text{ kg/cm}^2$, $LHSV=0.1-10 \text{ h}^{-1}$ y una relación $H_2/HC=30-1500 \text{ pie}^3/b$.

En la patente US 5,897,796 (1999) también se presenta un proceso para hidrot ratamiento de crudo con el fin de eliminar ácidos nafténicos con un peso molecular entre 250-400 y un TAN entre 1-8; utiliza un catalizador a base de Co, Mo, Ni, W o combinaciones de ellos con diámetro de poro de 50-85 Å a las condiciones de operación de $T=200-370^\circ C$, $P_{H_2}=0-138.0 \text{ Kg/cm}^2$ y $LHSV=0.1-10 \text{ h}^{-1}$.

- Idemitsu Kosan Co. Ltd cuenta con la patente US 5,851,381 (1998) para refinación de crudo por destilación y desulfuración de la fracción 157°C a las siguientes condiciones de operación $T=370-420^{\circ}\text{C}$, $P=100-200 \text{ Kg/cm}^2$, $LHSV=0.2-2.0 \text{ h}^{-1}$, relación $\text{H}_2/\text{HC}=4,490-11,228 \text{ pie}^3/\text{b}$; el catalizador que utiliza es de Mo o W y Ni.

También cuenta con la patente japonesa JP 7,305,077 (1995) para hidrotratamiento de aceite crudo o crudo despuntado, utiliza un catalizador con metales a base de Ni-Mo, Co-Mo, etc., sobre alúmina con Fósforo.

- Intevap S.A. de Venezuela, cuenta con la patente US 4,591,126 (1986) menciona un proceso de hidroconversión de crudo pesado con gravedad API menor a 20, contenido de metales (Ni+V) de 400-1400 ppm, azufre 3-5% peso y Carbón Conradson >8%. El mejor proceso de tratamiento incluye las siguientes etapas:

- a) Hidroconversión del crudo en presencia de H_2 y un catalizador basado en óxidos de hierro con superficie específica de $100-200 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro de $0.1-0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ y diámetro de poro de $20-3600 \text{ \AA}$; y adicionalmente una o más de las siguientes etapas:
- b) Destilación del efluente con o sin reducción del catalizador, produciendo destilados y fondos.
- c) Desasfaltado de los fondos usando una fracción de hidrocarburo más ligera como solvente.
- d) Desulfuración del aceite desasfaltado obtenido en (c) y gasóleos de vacío obtenidos en (b) en presencia de un catalizador de HDS.
- e) Hidrotratamiento de los destilados obtenidos en (b) en presencia de un catalizador para HDT.
- f) Reutilización del catalizador de hidroconversión regenerado.

Las condiciones de hidroconversión son $T=348-510^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=42-280 \text{ Kg/cm}^2$, $LHSV=0.1-100$ y relación $\text{H}_2/\text{HC}=560-60,000 \text{ pie}^3/\text{b}$. Esta patente se encuentra también registrada en el Reino Unido con el número GB 2167430 (1986).

Asimismo Intevep cuenta con la patente US 4,613,427 (1986), para un proceso de hidrodesmetalización e hidroconversión de crudos pesados y residuos con un contenido de metales mayor a 200 ppm (Ni+V), azufre mayor a 2% y asfaltenos mayor a 8%. Utiliza un catalizador basado en Fe, Sílice y Aluminio derivados de la composición de la arcilla natural, con un superficie específica de 20-100 m²/g, volumen total de poro entre 0.2-0.9 cm³/g, del 50-60% del volumen total del poro tiene diámetros de poro >400 Å. Las condiciones de operación son T=300-500°C, P_{H₂}=35-246 Kg/cm², LHSV=0.1-10 h⁻¹ y relación H₂/HC=1,000-10,000 pie³/b.

- Mobil Oil Corporation, Fairfax, VA, USA. cuenta con la patente US 5,374,350 (1994) para el hidroprocesamiento de aceites crudos pesados y residuos en presencia de hidrógeno, con catalizador en base a carbón activado y metales como Ni, Co, Mo y W; las condiciones de operación son T=260-650°C, P=0-280 Kg/cm², WHSV=0.1-10 h⁻¹; el catalizador tiene un componente de carbón activado tipo lignito con un volumen de poro de 0.08 cm³/g, diámetro de poro de 100-400 Å. El proceso se lleva a cabo en un reactor en lecho fijo.

Cuenta también con la patente US 5,364 524 (1994), la cual menciona un proceso para el tratamiento de crudos pesados por contacto de H₂ en un reactor que contiene un catalizador a base de carbón activado. Las condiciones de operación son T=260-650°C, P=0-280 Kg/cm², WHSV=0.1-10 h⁻¹; el catalizador tiene un volumen de poro de 0.08 cm³/g, diámetro de poro de 100-400 Å y cuenta con promotores de Calcio y Potasio.

Asimismo, Mobil Oil cuenta con la patente US 5,358,634 (1992), la cual contempla un proceso de hidrotratamiento de aceite crudo pesado y residuos en un reactor lecho fijo a T=260-650°C, P=0-280 Kg/cm², WHSV=0.11 h⁻¹; la conversión en HDM es 23-59%, HDS de 9.5-13.5%, para un consumo de H₂=300-600 pie³/b carga; el catalizador a base de carbón activado tiene un volumen de poro de 0.08 cm³/g y diámetro de poro de 100-400 Å.

- Shell Internationale Research Maatschappij, B.V. N.L., cuenta con la patente EP 0102112 B1 (1998) para el hidrotratamiento de aceite crudo pesado con hidrógeno en dirección descendente junto con la carga a través del reactor, utiliza un catalizador con metales de los grupos VIB, VIIB y VIIIB soportados en un óxido refractario amorfo de los elementos del grupo II, III y IV de la tabla periódica y las condiciones de operación son $T=300-450^{\circ}\text{C}$, $P=25-306 \text{ Kg/cm}^2$, $\text{WHSV}=0.1-10 \text{ h}^{-1}$.

- Snamprogetti, S. P. A., Italia, cuenta con la patente GB 2,301,373 (1996) la cual menciona un proceso de conversión de aceite crudo que comprende las siguientes etapas:

- a) La carga y el catalizador en fase dispersa entran al reactor para reaccionar con una corriente de H_2 ó $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$.
- b) El producto del reactor se envía a fraccionamiento.
- c) La fracción pesada del fraccionamiento se desasfalta, obteniendo un aceite desasfaltado y una fase con asfaltenos y catalizador.
- d) Se recicla 60-80% de la corriente de asfaltenos y catalizador del reactor.

Condiciones de operación del hidrotratamiento:

$T=370-480^{\circ}\text{C}$; $P=30-310 \text{ Kg/cm}^2$

Catalizador a base de Mo

Condiciones del desasfaltado con solvente (parafinas C_3-C_6):

$T=40-200^{\circ}\text{C}$; $P=1-52 \text{ Kg/cm}^2$

- Chevron Research Company, San Francisco, CA, cuenta con la patente US 4,587,012 (1986), que menciona el procesamiento de un aceite crudo con un contenido $>100 \text{ ppm}$ de metales en presencia de H_2 con un catalizador de Co, Mo, Ni sobre alúmina con al menos 35%p en fase alfa, un superficie específica de $20-60 \text{ m}^2/\text{g}$ y al menos 40% del volumen de poro total con diámetro de poro $>300-1000 \text{ \AA}$, $P= 20-211 \text{ Kg/cm}^2$ y $\text{LHSV}=0.1-10 \text{ h}^{-1}$.

- Union Oil Company of California, Los Angeles, CA, cuenta con la patente US 4,548,710 (1985) para procesar crudos despuntados y residuos con >2 ppm de metales y más de 1 %p de azufre en presencia de un catalizador de Ni, Co, Mo sobre un óxido poroso refractario conteniendo gama alúmina y todos los poros con diámetro $>100 \text{ \AA}$ y menos de 10% con diámetros de poro $>300 \text{ \AA}$, superficie específica entre $100\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$ y volumen total de poro de $0.4\text{-}0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$.

- Catalysts & Chemical Industries Co. Tokyo, Japón, cuenta con la patente US 5,779,992 (1998) que describe dos arreglos de sistemas de reacción para el hidrotratamiento de crudos y residuos. Se evaluó la fracción 343°C^+ en (a) Lecho fijo a $T=320\text{-}410^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=50\text{-}250 \text{ Kg/cm}^2$, $\text{LHSV}=0.1\text{-}2.0 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{HC}=1,700\text{-}6,800 \text{ pie}^3/\text{b}$ catalizador de Ni, Co, Mo soportado en alúmina; (b) Hidrotratamiento del efluente de (a) en lecho suspendido (ebullente o móvil) a $T=350\text{-}450^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=50\text{-}250 \text{ Kg/cm}^2$, $\text{LHSV}=0.2\text{-}10.0 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{HC}=2,800\text{-}16,000 \text{ pie}^3/\text{b}$, catalizador de tipo similar al de (a).

1.3 Proceso de hidrotratamiento catalítico de crudo pesado desarrollado por el IMP.

El hidrotratamiento catalítico (HDT) es una de las tecnologías más importantes en la refinación del petróleo. El proceso HDT está fuertemente influenciado por la naturaleza del catalizador usado, la alimentación a ser tratada, y finalmente el diseño y las condiciones de operación del reactor. Dependiendo del tipo de carga, los catalizadores de hidrotratamiento se diseñan para remover materiales contaminantes tales como azufre, nitrógeno, metales y asfaltenos, o para la saturación de aromáticos y olefinas. Por esto es que el proceso HDT es muy versátil y puede tratar cargas desde las más ligeras (nafta) hasta las más pesadas (residuos).

En el caso del hidrotratamiento de fracciones pesadas, existe un número importante de tecnologías disponibles para convertir residuos del petróleo a destilados ligeros, sin embargo no se cuenta en la actualidad con un proceso para el tratamiento integral de los crudos pesados, los reportes de la literatura sólo tratan el proceso a escala experimental.

El hidrotratamiento de crudo pesado es una alternativa para producir un crudo mejorado con propiedades parecidas a las de un crudo ligero, por lo que se podría 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 a un esquema convencional de refinación se obtendrían productos provenientes de la refinación de mejor calidad. Para el desarrollo de este proceso, el Instituto Mexicano del Petróleo cuenta con una planta piloto de alta presión para el hidrotratamiento del crudo pesado. Un esquema general de esta unidad piloto se muestra en la **Figura 1.5**.

El hidrotratamiento catalítico se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo, la carga y el hidrógeno se ponen en contacto dentro del reactor que opera en modo isotérmico, manteniendo una temperatura entre 380-420°C en presencia de un catalizador, posteriormente los productos se separan para obtener un crudo sintético de mejor calidad con un contenido bajo de azufre, semejante a un crudo ligero (Ancheyta, 2001).

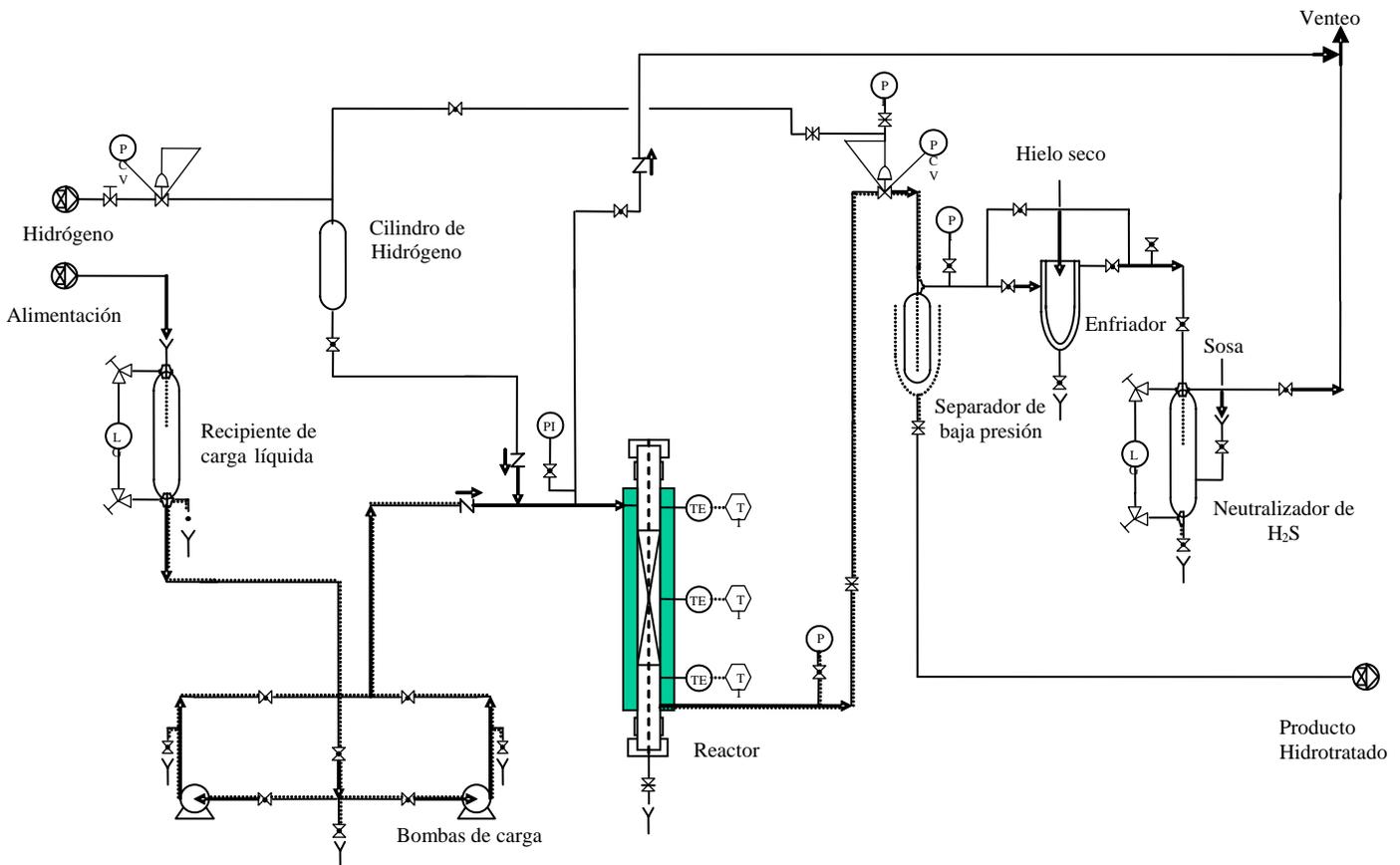


Figura 1.5. Planta piloto para el hidrotratamiento del crudo pesado.

1.3.1 Descripción del proceso de hidrotratamiento.

El proceso de hidrotratamiento (HDT) consiste básicamente en la hidrogenólisis de los compuestos sulfurados, nitrogenados, oxigenados y la hidrogenación de olefinas y aromáticos para mejorar la calidad del petróleo crudo o de sus fracciones.

En la industria de refinación el HDT se lleva a cabo en un reactor tubular de lecho fijo de tres fases (Trickle Bed) en donde se ponen en contacto el hidrocarburo con hidrógeno con un catalizador selectivo bajo condiciones óptimas de operación para la producción de un producto con bajo contenido de contaminantes. El gas forma una fase continua, que está constituida en su mayor parte por hidrógeno (H_2) y en mucho menor cantidad se encuentran el ácido sulfhídrico (H_2S), amoniacó (NH_3), agua (H_2O) y gases ligeros como metano (CH_4) y etano (C_2H_6). Mientras que la fase líquida está formada en gran parte por los hidrocarburos, y en menor cantidad por hidrógeno, ácido sulfhídrico, amoniacó, agua, y gases ligeros disueltos. Los compuestos sulfurados, nitrogenados y oxigenados se encuentran como una fase dispersa en forma de gotas sobre la superficie de las partículas catalíticas.

La fase gas actúa suministrando hidrógeno para el líquido que humedecen el catalizador el cual es el principal sitio de reacción. La velocidad de difusión del hidrógeno y de los compuestos contaminantes desde el líquido hacia la superficie de las partículas catalíticas es lenta comparada con la velocidad de hidrogenación.

Parte de líquido se introduce por fuerzas capilares dentro del poro catalítico. Se conoce que entre un 40 y 50% del volumen del poro se llena con líquido, y se considera que las reacciones se llevan a cabo únicamente en los sitios de la superficie del catalizador cubierta por el líquido. Como consecuencia una molécula de hidrógeno que se encuentra en la fase gas se absorbe en una gota de líquido, el hidrógeno se difunde a través del líquido dentro del poro hasta llegar al sitio catalítico, simultáneamente los compuestos contaminantes también se difunden a través del líquido hacia la superficie del catalizador para reaccionar con el hidrógeno y así remover los contaminantes del petróleo como azufre, nitrógeno, oxígeno y moléculas pesadas en forma de productos como ácido sulfhídrico, amoniacó, agua y gases ligeros respectivamente.

Los compuestos obtenidos de la reacción viajan a través del líquido hacia afuera del poro, y se desorben desde el seno de líquido hacia la fase gas. Debido a que la reacción ocurre en la fase líquida el tiempo necesario para el transporte de los reactivos a los sitios activos del catalizador influyen en el decremento de la velocidad de reacción global.

1.4 Modelos matemáticos para un reactor de flujo pistón de tres fases.

1.4.1 Modelo pseudo-homogeneo de flujo pistón.

Tarhan (1983) propuso un modelo pseudo-homogéneo de flujo pistón para el hidrotratamiento en un reactor de lecho por goteo, considerando que las reacciones químicas se llevan a cabo en la fase líquida. El modelo considera que las concentraciones en la fase gas se pueden obtener desde la reacción de la fase líquida en todos los puntos. Por otro lado la transferencia de energía entre las fases sólido-líquido y líquido-gas se desprecia, y como consecuencia se realiza un solo balance de energía para calcular la temperatura del reactor, el cual opera adiabáticamente ya que no hay intercambio de calor con los alrededores. Se asume que por la alta conductividad térmica del catalizador sólido y por las reacciones moderadamente exotérmicas la temperatura dentro de las partículas es constante.

Tarhan (1983) utiliza un modelo cinético simple con reacciones de primer orden para el diseño del reactor, donde involucra las reacciones de hidrodesulfurización, hidrodesoxigenación, hidrodesnitrogenación, hidrodesintegración, e hidrogenación.

Balance de masa:

Balance de masa en la fase líquida en un elemento diferencial de volumen del reactor para el componente A.

$$\left(\begin{array}{l} \text{Flujo molar de A} \\ \text{que entra en } z \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Flujo molar de A} \\ \text{que sale en } z + \Delta z \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Flujo molar de A} \\ \text{transferido al catalizador} \end{array} \right) = 0$$

En términos matemáticos:

$$A_S u_L \varepsilon_L c_1^L \Big|_z - A_S u_L \varepsilon_L c_1^L \Big|_{z+\Delta z} - A_S \mathfrak{R}_1 \varepsilon_L \Delta z = 0 \quad (1.1)$$

Separando el término de reacción y dividiendo ambos lados de la ecuación por $A_S \Delta z \varepsilon_L u_L$ se obtiene.

$$\frac{c_1^L \Big|_z - c_1^L \Big|_{z+\Delta z}}{\Delta z} = \frac{-\mathfrak{R}_1}{u_L} \quad (1.2)$$

Tomando el límite cuando Δz tiende a cero.

$$\frac{dc_1^L}{dz} = \frac{-\mathfrak{R}_1}{u_L} \quad (1.3)$$

La ecuación anterior se puede escribir en términos adimensionales haciendo los siguientes cambios de variables.

$$c_r = \frac{c_1^L}{c_1^{L0}} \quad \text{y} \quad Z = \frac{z}{d_p}$$

Obteniendo:

$$\frac{dc_r}{dZ} = \frac{-d_p \mathfrak{R}_1}{c_1^{L0} u_L} \quad (1.4)$$

Los componentes transportados entre la fase líquida y la fase gas se consumen o se producen por la reacción química.

$$\mathfrak{R}_1 = k_1^g a (c_1^L - c_1^{Le}) \quad (1.5)$$

Balance de Energía:

Haciendo un balance de energía en un elemento diferencial de volumen del reactor:

$$\left(\text{Flujo de calor que entra en } z \right) - \left(\text{Flujo de calor que sale en } z + \Delta z \right) + \left(\text{Calor generado por la reacción química} \right) = 0$$

En términos matemáticos:

$$A_s u_L \rho_L c_{pL} \varepsilon_L T \Big|_z - A_s u_L \rho_L c_{pL} \varepsilon_L T \Big|_{z+\Delta z} - A_s u \rho c_p \varepsilon_G T \Big|_z - A_s u \rho c_p \varepsilon_G T \Big|_{z+\Delta z} + \sum [(-\Delta H) \mathfrak{R}] A_s \varepsilon_L \Delta z = 0$$

Dividiendo ambos lados de la ecuación por $A_s (u \rho c_p \varepsilon_G + u_L \rho_L c_{pL} \varepsilon_L) \Delta z$ se obtiene:

$$\frac{T \Big|_{z+\Delta z} - T \Big|_z}{\Delta z} = \sum [(-\Delta H) \mathfrak{R}] \frac{\varepsilon_L}{u \rho c_p \varepsilon_G + u_L \rho_L c_{pL} \varepsilon_L} \quad (1.6)$$

Tomando el límite cuando Δz tiende a cero.

$$\frac{dT}{dz} = \sum [(-\Delta H) \mathfrak{R}] \frac{\varepsilon_L}{u \rho c_p \varepsilon_G + u_L \rho_L c_{pL} \varepsilon_L} \quad (1.7)$$

La ecuación anterior se puede escribir en términos adimensionales haciendo los siguientes cambios de variables.

$$T_r = \frac{T}{T_0} \quad \text{y} \quad Z = \frac{z}{d_p}$$

Con lo que se obtiene el gradiente de temperatura en el reactor.

$$\frac{dTr}{dZ} = \sum [(-\Delta H)\Re] \frac{d_p \varepsilon_L}{T_0 (u \rho c_p \varepsilon_G + u_L \rho_L c_{pL} \varepsilon_L)} \quad (1.8)$$

Debido a que la reacción ocurre en las partículas catalíticas, el calor exotérmico producido dentro de las mismas se propaga a través de la superficie exterior de la partícula al seno del líquido y desde ahí hacia el flujo de gas.

1.4.2 Modelo pseudo-homogéneo con dispersión axial.

Tarhan (1983) también asumió que los reactores pequeños tales como los usados a escala piloto muestran cierto grado de dispersión axial, debido a la longitud pequeña del reactor.

Balance de Materia:

El balance de masa en la fase líquida en un elemento diferencial de volumen del reactor para el componente A es:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Flujo molar por} \\ \text{dispersión axial} \\ \text{en } z \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Flujo molar por} \\ \text{dispersión axial} \\ \text{en } z + \Delta z \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Flujo} \\ \text{molar} \\ \text{en } z \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Flujo} \\ \text{molar} \\ \text{en } z + \Delta z \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Flujo molar} \\ \text{transferido} \\ \text{al catalizador} \end{array} \right) = 0$$

En términos matemáticos:

$$A_s u_L \varepsilon_L C_1^L \Big|_z - A_s u_L \varepsilon_L C_1^L \Big|_{z+\Delta z} - A_s \Re_1 \varepsilon_L \Delta z + A_s \varepsilon_L \left(-D \frac{dC_1^L}{dz} \Big|_z \right) - A_s \varepsilon_L \left(-D \frac{dC_1^L}{dz} \Big|_{z+\Delta z} \right) = 0 \quad (1.9)$$

Donde $-D(dC_1^L/dz)$ es el flux en la dirección axial según la ley de Fick. Dividiendo ambos lados de la ecuación por $A_S \Delta z \varepsilon_{LU} u_L$ se obtiene:

$$\frac{C_1^L|_z - C_1^L|_{z+\Delta z}}{\Delta z} = \frac{DdC_1^L/dz|_{z+\Delta z} - DdC_1^L/dz|_z}{\Delta z u_L} = \frac{-\mathfrak{R}_1}{u_L} \quad (1.10)$$

Tomando el límite cuando Δz tiende a cero.

$$\frac{dC_1^L}{dz} = \frac{D}{u_L} \frac{d^2 C_1^L}{dz^2} - \frac{\mathfrak{R}_1}{u_L} \quad (1.11)$$

La ecuación anterior también se puede escribir en términos adimensionales, haciendo cambios de variables. Quedando finalmente

$$\frac{dC_r}{dZ} = \frac{D}{u_L d_p} \frac{d^2 C_r}{dZ^2} - \frac{\mathfrak{R}_1 d_p}{u_L C_1^{L0}} \quad (1.12)$$

Donde $D/u_L d_p$ es el número de Peclet para la dispersión axial en la fase líquida. En un modelo pseudo-homogéneo se tiene un número menor de parámetros para los fines de modelado y simulación comparado con un modelo heterogéneo, debido a que no se modelan los fenómenos de transporte que ocurren dentro del reactor.

1.4.3 Modelo heterogéneo.

Hofmann (1977) describe un modelo heterogéneo con dispersión axial en una dimensión del reactor de lecho fijo con fases gas y líquido en corriente paralela, tomando en cuenta los efectos de la hidrodinámica así como la transferencia de masa en la interfase gas-líquido y líquido-sólido del proceso, para describir el grado de la conversión.

La transferencia de masa se describe como un proceso global que puede dividirse en diferentes pasos parciales como se observa en la **Figura 1.6**. Se asume que el proceso de transporte en la película de gas en la interfase gas-líquido no representa un paso parcial

limitante, debido a que el reactante gaseoso está presente en considerable exceso estequiométrico durante la conversión en los reactores de lecho por goteo, y constituye relativamente una fracción mol elevada de la fase gas.

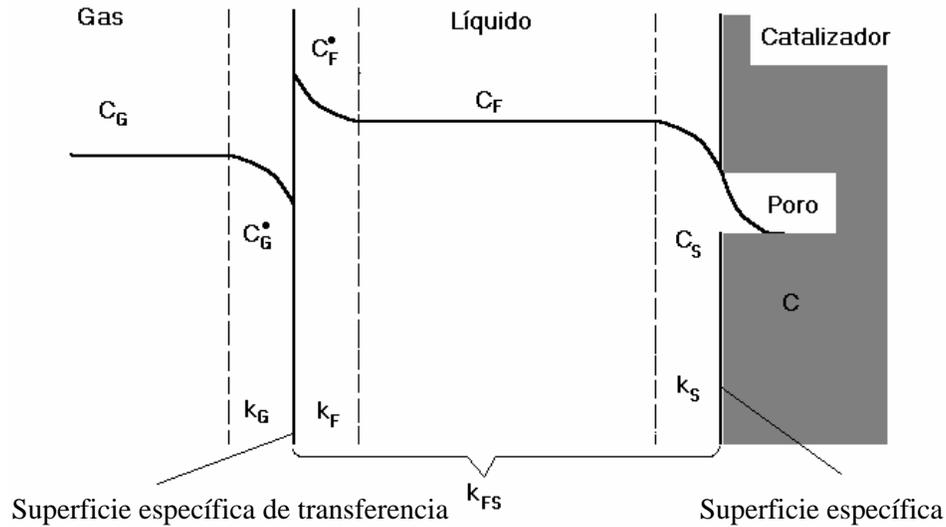


Figura 1.6. Pasos parciales en reacciones químicas bajo condiciones de goteo.

Por otro lado si el catalizador está completamente cubierto con el líquido, el reactante gaseoso es transportado hacia el catalizador a través de la fase líquido. Bajo condiciones de estado estacionario se define un coeficiente de transferencia de masa global k_{FS} , en el cual la resistencia al transporte en las dos restantes películas líquidas son combinadas.

Se han realizado varios trabajos para calcular los valores del coeficiente de transferencia de masa global en reactores de lecho por goteo. Con base en investigaciones experimentales se han obtenido correlaciones para determinar el coeficiente de transferencia de masa k_F , en la película líquida en la interfase gas-líquido, durante el flujo en corrientes paralelas para altas cargas del líquido. Reiss (1967), Gianetto (1973), y Hirose (1974), han reportado las siguientes correlaciones:

$$k_F a = 0.12 E_F^{0.5} \quad (1.13)$$

$$\frac{k_F \varepsilon}{u_{0F}} = 3.05 \cdot 10^{-2} \left[\left(\frac{-\Delta P}{\Delta z} \frac{g \varepsilon}{a_V \rho_F u_{0F}^2} \right)^{0.068} - 1 \right] \quad (1.14)$$

$$\frac{k_F a}{\varepsilon} = 0.135 \dots 0.163 (u_{0G} / \varepsilon)^{0.6} E_F^{0.31} \quad (1.15)$$

Donde E_F es el concepto de energía de disipación de la densidad que provee la mejor base para correlacionar los resultados, a es el área específica de transferencia.

El coeficiente de transferencia de masa k_S entre la superficie del catalizador y el líquido escurrido, también ha sido investigado por Hirose (1974), para varias zonas de flujo del líquido y lo calculó en una base semi-empírica en relación al flujo paralelo del gas durante el goteo.

Varios autores han establecido que la difusión en el poro puede representarse con una constante efectiva para la velocidad de reacción, asumiendo que la reacción global es de primer orden.

Las siguientes expresiones son reportadas en la literatura con dependencia logarítmica del grado de conversión con respecto a la longitud z , la carga del líquido (LHSV), el diámetro de partícula d_p , y la viscosidad del líquido.

$$q_F C_0 d(C/C_0) = k_{eff} H_{Dyn} C_0 (C/C_0) \cdot dV \quad (1.16)$$

$$-\ln(C/C_0) \approx k_{eff} \tau_F \quad (1.17)$$

$$-\ln(C/C_0) \approx z^{1/3} (LHSV)^{-2/3} d_p^{-2/3} \nu^{1/3} \quad (1.18)$$

El modelo de dispersión axial, usa coeficientes de película de transferencia de masa, mientras tanto para la transferencia a través de las interfases gas-líquido y líquido-sólido aparecen explícitamente.

$$D_{aG} \frac{d^2 C_G}{dz^2} - u_G \frac{dC_G}{dz} - \frac{k_F a (mC_G - C_F)}{\varepsilon - \varepsilon_{Fdyn}} = 0 \quad (1.19)$$

$$D_{aF} \frac{d^2 C_F}{dz^2} - u_F \frac{dC_F}{dz} - \frac{k_F a (mC_G - C_F)}{\varepsilon_{Fdyn}} - \frac{k_S a_V (C_F - C_S)}{\varepsilon_{Fdyn}} = 0 \quad (1.20)$$

Donde C_F , C_G , y C_S son las concentraciones en la fase líquida, fase gas y fase sólido respectivamente, D_{aF} y D_{aG} son los coeficientes de difusión del líquido y gas respectivamente.

Korsten y Hoffmann (1996) desarrollaron un modelo del reactor heterogéneo para la hidrodesulfurización (HDS) de un gasóleo de vacío en un reactor de lecho por goteo, ya que un modelo pseudo-homogéneo no satisface los resultados, debido a que se desprecia el cambio de concentraciones en la fase gaseosa y la transferencia de masa entre las fases. El modelo cinético se basa en la teoría de dos capas, donde en la fase gaseosa no ocurren reacciones. Las reacciones químicas se llevan a cabo en la superficie del catalizador. Los balances de masa se describen por un modelo que está basado en la teoría de tres capas.

El procedimiento incluye correlaciones para estimar coeficientes de transferencia de masa, solubilidades de gas, y propiedades de gases e hidrocarburos bajo condiciones del proceso. La velocidad de reacción química se describe por la fórmula de Langmuir-Hinshelwood. Se despreciaron los efectos de dispersión axial ajustando la velocidad de flujo del gas de acuerdo al criterio de Levenspiel (1989). Otro criterio es el reportado por Mears (1971), con el cual se estima la longitud mínima del lecho L_b para poder despreciar los efectos de retromezclado.

$$\frac{L_b}{d_p} > \frac{20m}{Pe_z} \ln \frac{C_F}{C_p} \quad (1.21)$$

Donde d_p es el diámetro de la partícula, C_F y C_p son las concentraciones de azufre en la alimentación y en el producto, respectivamente. El número de Peclet ($u d_p/D_z$) se puede estimar como función del número de Reynolds. Las ecuaciones para el balance de masa para los componentes en la fase gaseosa son:

$$\text{Hidrógeno: } \frac{u_G}{RT} \frac{dp_2^G}{dz} + k_2^L a_L \left(\frac{p_2^G}{H_2} - c_2^L \right) = 0 \quad (1.22)$$

$$\text{H}_2\text{S:} \quad \frac{u_G}{RT} \frac{dp_4^G}{dz} + k_4^L a_L \left(\frac{p_4^G}{H_4} - c_4^L \right) = 0 \quad (1.23)$$

Donde u_G es la velocidad superficial del gas, R es la constante de los gases, T es la temperatura del reactor; p_i^G son las presiones parciales del hidrógeno o H_2S ; $k_i^L a_L$ describe la transferencia de masa entre las fases gaseosa y líquida, y c_i^L son las concentraciones de hidrógeno y H_2S en la fase líquida. Se asume que la resistencia a la transferencia de masa en la capa gaseosa se puede despreciar. Para los componentes gaseosos en la fase líquida:

$$\text{Hidrógeno:} \quad u_L \frac{dc_2^L}{dz} - k_2^L a_L \left(\frac{p_2^G}{H_2} - c_2^L \right) + k_2^S a_S (c_2^L - c_2^S) = 0 \quad (1.24)$$

$$\text{H}_2\text{S:} \quad u_L \frac{dc_4^L}{dz} - k_4^L a_L \left(\frac{p_4^G}{H_4} - c_4^L \right) + k_4^S a_S (c_4^L - c_4^S) = 0 \quad (1.25)$$

Donde u_L es la velocidad superficial del líquido y c_i^S son las concentraciones de hidrógeno y H_2S en la fase líquida y superficie del catalizador.

$$\text{Azufre Orgánico:} \quad u_L \frac{dc_1^L}{dz} + k_1^S a_S (c_1^L - c_1^S) = 0 \quad (1.26)$$

$$\text{Hidrocarburos:} \quad u_L \frac{dc_3^L}{dz} + k_3^S a_S (c_3^L - c_3^S) = 0 \quad (1.27)$$

Los componentes transportados entre la fase líquida y la superficie del catalizador se consumen o producen por la reacción química:

$$\text{Hidrógeno:} \quad k_2^S a_S (c_2^L - c_2^S) = -v_2 r = -v_2 \rho_b \zeta \eta r_C \quad (1.28)$$

$$\text{H}_2\text{S:} \quad k_4^S a_S (c_4^L - c_4^S) = -v_4 r = -v_4 \rho_b \zeta \eta r_C \quad (1.29)$$

$$\text{Azufre Orgánico: } k_1^S a_s (c_1^L - c_1^S) = -v_1 r = -v_1 \rho_b \zeta \eta r_C \quad (1.30)$$

$$\text{Hidrocarburos: } k_3^S a_s (c_3^L - c_3^S) = -v_3 r = -v_3 \rho_b \zeta \eta r_C \quad (1.31)$$

Donde ρ_b es la densidad de las partículas de catalizador en el lecho, η representa el factor de efectividad del catalizador, r_C es la velocidad intrínseca de reacción por unidad de masa del catalizador; y ζ es la relación de lecho de catalizador diluido por partículas inertes.

Los resultados de este modelo muestran una buena predicción de los datos obtenidos experimentalmente en un intervalo amplio de temperatura, presión, velocidad y relación H₂/HC.

La transferencia de masa y la distribución ácido sulfhídrico en las diferentes fases son muy importantes en el modelado de reacciones de hidrotratamiento. Estos efectos se desprecian en los modelos de flujo pistón pseudo-homógeneos.

Froment, Depauw y Vanrysselberghe (1994) desarrollaron un modelo heterogéneo unidimensional con flujo pistón de ambas fases líquida y gas para la hidrodesulfurización (HDS) del diesel, en un reactor multifase de flujo por goteo bajo condiciones de operación adiabática, con la derivación de un conjunto de ecuaciones cinéticas adecuadas para conversión de una mezcla compleja conteniendo componentes contaminantes como azufre y nitrógeno.

La ecuación de continuidad en estado estacionario para el componente i en la fase gaseosa es:

$$\frac{1}{\Omega} \frac{dF_{iG}}{dz} = K_L a_v \left(\frac{C_{iG}}{H_i} - C_{iL} \right) \quad i = 1, \dots, N \quad (1.32)$$

en $z = 0 \quad F_{iG} = F_{iG}^0$

Donde Ω es la sección transversal del reactor en metros cuadrados, K_L es el coeficiente de transferencia de masa global en términos de la concentración del líquido metros cúbicos por metros cuadrados segundo, a_v es el área interfacial gas-líquido por

unidad de volumen del reactor, H es el coeficiente de la ley de Henry en Joule por mol, C_{iL} y C_{iG} son las concentraciones del componente i en la fase líquida y gaseosa respectivamente.

El contacto de la fase gaseosa y sólida con la fase líquida se refleja en la siguiente ecuación de continuidad para especies reaccionando por los dos términos, contando la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido y gas-líquido respectivamente.

$$\frac{1}{\Omega} \frac{dF_{iL}}{dz} = k_1 a_v'' (C_{iS}^S - C_{iL}) + K_L a_v' \left(\frac{C_{iG}}{H_i} - C_{iL} \right) \quad i = 1, \dots, N \quad (1.33)$$

$$\text{en } z = 0 \quad F_{iL} = F_{iL}^0$$

Donde k_1 es el coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido en metros cúbicos por metros cuadrados segundo, a_v'' es el área interfacial líquido-sólido por unidad de volumen del reactor, C_{iS} es la concentración del componente i en la fase sólida.

El modelo cuenta con el cálculo para el gradiente de concentración dentro de las partículas catalíticas, en donde ocurren las reacciones químicas, aunque consideran que los poros están completamente llenos con el líquido, la ecuación de continuidad para el componente i dentro de catalizador esférico es:

$$\frac{D_{ie}}{\xi^2} \frac{dC_{iS}}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{dC_{iS}}{d\xi} \right) = \rho_s \sum_{j=1}^{N_r} S[j, i] r_j (C_{iS}, \dots, T_s) \quad (1.34)$$

Con las condiciones a la frontera

$$\text{en } \xi = 0 \quad \frac{dC_{iS}}{d\xi} = 0$$

$$\text{y } \xi = \frac{d_p}{2} \quad k_1 a_v'' (C_{iS}^S - C_{iL}) = \rho_B \sum_{j=1}^{N_r} n_{ji} S[j, i] r_j (C_{iS}^S, \dots, T_s) \quad (1.35)$$

Donde ξ es la coordenada radial en metros, ρ_B y ρ_S son las densidades del gas y del catalizador en kilogramos por metros cúbicos respectivamente, r son las velocidades de reacción del componente j en mol por kilogramo de catalizador segundo, D_{ie} es la difusividad efectiva del componente i en metros cúbicos por metros de catalizador segundo, que se afecta por la porosidad de la partícula catalítica y por la tortuosidad del catalizador.

Para el proceso de hidrotratamiento el reactor opera adiabáticamente, pero existen cambios de temperatura con respecto a la longitud del reactor, y el transporte de energía entre la fase gaseosa y la fase líquida es por el flux de calor conductivo y una contribución convectiva debido al transporte de entalpía por la transferencia de masa en la interfase. Se realizan tres balances de energía, uno para cada fase:

a) Balance de energía para la fase gaseosa:

$$u_{sG} \rho_G c_{pG} \frac{dT_G}{dz} = h_G a_v (T_I - T_G) + \sum_{i=1}^N N_i a_v c_{pIG} (T_G - T_I) \quad (1.36)$$

$$\text{en } z = 0 \quad T_G = T_G^0$$

Donde T_G es la temperatura de la fase gas (K), T_I es la temperatura en la interfase gas-líquido, h_G es el coeficiente de transferencia de calor entre la fase gas-líquido ($J/m^2 \text{ s K}$), u_{sG} es la velocidad superficial del gas en metros cúbicos del gas por metro cuadrado del reactor segundo, c_{pG} es el calor específico de la fase gaseosa ($J/Kg. K$), N_i es la velocidad de transferencia de i desde el seno del gas al seno de líquido (mol/m^2s). Para la transferencia de calor líquido-sólido se considera un término de transferencia convectivo, además de que se incluye el calor generado debido a las reacciones que se llevan a cabo en el proceso.

b) Balance de energía para la fase líquida:

$$u_{sL} \rho_L c_{pL} \frac{dT_L}{dz} = h_f a_v'' (T_S - T_L) + h_L a_v' (T_I - T_L) + \sum_{i=1}^N N_i a_v' (\Delta H_{iv} + c_{piL} (T_I - T_L)) \quad (1.37)$$

en $z = 0 \quad T_L = T_L^0$

Donde T_L es la temperatura de la fase líquido (K), h_f es el coeficiente de transferencia de calor para la capa que se encuentra alrededor de una partícula ($J/m^2s K$), u_{sL} es la velocidad superficial del líquido en metros cúbicos del líquido por metro cuadrado del reactor segundo, c_{pL} es el calor específico de la fase líquida ($J/Kg K$), N_i es la velocidad de transferencia de i desde el seno del gas al seno de líquido (mol/m^2s), y ΔH es el calor de reacción ($J/mol.$). Se asumen que las partículas catalíticas son isotérmicas.

c) Balance de energía en la fase sólida

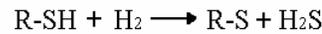
$$\rho_B \sum_{j=1}^{N_r} n_j r_j (C_{is}^s, \dots, T_s) (-\Delta H_j) = h_f a_v'' (T_S - T_L) \quad (1.38)$$

1.5 Modelos cinéticos.

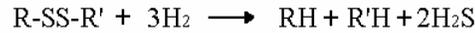
1.5.1 Reacciones y cinética de hidrodesulfurización (HDS).

La reacción de hidrodesulfurización es exotérmica e irreversible a condiciones normales del proceso (Girgis y Gates, 1991). La reacción primaria de hidrogenólisis de los compuestos sulfurados es la ruptura del enlace de carbón – azufre (C-S) y la adición de hidrógeno al lugar vacío dejado por el azufre, con lo que se obtienen hidrocarburos de mejor calidad, mientras que el átomo de azufre se remueve como ácido sulfhídrico (H_2S). En la **Figura 1.7** se muestran algunas reacciones típicas de HDS.

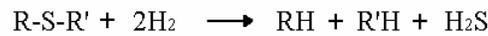
1. Mercaptanos



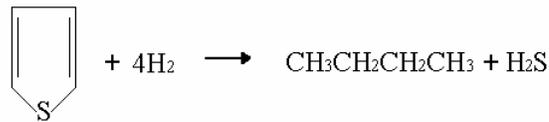
2. Disulfuros



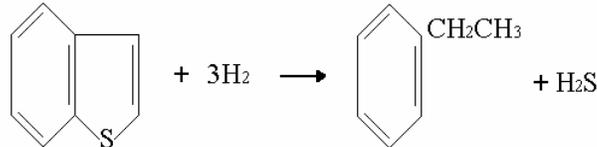
3. Sulfuros



4. Tiofenos



5. Benzotiofenos



6. Dibenzotiofenos

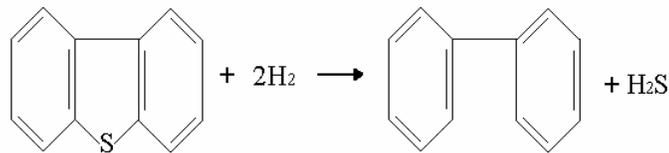


Figura 1.7. Reacciones típicas de HDS

Los mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofenos se transforman a hidrocarburos saturados, mientras que los benzotiofenos se transforman a anillos aromáticos ramificados.

Existen pocos modelos cinéticos reportados en la literatura para la reacción de HDS de cargas reales (Ancheyta y col, 2002), los más empleados para representar esta reacción son del tipo Langmuir Hishelwood. En este trabajo se empleó el siguiente modelo reportado por Korsten y Hoffmann (1996).

$$r_s = k_{app} \frac{(C_S^S)(C_{H_2}^S)^{0.45}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^S)^2} \quad (1.39)$$

Donde la velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador es función de las concentraciones de azufre, hidrógeno y ácido sulfhídrico en la superficie del catalizador. Usando la siguiente correlación (Satterfield, 1975) la constante de velocidad aparente se puede calcular como función de la velocidad superficial de flujo de masa (G_L):

$$\frac{1}{k_{app}} - \frac{1}{k_{in}} = \frac{A}{G_L^B} \quad (1.40)$$

Donde A y B son constantes. La influencia de la temperatura en la constante de equilibrio de adsorción del ácido sulfhídrico en la superficie catalítica se obtiene por la ecuación de van't Hoff.

$$K_{H_2S} = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (1.41)$$

La entalpia de adsorción del ácido sulfhídrico ΔH_{ads} se reportó de 2,761 J/mol para un catalizador CoMo soportado en alúmina en un intervalo de temperaturas de 533 a 644 K (Frye y Mosby, 1967). La constante de la velocidad de reacción aparente se calcula con la expresión de Arrhenius:

$$k_{in} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.42)$$

Donde el factor de frecuencia es $k_0 = 0.545 \times 10^6 \text{ (cm}^3\text{/(g}\cdot\text{s))}\cdot\text{(cm}^3\text{/mol)}^{0.45}$, y la energía de activación es $E_a = 72.5 \text{ KJ/mol}$.

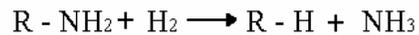
1.5.2 Reacciones y cinética de hidrogenación (HDN).

La presencia de nitrógeno afecta adversamente la estabilidad de un combustible durante su almacenaje, y desactiva a los catalizadores utilizados en procesos secundarios como la desintegración catalítica.

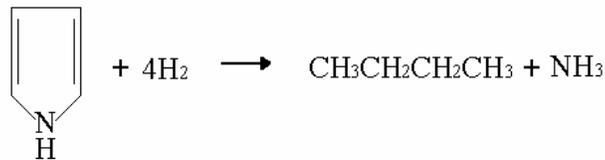
Los heteroátomos de nitrógeno se encuentran presentes en forma de compuestos heterocíclicos aromáticos, por lo que la HDN es más difícil que la HDS. Los compuestos nitrogenados no heterocíclicos tales como aminas alifáticas y nitrilos, también se encuentran concentrados aunque en cantidad pequeña y su desnitrogenación es mucho más rápida que los compuestos heterocíclicos aromáticos, consecuentemente los compuestos nitrogenados no heterocíclicos son de menor importancia para la reducción química de heteroátomos de nitrógeno durante el hidrotratamiento (Katzner y Sivasubramanian, 1979).

Los compuestos heterocíclicos de nitrógeno se clasifican como básicos y no básicos. En la **Figura 1.8** se muestran algunas de las reacciones típicas de la HDN.

1. Amina



2. Pirrol



3. Piridina

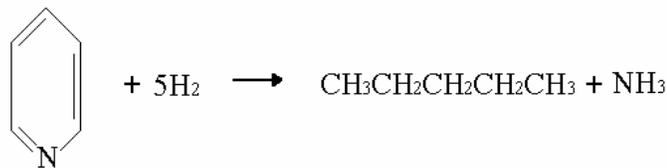


Figura 1.8. Reacciones típicas de HDN

La reacción de hidrodeshidrogenación es exotérmica e irreversible (Girgis y Gates, 1991) bajo condiciones normales de operación, el nitrógeno removido de los compuestos nitrogenados heterocíclicos requiere la hidrogenación del anillo conteniendo átomos de nitrógeno, antes ocurre la hidrogenólisis del enlace carbono – nitrógeno (C–N), el átomo de nitrógeno se remueve como amoníaco (NH₃).

En esencia los compuestos no básicos son más difíciles de remover comparado con los básicos, además, el proceso es más complicado ya que la concentración de los compuestos nitrogenados básicos aumenta debido a los compuestos básicos generados por

las reacciones de los compuestos no básicos a través de la hidrogenación durante el proceso de hidrotratamiento de acuerdo al siguiente esquema de reacción en serie (Bej y col., 2001).



Donde k_{N1} es la constante de la velocidad aparente para la conversión de compuestos de nitrógeno no básico a compuestos de nitrógeno básico y k_{N2} es la constante de la velocidad aparente para la conversión de compuestos básicos a hidrocarburos y amoniac. Para una reacción consecutiva la velocidad global de desaparición de los compuestos de nitrógeno básico (r_{N2}) es:

$$r_{N2} = k_{N1}(C_{N1}^S)^{1.5} - k_{N2}(C_{N2}^S)^{1.5} \quad (1.43)$$

Mientras que para los compuestos de nitrógeno no básico la velocidad de reacción (r_{N1}) es:

$$r_{N1} = -k_{N1}(C_{N1}^S)^{1.5} \quad (1.44)$$

La velocidad de reducción de compuestos de nitrógeno no básico es mucho más lenta que la de los compuestos de nitrógeno básico (Bej y col., 2001). Como consecuencia la hidrogenación de compuestos básicos es el paso limitante en el HDT.

1.5.3 Reacciones y cinética de hidrogenación de aromáticos (HDA).

Los contenidos altos de aromáticos en destilados del petróleo, principalmente en el diesel, son perjudiciales para la calidad de los combustibles, adicionalmente estos compuestos afectan adversamente el rendimiento de las unidades de desintegración catalítica. La saturación de anillos monoaromáticos es deseable para mejorar la calidad de

los productos obtenidos del HDT de destilados intermedios. Una reducción significativa de anillos monoaromáticos requiere condiciones severas de hidrotratamiento (altas presión parcial de hidrógeno y relación H₂/HC, y bajo LHSV) ya que los monoaromáticos son muy estables (Ancheyta y col., 2001).

La hidrogenación de aromáticos es exotérmica y reversible, a temperaturas relativamente altas la reacción reversible es predominante. La velocidad de reacción de hidrogenación de aromáticos se puede representar por la ecuación:

$$r_A = k_f P_{H_2} C_A - k_r (1 - C_A) \quad (1.45)$$

Las constantes de la velocidad de reacción aparente directa e inversa se calculan con la expresión de Arrhenius.

$$k_f = k_{f0} \exp\left(-\frac{E_{a_f}}{RT}\right) \quad (1.46)$$

$$k_r = k_{r0} \exp\left(-\frac{E_{a_r}}{RT}\right) \quad (1.47)$$

Donde el factor de frecuencia de la reacción directa $k_{f0} = 1.875 \times 10^9$ (h⁻¹/MPa) y la energía de activación es $E_{a_f} = 121.4$ KJ/mol, y el factor de frecuencia de la reacción inversa $k_{r0} = 1.585 \times 10^{14}$ (h⁻¹) y la energía de activación es $E_{a_r} = 65.0$ KJ/mol (Yui, 1985).

El contenido de productos aromáticos disminuye cuando se aumenta la temperatura de reacción y pasa por un mínimo llegando a una concentración de equilibrio, la cual se describe por medio de la ecuación:

$$C_{Ac} = \frac{k_r}{k_f P + k_r} = \frac{1}{K_p P + 1} \quad (1.48)$$

La HDA se favorece cuando se incrementa la presión parcial de hidrógeno y baja el espacio velocidad, si aumenta la temperatura de reacción se incrementa la hidrogenación de aromáticos, pero después decrece pasando por un máximo.

1.5.4 Reacciones y cinética de hidrodeseintegración (HDC).

La reacción de hidrodeseintegración es exotérmica, bajo condiciones normales de operación industrial. Las reacciones de hidrodeseintegración ocurren subsecuentemente requiriendo de sitios ácidos y están limitadas por la apertura de los anillos saturados formados por la hidrogenación (Lemberton y Guisnet, 1984). Se caracterizan principalmente por el rompimiento del enlace carbono – carbono (C-C).

Durante el proceso de hidrotratamiento las reacciones de hidrodeseintegración son de menor grado comparado con las reacciones de HDS, HDN e hidrogenación de aromáticos. La hidrodeseintegración se favorece cuando se aumenta la temperatura de reacción. En la **Figura 1.9** se muestra un ejemplo de reacciones de hidrodeseintegración.

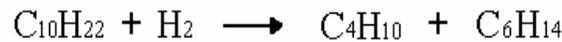


Figura 1.9. Reacción de Hidrodeseintegración.

La velocidad de reacción de hidrodeseintegración se puede representar como sigue:

$$r_D = -k_D C_H \quad (1.49)$$

La constante de la velocidad de reacción aparente se calcula con la expresión de Arrhenius.

$$k_D = k_{D0} \exp\left(-\frac{E_{aD}}{RT}\right) \quad (1.50)$$

Donde la energía de activación es $E_{aD} = 243.5 \text{ KJ/mol}$ y el factor de frecuencia es $k_{D0} = 2.5 \times 10^{15} \text{ mol/cm}^3$.

1.6 Integración energética

Existen algunos métodos o procedimientos para realizar la integración de energía en procesos. Un método utilizado en los años setentas (Linnhoff y Flower, 1978) sugirió el empleo de gráficas o diagramas de contenido de calor de las corrientes involucradas y compara la cantidad de energía de las corrientes calientes contra la cantidad de energía que necesitan las corrientes frías, haciendo intercambios entre las corrientes con niveles más altos de temperatura (Rudd y col., 1973).

Se han desarrollado métodos que plantean el problema de síntesis de redes de intercambiadores de calor como un problema de programación lineal. En alguno de estos métodos se minimiza una función objetivo como un problema de transporte donde el objetivo es transferir energía de ciertos puntos origen (corrientes calientes) hacia ciertos puntos destino (corrientes frías).

En este trabajo se realiza la incorporación de la integración térmica de un sistema reacción-precalentamiento de carga, con el fin de encontrar mejoras en el proceso. Para las redes de integración energética, el grado de detalle varía de manera importante, por lo que puede requerirse de técnicas como el análisis Pinch, para la optimización de la energía acoplada a las etapas de análisis de los sistemas a estudiar.

La tecnología o análisis Pinch se ha utilizado principalmente en estructuras de intercambiadores de calor. Esta metodología se basa en principios fundamentales de calor y potencia termodinámica, para el diseño y la optimización de redes de intercambio de calor (Kravanja y Glavic, 1997).

El análisis pinch se ha extendido a diversos sistemas, tales como destilación, bombas de calor, turbinas de cogeneración, hornos, etc., y a diversos objetivos no energéticos como costos de capitales, operabilidad, y emisiones.

Una estrategia compleja para la integración de las corrientes del proceso, es el uso del exceso de calor de la corriente caliente para calentar la corriente fría y el empleo de servicios y equipos externos para cubrir las necesidades energéticas del proceso. La **Figura 1.10** presenta el calentamiento y enfriamiento con integración térmica del proceso.

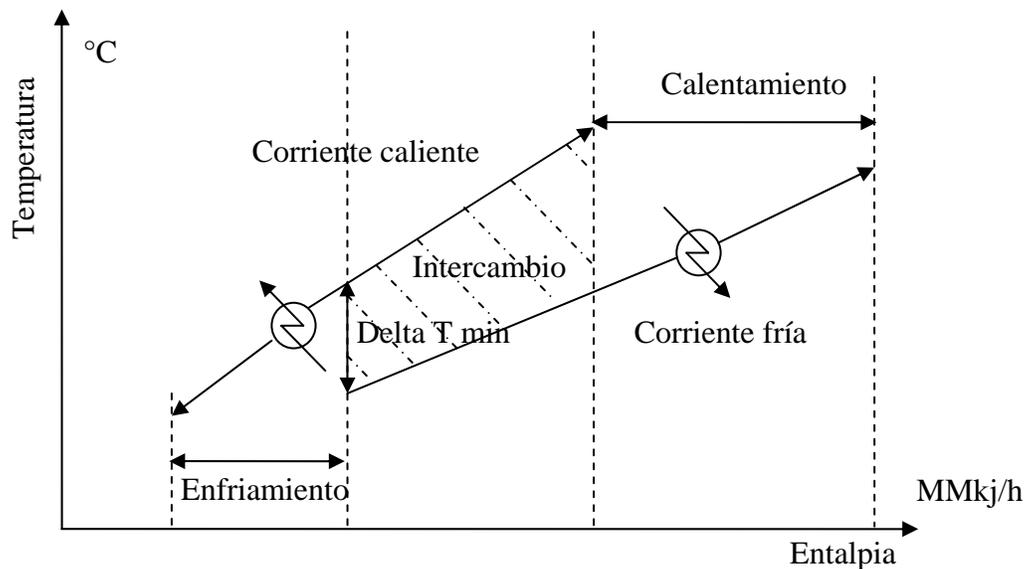


Figura 1.10. Calentamiento y enfriamiento con integración energética del proceso.

1.6.1 Parámetros energéticos.

Los parámetros energéticos obtenidos con el análisis Pinch son: la curva compuesta (ΔT mínima óptima, requerimientos de calentamiento y enfriamiento, calor recuperado), gran curva compuesta y la red de intercambio térmico

1.6.2 Curva compuesta.

La curva compuesta es una gráfica de entalpía (H) contra temperatura (T) se construye a partir de datos de las corrientes calientes y frías.

De la curva compuesta se observan los requerimientos de calentamiento y enfriamiento, el calor recuperado y la temperatura de pinch en el proceso. El requerimiento de energía de calentamiento se define como aquella cantidad suministrada por servicios auxiliares externos al proceso, como son vapor, combustibles, etc. El requerimiento de energía de enfriamiento es aquella suministrada por servicios auxiliares como agua de enfriamiento, aire, et. Y el calor recuperado se define como la energía intercambiada entre las corrientes calientes y frías del proceso.

1.6.3 Gran curva compuesta.

La gran curva compuesta es una gráfica de entalpía contra temperatura que sirve para identificar no únicamente la cantidad de energía que requiere el proceso sino también para identificar los niveles de temperatura en que se necesita la energía, esto permite ajustar adecuadamente la carga térmica (cantidad) de los servicios y su nivel de temperatura (calidad) para evitar su degradación prematura al utilizar gradientes de temperaturas excesivos entre servicios y proceso. La generación de la gran curva compuesta está relacionada con las corrientes calientes y frías del proceso, la gran curva compuesta es una gráfica que representa la entalpía en función de la cascada de calor entre cada intervalo de temperatura (Linnhoff, 1998). La **Figura 1.11** muestra una representación de la gran curva compuesta donde se observan los requerimientos de energía de calentamiento y enfriamiento por tipo.

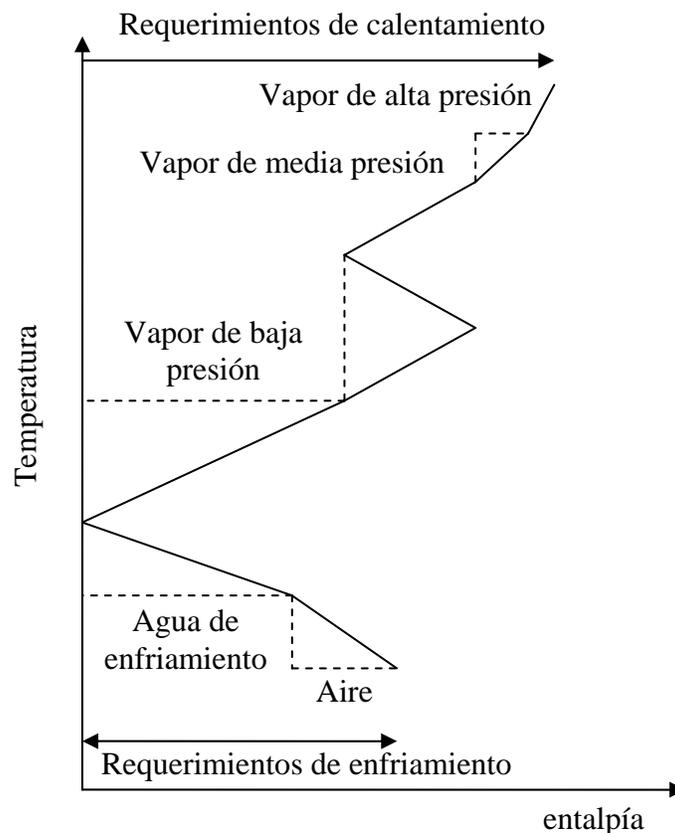


Figura 1.11. Gran curva compuesta, (Linnhoff, 1998).

1.6.4 Red de intercambio térmico.

La red de recuperación de calor es uno de los aspectos importantes de un proceso, dado que muestra el intercambio de calor entre las corrientes calientes y frías del proceso con el objetivo de reducir los requerimientos de calentamiento y enfriamiento.

Es el conjunto de cambiadores de calor intercalados entre los equipos de proceso, que combinan corrientes calientes con frías o de servicio.

CAPÍTULO 2

Modelo del reactor trickle bed.

Para el hidrotreatmento de cargas ligeras, las reacciones se llevan a cabo frecuentemente en dos fases (gas-sólido) en reactores de lecho fijo. Cuando el intervalo de destilación de la carga incrementa comúnmente se encuentran tres fases: hidrógeno, una mezcla gas-líquido de la carga parcialmente vaporizada y el catalizador sólido (Ancheyta y col., 2002). Este último sistema se denomina reactor trickle-bed (TBR), el cual se reporta en la literatura como un reactor en donde una fase líquida y una fase gas fluyen paralelamente en forma descendente a través de un lecho fijo de partículas catalíticas mientras las reacciones se llevan a cabo (Satterfield, 1975).

Los reactores TBR han sido objeto de varias investigaciones por diferentes autores, la recopilación y análisis más reciente de estos reactores la presentaron Dudokovic y col. (2002). Este tipo de reactores también ha recibido atención desde el punto de vista de modelado. Algunos autores usan modelos pseudohomogeneos sin la distinción entre la fase gas, líquido y catalizador sólido y otros autores toman en cuenta la transferencia de masa entre las fases (Korsten y Hoffmann, 1996; Bhaskar y col. 2004).

Muchos de estos modelos únicamente toman en consideración la reacción de HDS, la cual es la reacción más estudiada e involucra uno de los mayores contaminantes para el medio ambiente. En consecuencia, modelos que involucren otras reacciones, tales como hidrogenación de aromáticos, hidrogenación, hidrogenación, hidrogenación y la hidrogenación de la carga, son escasas en la literatura. Estas otras reacciones son muy importantes para el modelado del reactor de HDT, por ejemplo para el caso particular del diesel, aparte de las especificaciones de las autoridades ambientales para el azufre se consideran límites máximos en aromáticos y nitrógeno (Rodríguez y Rosas, 1993). En el caso de HDT para cargas a FCC, estas reacciones también son importantes, ya que estos compuestos afectan adversamente el comportamiento de las unidades de desintegración catalítica.

Por otro lado, los experimentos se efectúan en su mayor parte en microreactores y a escala planta piloto. Estos sistemas comúnmente operan a las mismas condiciones reportadas en las unidades comerciales, pero manteniendo la temperatura de reacción

constante. Sin embargo, los reactores comerciales de HDT no operan isotérmicamente, por lo que la información experimental generada con los reactores pequeños no representa exactamente la operación comercial. Un camino para predecir este comportamiento comercial a partir de los resultados de los sistemas pequeños es empleando el modelado del reactor.

2.1 Modelo matemático propuesto.

En la literatura existen varios reportes sobre modelos matemáticos del sistema de reacción empleado en el proceso de HDT. Algunos se han desarrollado con un alto grado de detalle, sobre todo en lo que respecta al esquema de reacción utilizado debido a que la química del HDT es completamente compleja involucrando un gran número de reacciones en serie y en paralelo que ocurren simultáneamente, además de los efectos hidrodinámicos en el reactor, por lo que para disponer de un modelo eficiente se requiere una buena descripción de la cinética, con el fin de determinar adecuadamente la distribución y la calidad de los productos a diferentes condiciones de operación.

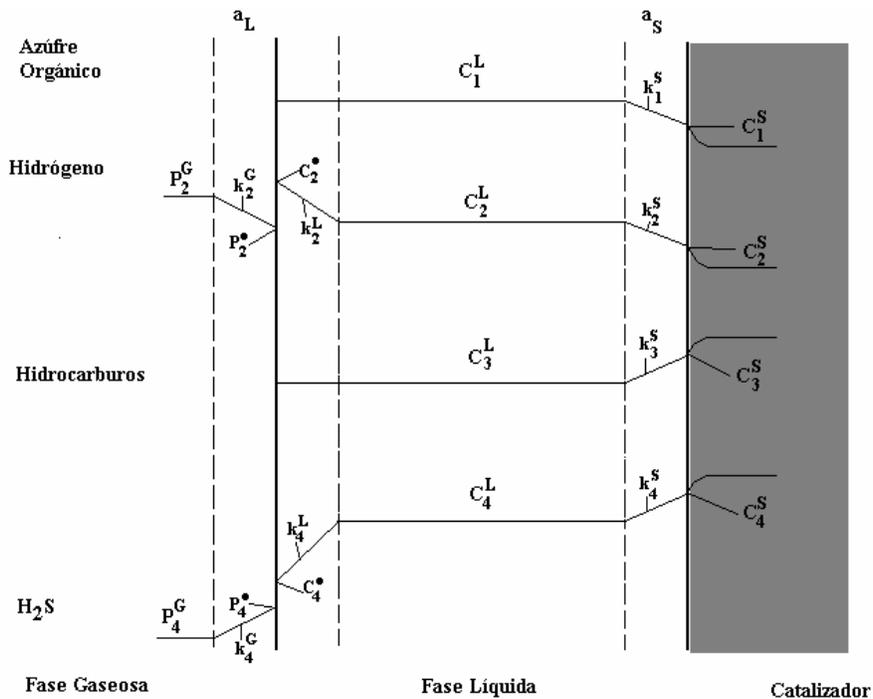


Figura 2.1. Perfiles de concentración en un reactor trickle-bed.

A continuación se desarrolla un modelo matemático basado en el trabajo de Kortsen y Hoffmann (1996), para un reactor heterogéneo de lecho por goteo (trickle-bed), agregando balances de materia y energía para describir la operación industrial del proceso de HDT. Los balances de masa se describen por un modelo basado en la teoría de dos capas donde el sitio de reacción principal es la superficie del catalizador cubierta con líquido como se muestra en la **Figura 2.1**.

En esta figura se muestra el mecanismo para la transferencia de masa externa que existe durante el proceso de reacción para HDS, donde en la fase gas solo hay compuestos volátiles como H_2 y H_2S , que son solubles en el hidrocarburo que se encuentra en la fase líquida junto con los compuestos de azufre, el H_2 , H_2S y azufre se difunden a través del hidrocarburo para llegar a la superficie del catalizador donde se lleva a cabo las reacciones en este caso la reacción de hidrodesulfurización,

El modelo incluye correlaciones para estimar coeficientes de transferencia de masa, solubilidades de gas, y propiedades de gases e hidrocarburos, y la capacidad calorífica del líquido bajo condiciones del proceso. La entalpía se estima con el método de Lee-Kesler, (1975) en función de las propiedades críticas y reducidas del líquido y del vapor.

Balances de materia: Se considera que las reacciones sólo se llevan a cabo en la superficie del catalizador cubierta con líquido, por lo tanto, en la fase gas no ocurren reacciones. Las ecuaciones para el balance de masa de los compuestos volátiles en la fase gas a lo largo del reactor, son:

$$\frac{u_G}{RT} \frac{dp_i^G}{dz} + k_i^L a_L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - c_i^L \right) = 0 \quad (2.1)$$

Donde el subíndice i se refiere a los compuestos gaseosos como H_2 , H_2S , NH_3 y gases ligeros. Se asume que la resistencia a la transferencia de masa en la capa de gas es despreciable. Las ecuaciones para el balance de masa para los componentes volátiles en la fase líquida a lo largo del reactor, son:

$$u_L \frac{dc_i^L}{dz} - k_i^L a_L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - c_i^L \right) + k_i^S a_S (c_i^L - c_i^S) = 0 \quad (2.2)$$

Las ecuaciones para el balance de masa de los compuestos orgánicos sulfurados y nitrogenados, metales (Ni y V) e hidrocarburos en la fase líquida son:

$$u_L \frac{dc_i^L}{dz} + k_i^S a_s (c_i^L - c_i^S) = 0 \quad (2.3)$$

Donde el subíndice i se refiere a los compuestos orgánicos sulfurados (S), nitrogenados: nitrógeno no básico (N_{NB}) y nitrógeno básico (N_B), hidrocarburo (HC_i) y metales (Ni y V). Se considera que el número de moles de los compuestos transportados a través de la capa de la superficie catalítica es igual al número de moles consumidos o producidos por la reacción.

$$k_i^S a_s (c_i^L - c_i^S) = -\rho_b r_j \quad (2.4)$$

Donde el subíndice j se refiere al tipo de reacción que se lleva a cabo durante el HDT. Mientras que (ρ_b) es la densidad del lecho catalítico, y (k_i^S) es el coeficiente de transferencia de masa del componente i .

Balance de energía: Las unidades comerciales de hidrotratamiento (HDT) operan adiabáticamente, ya que prácticamente no existe intercambio de calor con los alrededores del reactor, mientras que las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso son exotérmicas, teniendo como consecuencia el aumento de la temperatura desde la entrada hasta la salida del reactor.

La reacción ocurre en la partícula de catalizador, el calor exotérmico se genera dentro de la partícula y se propaga a través de la superficie exterior de la misma hacia el seno del líquido y desde ahí hacia el flujo de gas. Debido a la alta conductividad térmica del sólido catalítico, se asume que para reacciones moderadamente exotérmicas, la partícula catalítica es isotérmica. La ecuación utilizada para el balance de energía a lo largo del reactor, es:

$$\frac{dT}{dz} = \sum [(-\Delta H_{rxn})(r_i)] \left(\frac{\varepsilon_L}{(u_G \rho_G c_p \varepsilon_G + u_L \rho_L c_{pL} \varepsilon_L)} \right) \quad (2.5)$$

El balance de energía incluye tanto la fase gas como la fase líquida, asumiendo que la temperatura es la misma en ambas fases (Tarhan, 1983), donde $(-\Delta H_{rxn})$ es el calor generado por las diferentes reacciones químicas.

2.2 Transferencia de masa entre las fases gas-líquido-sólido.

2.2.1 Transferencia de masa gas – líquido.

El coeficiente de transferencia de masa global gas - líquido (K_i^L) se puede expresar, de acuerdo al concepto de dos capas (**Figura 2.1**), en términos del coeficiente de transferencia de masa del lado de gas (k_i^G) y del lado del líquido (k_i^L).

$$\frac{1}{K_i^L a_L} = \frac{1}{H k_i^G a_L} + \frac{1}{k_i^L a_L} \quad (2.6)$$

Para gases altamente solubles tales como hidrógeno el valor de la constante de Henry (H) es mucho mayor que la unidad y el coeficiente de transferencia de masa total ($K_i^L a_L$) es aproximadamente igual al coeficiente de transferencia de masa ($k_i^L a_L$) del lado del líquido, el cual se determinó con la correlación publicada por Goto y Smith (1975):

$$\frac{k_i^L a_L}{D_i^L} = \alpha_1 \left(\frac{G_L}{\mu_L} \right)^{\alpha_2} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

2.2.2 Transferencia de masa líquida – superficie del catalizador.

El coeficiente de transferencia de ($k_i^S a_S$) masa entre las fases líquida - sólido en régimen bajo de interacción se estimó con la ecuación de van Krevelen-Krekels (Froment y Bischoff, 1990).

$$\frac{k_i^S}{D_i^L a_S} = 1.8 \left(\frac{G_L}{a_S \mu_L} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L} \right)^{1/3} \quad (2.8)$$

2.3 Estimación de propiedades físicas.

Los coeficientes de transferencia de masa dependen de algunos parámetros dependientes de las propiedades físicas del líquido como su densidad (ρ_L), viscosidad dinámica (μ), y difusividad molecular de los componentes (D_i^L).

La densidad del líquido a las condiciones del proceso se determina utilizando la correlación de Standing-Katz reportada por Ahmed (1989):

$$\rho_L(P, T) = \rho_0 + \Delta\rho_P - \Delta\rho_T \quad (2.9)$$

La dependencia de la densidad con respecto a la presión y temperatura es:

$$\begin{aligned} \Delta\rho_P = & \left[0.167 + 16.181 * 10^{-0.0425\rho_0} \right] \left[\frac{P}{1000} \right] \\ & - 0.01 \left[0.299 + 263 * 10^{-0.0603\rho_0} \right] \left[\frac{P}{1000} \right]^2 \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \Delta\rho_T = & \left[0.0133 + 152.4(\rho_0 + \Delta\rho_P)^{-2.45} \right] (T - 520) \\ & - \left[8.1 * 10^{-6} - 0.0622 * 10^{-0.764(\rho_0 + \Delta\rho_P)} \right] (T - 520)^2 \end{aligned} \quad (2.11)$$

Donde (ρ_0) es la densidad a condiciones estándar (15.6°C y 101.3kPa) en lb/ft³, (P) es la presión en psia y (T) es la temperatura en R. La viscosidad del líquido se calculó con la ecuación de Glaso's en términos de la gravedad API (Ahmed, 1989):

$$\mu_L = 3.141 * 10^{10} (T - 460)^{-3.444} [\log_{10}(API)]^a \quad (2.12)$$

$$\text{donde: } a = 10.313 [\log_{10}(T - 460)] - 36.447 \quad (2.13)$$

Es necesario conocer la difusión molecular de los componentes en el líquido para determinar los coeficientes de transferencia de masa. Asumiendo dilución infinita, la difusividad se puede estimar con la correlación de Tyn-Calus reportada por Reid (1987):

$$D_i^L = 8.93 * 10^{-8} \frac{v_L^{0.267} T}{v_i^{0.433} \mu_L} \quad (2.14)$$

La difusividad de los compuestos gaseosos son función de su volumen crítico específico, el cual se tomó de literatura (Reid, 1987). Mientras que para los compuestos que se encuentran en el líquido ésta se determinó usando la correlación de Riazi-Daubert publicada por Ahmed (1989):

$$v_c^m = 7.5214 * 10^{-3} T_{MeABP}^{0.2896} s g_{15.6}^{-0.7666} \quad (2.15)$$

Los coeficientes de Henry (H_i) para los compuestos volátiles se obtuvieron con coeficientes de solubilidad (λ_i) reportados en Hoffmann (1996):

$$H_i = \frac{v_N}{\lambda_i \rho_L} \quad (2.16)$$

Donde (v_N) es el volumen molar del gas a condiciones estándar y (λ_i) es el coeficiente de solubilidad de H₂ y H₂S en mezclas de hidrocarburos, el cual se determinó:

$$\lambda_{H_2} = -0.559729 - 0.42947 * 10^{-3} T + 3.07539 * 10^{-5} \frac{T}{\rho_{20}} + 1.94593 * 10^{-6} T^2 + 0.835783 \frac{1}{\rho_{20}^2} \quad (2.17)$$

Donde T es la temperatura en °C, (ρ_{20}) es la densidad a 20°C en g/cm³ y la solubilidad de H₂ en (NIH₂)/[(Kg oil)(MPa)]. Se utilizó la siguiente correlación para la solubilidad de ácido sulfhídrico:

$$\lambda_{H_2S} = \exp(3.3670 - 0.00847 T) \quad (2.18)$$

La capacidad calorífica del líquido se calculó la siguiente correlación (Lee y Kesler, 1976):

$$C_{P_{liq}} = (0.35 + 0.055 K)(0.6811 - 0.308.sg + (0.000815 + 0.000306sg)T(^{\circ}F)) \quad (2.19)$$

2.4 Evaluación de propiedades termodinámicas.

2.4.1 Propiedades críticas.

Se usaron relaciones empíricas reportadas por Lee-Kesler (1976) para la evaluación de propiedades moleculares y críticas de las fracciones de crudo pesado como función de su punto normal de ebullición (T_b) y gravedad específica (sg), en un intervalo de temperatura de $-200^{\circ}F$ hasta $1200^{\circ}F$, y para fracciones de crudo con gravedades API de $0-80^{\circ}$.

Temperatura crítica (T_C).

$$T_C = 341.7 + 811.sg + (0.4244 + 0.1174.sg)T_b + (0.4669 - 3.2623)10^5 / T_b \quad (2.20)$$

Presión crítica (P_C).

$$\begin{aligned} \ln P_C = & 8.3634 - 0.0566 / sg \\ & - (0.24244 + 0.2.2898 / sg + 0.11857 / sg^2)10^{-3}T_b \\ & + (1.4685 + 3.648 / sg + 0.47227 / sg^2)10^{-7}T_b^2 \\ & - (0.42019 + 1.6977 / sg^2)10^{-10}T_b^3 \end{aligned} \quad (2.21)$$

El factor acéntrico (ω) se calculó por el método de Lee-Kesler (1976) en función de su punto normal de ebullición reducido (T_{br}) y el factor de caracterización de Watson (K).

Para $T_{br} > 0.8$:

$$\omega = -7.904 + 0.1352K - 0.007465K^2 + 8.359T_{br} + (1.408 - 0.01063K)/T_{br} \quad (2.22a)$$

Para $T_{br} \leq 0.8$:

$$\omega = -\frac{\ln P_{br}^s - 5.92714 + 6.09648/T_{br} + 1.28862 \ln T_{br} - 0.169347 T_{br}^6}{15.2518 - 15.6875/T_{br} - 13.4721 \ln T_{br} + 0.43577 T_{br}^6} \quad (2.22b)$$

El factor de caracterización de Watson (K) está dado por la siguiente correlación:

$$K = \frac{(T_{CABP})^{1/3}}{sg}$$

El peso molecular (MW) de cada componente se determinó con la siguiente ecuación (Lee y Kesler, 1976):

$$\begin{aligned} MW = & -12272.6 + 9486.4 sg + (4.6523 - 3.3287 sg)T_b \\ & + (1 - 0.77084 sg - 0.02058 sg^2)(1.3437 - 720.79/T_b)10^7/T_b \\ & + (1 - 0.80882 sg + 0.02226 sg^2)(1.8828 - 181.98/T_b)10^{12}T_b^3 \end{aligned} \quad (2.23)$$

2.4.2 Entalpía.

Los métodos más frecuentes usados para la predicción de la entalpía de un componente son ecuaciones de estado como: Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972), Peng-Robinson (1976), y el método de Lee-Kesler (1975). Tarakad y Danner (Technical Data Book – Petroleum Refining, 1976) demostraron que la ecuación SRK da errores mayores en la región crítica y la correlación de Lee-Kesler es en general más confiable para un intervalo amplio de hidrocarburos.

El método API (1976), el cual está basado en la ecuación de estado de Lee-Kesler, se usa para la predicción de la entalpía para cada uno de los componentes que caracterizan el crudo pesado. La presión tiene un efecto despreciable en la predicción de la entalpía líquida:

$$H_L = A_1(T - 259.7) + A_2(T^2 - 259.7^2) + A_3(T^3 - 259.7^3) \quad (2.24)$$

Donde H_L es la entalpía de la fracción líquida de crudo con $T_r \leq 0.8$ y $P_r \leq 1.0$ en Btu/lb. Para fracciones de crudo en fase vapor, la presión tiene un efecto significativo en la predicción de la entalpía dada por la siguiente correlación:

$$H_V = H_L + B_1(T - 0.8T_c) + B_2(T^2 - 0.64T_c^2) + B_3(T^3 - 0.512T_c^3) + \frac{RT_c}{MW} \left[4.507 + 5.266\omega - \left(\frac{H^0 - H}{RT_c} \right) \right] \quad (2.25)$$

Donde $(H^0 - H)/RT_c$ es el efecto adimensional de la presión en la predicción de la entalpía, T es la temperatura en R y H_L es la entalpía líquida a una temperatura reducida de 0.8. El método API (1976) para predecir la entalpía del líquido y del vapor se presenta en el **Anexo A**.

La entalpía de hidrógeno tanto a las condiciones de reacción como a las condiciones de referencia se calcula a partir de datos disponibles de capacidad calorífica (Perry, 1984):

$$H_{H_2} = 6.62T + \frac{0.00081T^2}{2} \quad (2.26)$$

2.4.3 Calor de reacción.

Para calcular los cambios de entalpía en sistemas bajo una reacción química, las entalpías de las corrientes tanto del reactante como del producto se refieren a un estado de referencia común. El calor de reacción es simplemente la diferencia en entalpías del reactante y producto.

$$\Delta H_r = -\Delta H_f + \Delta H_r^0 + \Delta H_p \quad (2.27)$$

Donde ΔH_r^0 es el calor de reacción a las condiciones estándar, el cual se define como la diferencia del calor de formación entre los reactivos y productos de los componentes en el estado base, a partir de los elementos en sus estados estándar a 77°F.

$$\Delta H_r^0 = \sum_j x_j \Delta H_{f,0,j} - \sum_i x_i \Delta H_{f,0,i} \quad (2.28)$$

El calor de formación en el *Estado Base* se define de acuerdo al método API como la entalpía de un componente a -200°F y el estado relativo de líquido saturado de los elementos a 77°F. Así, si el calor estándar de formación está disponible, el calor de formación en el estado base se puede calcular con la siguiente ecuación (API Technical Data Book, 1976):

$$\Delta H_{f,0} = \Delta H_{f,77} - H_{77}^0 \quad (2.29)$$

Los calores de formación $\Delta H_{f,77}$ de hidrocarburos se encuentran dentro de un intervalo aproximado de +3,000 a -2,000 BTU/lb, estos extremos aplican a componentes gaseosos ligeros, y H_{77}^0 es la entalpía a 77°F. Para líquidos pesados sus calores de formación caen dentro del intervalo de -400 a -800 BTU/lb.

2.5 Validación del modelo matemático propuesto con datos de literatura.

En una refinería el Gasóleo Pesado Primario (GPP) se obtiene de la destilación atmosférica del petróleo crudo, mientras que los Gasóleos Ligero (GLV) y Pesado (GPV) de Vacío provienen del proceso de destilación a vacío del residuo atmosférico, estos gasóleos son cargas típicas para las unidades de desintegración catalítica FCC (Fluid Catalytic Cracking). Antes de alimentarse a la unidad FCC, la mezcla de gasóleos (GPP, GLV y GPV) se somete a un hidrotratamiento como se muestra **Figura 2.2** en un esquema simplificado. El hidrotratamiento de esta mezcla es el que se seleccionó para realizar la validación del modelo propuesto por la disponibilidad de información experimental de planta piloto detallada (Morales, 2000), como se describe a continuación.

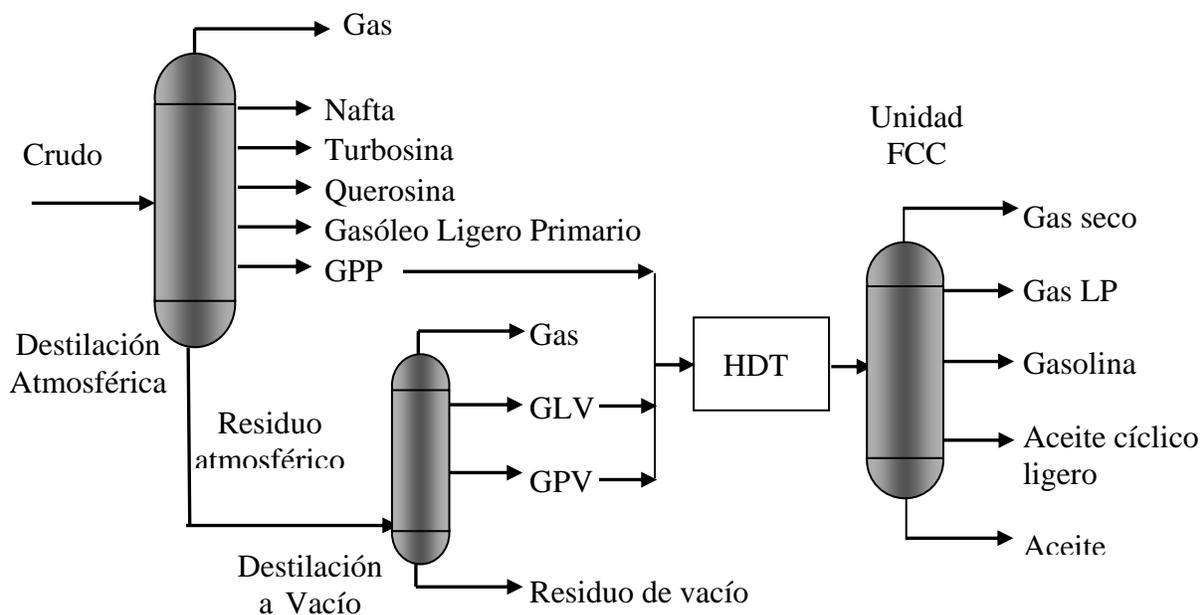


Figura 2.2. Proceso simplificado de HDT previo a la desintegración catalítica FCC.

2.5.1 Propiedades de la carga y catalizador.

La carga que se usó para la validación del modelo matemático fue una mezcla de los gasóleos anteriormente mencionados, para obtener la carga a una unidad FCC. Las propiedades físicas y químicas de esta mezcla de gasóleos se muestran en la **Tabla 2.1** (Morales, 2002).

Tabla 2.1. Propiedades de la carga a hidrotratamiento.

Propiedad	
Peso específico 20/4°C	0.9191
Peso molecular promedio, Kg/Kmol	441.9
Azufre total, % peso	2.009
Nitrógeno básico, ppm	518
Nitrógeno total, ppm	1284
Punto de ebullición promedio, °C	476.0
Aromáticos totales, % peso	41.9

Se utilizó un catalizador comercial NiMo en todos los experimentos, teniendo las siguientes propiedades: área superficial específica de 175 m²/g, volumen de poro de 0.56 cm³/g, diámetro de poro promedio de 127 Å, contenido de molibdeno de 10.7 % peso, y contenido de níquel de 2.9 % peso.

El catalizador se cargo dentro del reactor diluido con un volumen igual de material inerte (SiC, con un tamaño de partícula promedio de 1.4 mm), para mantener una relación de volumen de catalizador a diluyente a un valor constante de 1.0. Este material inerte se usa para minimizar el problema cuando se tienen experimentos con un catalizador en tamaño y forma aplicado comercialmente.

2.5.2 Modelos cinéticos.

En el modelo reportado en la literatura (Kortsen y Hoffmann, 1996), se asume que el reactor de HDT opera a temperatura constante y la cinética para la reacción de HDS se describe siguiendo el modelo Langmuir-Hinshelwood:

$$r_{HDS} = k_{HDS} \frac{(C_S^S)(C_{H_2}^S)^{0.45}}{(1 + K_{H_2S}^S C_{H_2S}^S)^2} \quad (2.30)$$

Aparte de la reacción de HDS existen otras reacciones que son también importantes durante el HDT. Por esta razón se incluyeron modelos cinéticos que describen las reacciones de hidrogenación de aromáticos (HDA) e hidrodensnitrógenación (HDN). La cinética de HDA se representa por una reacción reversible de primer orden, y la de HDN mediante un esquema de reacción consecutivo en el cual compuestos de nitrógeno no básico (N_{NB}) se hidrogenan primero para formar compuestos de nitrógeno básico (N_B), los cuales sufren otras reacciones para eliminar el átomo de N de la molécula. Se emplearon las siguientes expresiones cinéticas para estas dos reacciones:

Para nitrógeno básico (Bej y col; 2001):

$$r_{HDNB} = k_{NNB} (C_{NNB})^{1.5} - k_{NB} (C_{NB})^{1.5} \quad (2.31)$$

Para nitrógeno no básico (Bej y col; 2001):

$$r_{HDN_{BN}} = k_{N_{NB}} (C_{N_{NB}})^{1.5} \quad (2.32)$$

Para HDA (Yui y Sanford, 1985)

$$r_{HDA} = k_f p_{H_2} C_A - k_r (1 - C_A) \quad (2.33)$$

2.5.3 Condiciones experimentales.

Los experimentos de HDT en planta piloto (Morales, 2002) se realizaron bajo las siguientes condiciones de operación: presión de 54 Kg/cm², relación hidrógeno a hidrocarburo de 2000 ft³/bbl, y el espacio velocidad del líquido (LHSV) de 2 h⁻¹. La temperatura de reacción se varió en un intervalo de 340-380°C. Estos valores corresponden a los máximos de operación de las unidades de hidrodesulfurización de destilados intermedios actualmente disponibles en México.

La temperatura del reactor se mantuvo a un nivel deseado usando resistencias eléctricas en tres zonas, que suministran una temperatura isotérmica lo largo de la sección activa del reactor. La desviación mayor respecto a la temperatura deseada fue de 4-5°C. Todos los experimentos se realizaron sin recirculación de hidrógeno. La pureza de hidrógeno fue de 99.9 %.

2.5.4 Parámetros cinéticos.

Usando la información experimental sobre propiedades de la carga y de los productos hidrotratados (azufre, nitrógeno total, nitrógeno básico, y contenido de aromáticos), se estimaron los parámetros cinéticos involucrados en las ecuaciones (2.30) a (2.33) cuyos valores se muestran en la **Tabla 2.2** en términos de la expresión de Arrhenius dada por la ecuación (2.34). Estos valores de los parámetros son diferentes a los reportados originalmente en los modelos y toman en cuenta las diferencias en condiciones

experimentales y catalizadores usadas en este trabajo y lo reportado en la literatura para mejorar la predicción de los resultados obtenidos experimentalmente.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.34)$$

Tabla 2.2. Parámetros cinéticos de las ecuaciones (2.30)–(2.33)

Reacción	E_A (Kj/mol)	k_0
HDS	131.99	$4.266 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1} (\text{cm}^3/\text{mol})^{-0.45}$
HDN _{NB} no básico	164.94	$3.62 \times 10^6 \text{ h}^{-1} \text{ ppm}^{-0.5}$
HDN _B básico	204.34	$3.66 \times 10^{11} \text{ h}^{-1} \text{ ppm}^{-0.5}$
HDA		
Directa	121.40	$1.041 \times 10^5 \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$
Inversa	186.40	$8.805 \times 10^9 \text{ h}^{-1}$

Los valores de los parámetros cinéticos se calcularon como función de la temperatura de reacción optimizando una función objetivo basada en la suma de los errores al cuadrado entre contenidos de contaminante experimental y estimado. La función objetivo se resolvió usando el criterio de mínimos cuadrados con un procedimiento basado en el algoritmo de Marquardt's (1963).

2.5.5 Validación del reactor isotérmico.

Después de que los parámetros cinéticos se determinaron, se realizaron simulaciones que usan únicamente balances de masa debido a que el reactor piloto opera a temperatura constante. La **Figura 2.3** muestra una comparación entre concentraciones experimental y calculada de azufre, nitrógeno no básico, nitrógeno básico y aromáticos como función de la temperatura de reacción. Se observa que el modelo predice exactamente los datos experimentales obtenidos en un reactor con modo de operación isotérmica. El error absoluto promedio para todas las predicciones es menor al 2 por ciento.

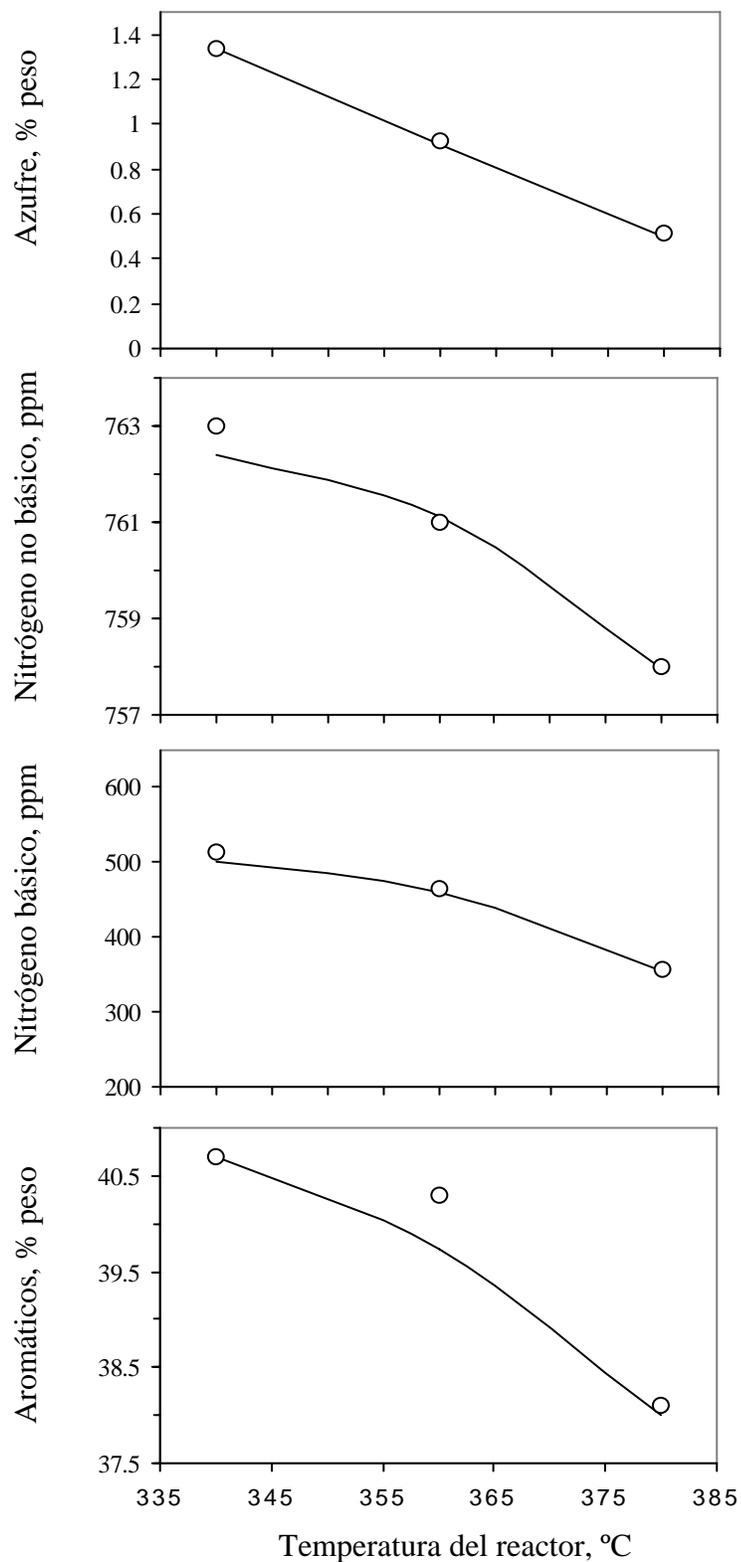


Figura 2.3. Comparación entre contenido de contaminantes experimental (O) y calculado (—) en el producto.

Los perfiles de concentración molar simulados en el reactor, basado en parámetros dados anteriormente se muestran en las **Figuras 2.4** y **2.5**. Se observa que los perfiles de concentración de hidrógeno y de H₂S (**Figura 2.4**) tanto en la fase líquida y sólido y las concentraciones de azufre, nitrógeno y aromáticos (**Figura 2.5**) no son iguales a través del reactor.

Los gradientes de concentraciones son más o menos constantes a través del reactor. El hidrógeno y el H₂S manifiestan las mayores diferencias en gradientes de concentración en la fase sólida y líquida. El balance entre la velocidad de reacción y transferencia de masa determinan la forma global de los perfiles de hidrógeno y H₂S. La concentración de H₂S crece rápidamente y la concentración de H₂ decrece, lo cual es debido a la alta velocidad de reacción del lecho catalítico en la parte inicial del reactor.

Se sabe que la reacción de HDS se inhibe por el H₂S; por lo tanto, el efecto de inhibición del H₂S provoca que la reacción sea más lenta al punto que la transferencia de masa sea mayor que ésta.

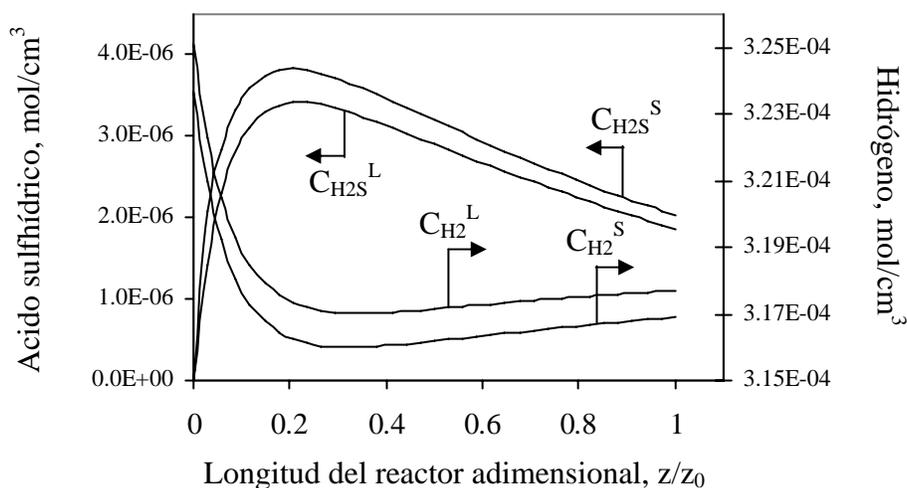


Figura 2.4. Concentraciones calculadas de H₂ y de H₂S a través del reactor en la fase líquida y sólido.

Esta transferencia de masa en las diferentes fases es muy importante en el modelado de reacciones de HDT, la cual no es considerada en modelos simples, por ejemplo el modelo de flujo pistón pseudo - homogéneo.

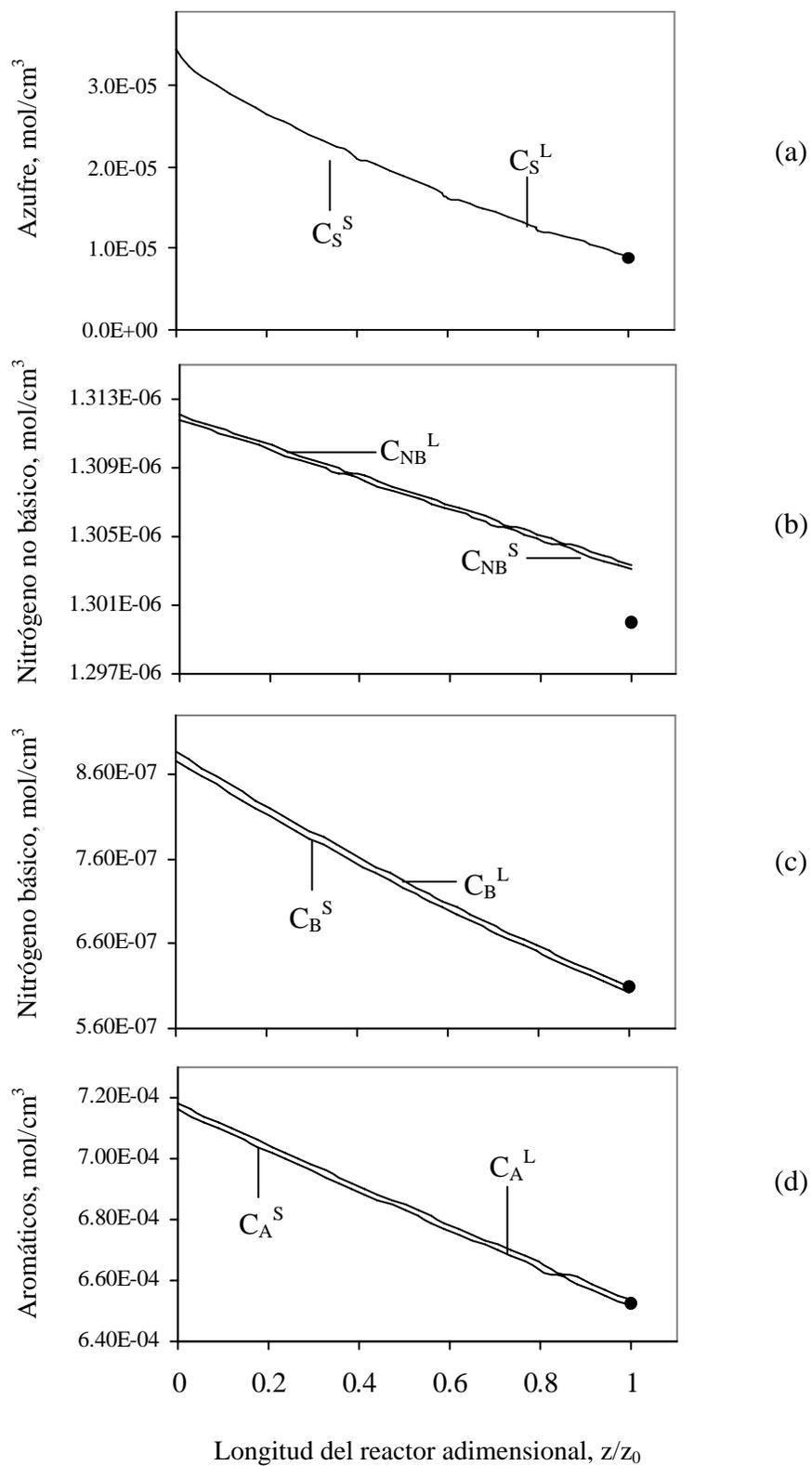


Figura 2.5. Concentraciones de azufre (a), N_2 no básico (b), N_2 básico (c) y aromáticos (d) a través del reactor en la fase líquida y sólida (●) experimental y (—) calculado.

2.5.6 Aplicación del modelo para un reactor de HDT comercial (adiabático).

Después de que el modelo se validó para reproducir los datos experimentales obtenidos a escala piloto, éste se aplicó para predecir el comportamiento esperado de un catalizador comercial de HDT en una unidad industrial. La información del reactor comercial se tomó de un libro de datos de diseño (IMP, 1998) y de operación normal, y es como sigue: diámetro interno de 3 m; longitud total de 9.1 m; longitud del lecho catalítico de 8.5 m; densidad del catalizador de 816 Kg/m³. En este caso el balance de energía dado por la ecuación 2.5 se resolvió simultáneamente con las ecuaciones del balance de masa.

Las unidades comerciales de HDT normalmente reciben una corriente de hidrógeno proveniente de plantas reformadora. Para simular la unidad industrial se usó una corriente con la siguiente composición molar: 81.63 % de H₂, 3.06 % de H₂S y 15.31 % de ligeros.

La **Figura 2.6** muestra la predicción de contenidos de azufre y nitrógeno básico en el producto, como una función de la temperatura de reacción a través del reactor comercial.

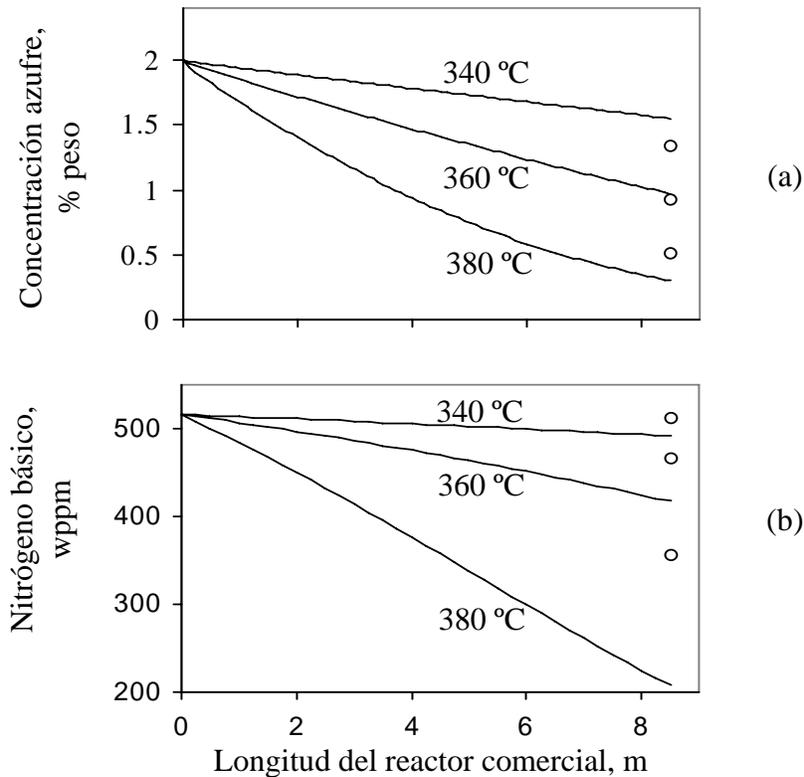


Figura 2.6. Concentraciones de contenidos de azufre (a) y nitrógeno básico (b) a través del reactor comercial: (O) datos de planta piloto, (—) simulación.

En la **Figura 2.6** la simulación se realizó bajo condiciones de presión de 54 Kg/cm², LHSV = 1.8 h⁻¹, y una relación H₂/hidrocarburo de 2000 ft³/bbl para comparar los resultados de la predicción del modelo con datos experimentales obtenidos en planta piloto (denotado por el símbolo de circulo abierto, “O”, **Figura 2.6**), como se esperaba el contenido de contaminantes al final del lecho catalítico del reactor comercial es menor que comparado con los datos experimentales de la planta piloto. Esto es debido a causa de que el reactor comercial opera adiabáticamente.

La **Figura 2.7** presenta los perfiles axiales estimados de la temperatura de reacción en el reactor comercial. Esta figura se observa que en la parte inicial del reactor (antes de la línea discontinua) el incremento en la temperatura de reacción es mucho más rápido, el cual es debido principalmente a la mayor reducción de contaminantes como azufre, y metales (níquel y vanadio) que ocurren en esta zona. Después hay un incremento de temperatura menor comparado con la primera zona.

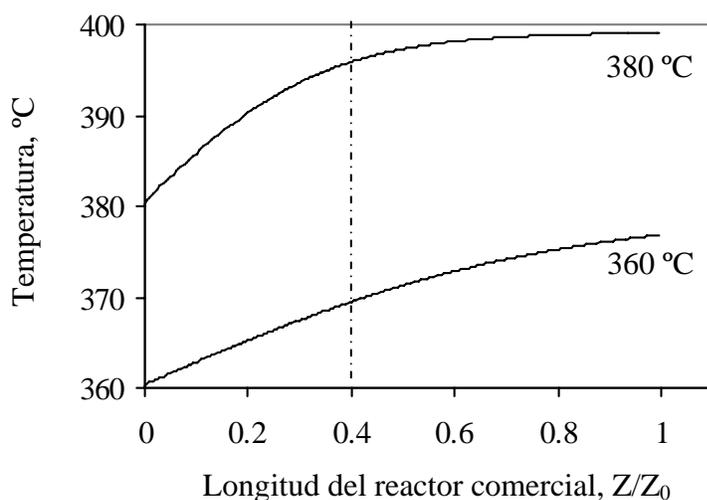


Figura 2.7. Perfiles axiales de temperatura estimados en el reactor comercial.

El gradiente de temperatura (ΔT) en el reactor se graficó contra la temperatura de entrada del reactor en la **Figura 2.8**. Al aumentar la temperatura de reacción, el valor de la ΔT también crece, lo cual se debe al incremento en la velocidad de reacción y, por lo tanto, en la exotermicidad de la reacción. Este incremento en la temperatura también mejora la reducción de contaminantes como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales.

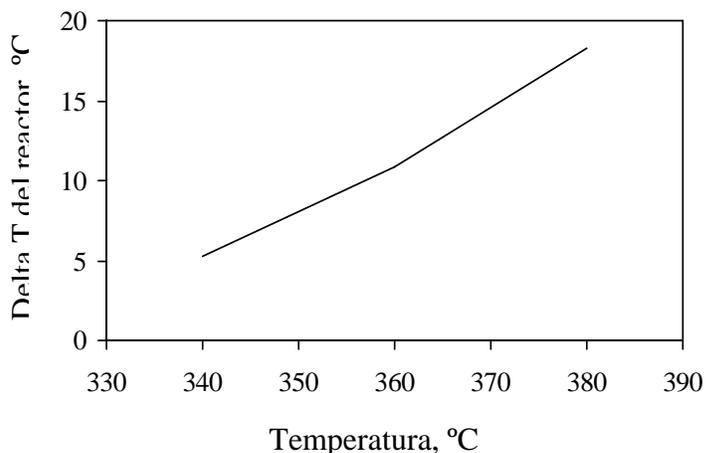


Figura. 2.8. Gradiente de temperatura (ΔT) en el reactor comercial.

Por otro lado, se conoce que la reducción de azufre se inhibe fuertemente por el H_2S producido por la misma reacción de HDS en los sitios sulfurados del catalizador bifuncional (Girgis y Gates, 1991). Esto se puede ver claramente en la **Figura 2.9** donde se muestran las simulaciones tanto del reactor piloto como del comercial.

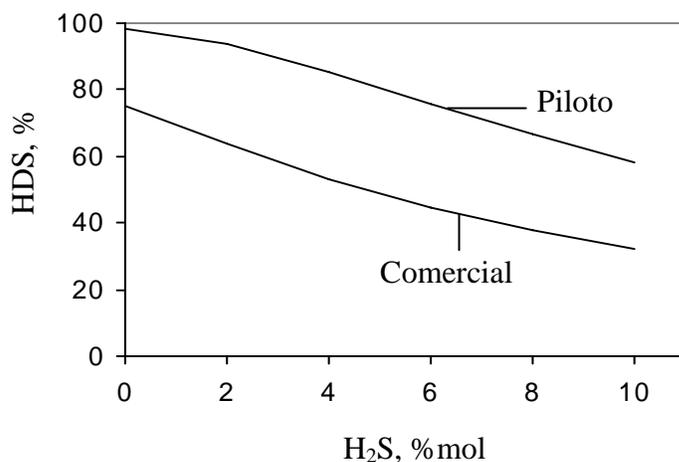


Figura. 2.9. Efecto de contenido de H_2S en la reducción de azufre: Temperatura de $380\text{ }^\circ\text{C}$; presión de 54 Kg/cm^2 , LHSV = 2 h^{-1} y relación H_2 /hidrocarburo de $2000\text{ ft}^3/\text{bbl}$.

De acuerdo a diferentes autores, incrementos de niveles bajos de H_2S pueden reducir la velocidad de reacción de HDS desde 5 % y hasta 50 % con concentraciones altas de aproximadamente 10 % mol, (McCulloch, 1983; Gates y col. 1979). Esto tiene una buena concordancia con datos de planta piloto los resultados simulados para el reactor comercial.

Todos estos resultados indican que en reactores experimentales, los cuales se operan comúnmente de manera isotérmica, la reducción de contaminantes, especialmente azufre, es más baja que el comportamiento comercial esperado. Este comportamiento es dependiente de las características del sistema experimental. Por lo que los experimentos de planta piloto se comparan normalmente con operaciones adiabáticas operando la planta piloto isotérmicamente a una temperatura que es equivalente a una temperatura promedio de la unidad comercial (por ejemplo, temperatura de lecho promedio en peso, WABT, temperatura de lecho promedio, ABT, o la temperatura isotérmica equivalente, EIT, (Yui y Hubbard, 2000). En este caso, el objetivo no fue la comparación de resultados de planta piloto con datos comerciales a condiciones equivalentes. Si no que fue únicamente tratar de simular el comportamiento de una planta industrial basado en el modelado cinético y del reactor obtenido a partir de pruebas experimentales (Morales, 2002).

2.5.7 Conclusiones.

Se desarrollo un modelo de reactor basado en reportes de la literatura que considera la cinética de reacción de hidrodesulfuración (HDS), hidrogenación de aromáticos (HDA) y reacciones de hidrodesnitrogenación (HDN). El efecto de la temperatura de reacción también se incluye en el modelo.

Se usaron datos experimentales obtenidos en un reactor piloto isotérmico, usando catalizador comercial y alimentación bajo condiciones de operación típicas, para determinar los parámetros cinéticos de los modelos cinéticos reportados.

Se simuló un reactor comercial de HDT con el modelo desarrollado en este trabajo. Se observo que el contenido de contaminantes en el reactor comercial es menor que el obtenido en planta piloto. Este comportamiento se atribuyó a las diferencias en la temperatura promedio del reactor en ambas escalas debido a las reacciones exotérmicas.

CAPÍTULO 3

Desarrollo de modelos cinéticos para HDT de crudo pesado.

El objetivo del presente capítulo es desarrollar los modelos cinéticos para cada una de las diferentes reacciones que se efectúan durante el HDT de un crudo pesado (Maya), a partir de experimentos realizados en un reactor de lecho fijo a escala piloto.

El HDT de crudos pesados involucra simultáneamente diferentes tipos de reacciones, siendo las más importantes la hidrodesulfuración (HDS), la hidrodesmetalización (HDM) y la hidrodesintegración catalítica (HDC). Todas estas reacciones no se llevan a cabo con la misma velocidad, debido entre otras cosas a la naturaleza del catalizador, propiedades de la carga y condiciones de operación.

Existen pocos modelos cinéticos reportados en la literatura para la reacción de HDS de cargas reales (Ancheyta y col., 2002), los cuales muestran un efecto de inhibición del ácido sulfhídrico en la conversión (Girgis y Gates, 1991; Parijs y Froment, 1986; Korsten y Hoffmann, 1996), y generalmente se representan mediante modelos del tipo Langmuir-Hinshelwood.

En el caso del HDT de crudos pesados también se tiene un cambio en el peso molecular de la carga provocado por las reacciones de hidrodesintegración (Ancheyta y col., 2001). La HDC es otra reacción muy importante que provoca que el producto hidrotratado sea más ligero que la carga. Este cambio en el peso molecular se puede evaluar mediante la curva de destilación, ya sea agrupando pseudocomponentes o “lumps” mediante intervalos de ebullición (Ayasse, 1997; Aoyagi, 2003; Botchwey, 2004; Callejas y Martínez, 1999), o con modelos complejos (Ancheyta y col., 2005).

Adicionalmente, la reducción de los metales que generalmente se encuentran en los crudos pesados (Níquel y Vanadio, principalmente) se representa mediante modelos del tipo de ley de potencias.

A continuación se detallan los experimentos realizados para desarrollar los modelos cinéticos.

3.1 Parte experimental

3.1.1 Propiedades de la carga y del catalizador

La carga que se usó para las pruebas experimentales de HDT fue crudo Maya, cuyas propiedades se muestran en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1. Propiedades del Crudo Maya.

Propiedad	
Peso específico a 20/4°C	0.9220
Peso molecular promedio, Kg/Kmol	550
Azufre total, % peso	3.51
Nitrógeno total, ppm	3559
Curva de Destilación, °C (ASTM D-5307)	
TIE	30.21
5 % peso	136.40
10, % peso	187.80
30, % peso	325.87
40, % peso	394.92
50, % peso	461.69
60, % peso	533.84
TFE (% vol. recup.)	>538 (% vol.)
Metales	
Ni, ppm	52.98
V, ppm	292.11

TIE: Temperatura inicial de ebullición, TFE: Temperatura final de ebullición

La curva de destilación de la carga y de los productos se analizó por destilación simulada siguiendo el método ASTM D-5307. Los productos hidrodesintegrados se agruparon como sigue: gases, nafta (TIE-204 °C), destilados (204-343 °C), gasóleos de vacío (343-538 °C) y residuo (538 °C+).

Los porcentos peso de estas fracciones para el crudo Maya son: 12.1% de nafta, 20.4% de destilados, 28.1% de gasóleos de vacío, y 39.4% de residuo.

En todos los experimentos se usó un catalizador comercial NiMo soportado en γ -alúmina, teniendo las siguientes propiedades: área específica de 175 m²/g, volumen de poro de 0.56 cm³/g, diámetro de poro promedio de 127 Å, contenido de molibdeno de 10.66 % peso, y contenido de níquel de 2.88 % peso.

3.1.2 Descripción de la planta piloto para HDT.

Para la realización de las pruebas experimentales del HDT para crudo pesado se utilizó la planta piloto que se muestra en la **Figura 1.5**, la cual está integrada por tres secciones.

- *Sección de carga:* La carga se encuentra en un tanque de almacenamiento con medidor de nivel, la cual se bombea hacia el reactor controlando el flujo de la carga. Por otro lado, se tiene la línea de alimentación del hidrógeno integrada por un cilindro que sirve como almacenamiento del mismo y un compresor que funciona para elevar la presión del hidrógeno hasta la especificación requerida para las pruebas, esta corriente se mezcla con la carga proveniente de la bomba y se mide el gas para tener la relación H₂/hidrocarburo deseada.
- *Sección de reacción:* La mezcla de carga e hidrógeno se alimenta por la parte superior del reactor de lecho fijo con operación isotérmica. La presión del reactor se mantiene controlada a través de un paquete de contrapresión. El producto se obtiene por el fondo del reactor.
- *Sección de separación:* El producto de la reacción está compuesto por el hidrocarburo hidrotratado mezclado con gases amargos y ligeros que se descomprimen a través de una válvula “flash” antes de entrar a un separador de baja presión, donde se separan los gases amargos y ligeros del crudo hidrotratado. La corriente gaseosa que se obtuvo por el domo del separador se envía a una trampa de ligeros y posteriormente a un neutralizador de gases con sosa. El crudo que proviene del fondo del separador se envía al proceso de estabilización con el fin de eliminar los gases amargos disueltos y la fracción ligera producida por la reacción de hidrodésintegración. El producto se

recupera durante un periodo que varía desde 7 hasta 30 horas, dependiendo del espacio-velocidad, ya que a mayor espacio-velocidad (1.5 h^{-1}), el tiempo necesario para lograr reunir suficiente cantidad de líquido es menor, y por el contrario, cuando el espacio-velocidad es bajo (0.33 h^{-1}), el tiempo para acumular el volumen de producto es mayor. El producto obtenido es el que se analiza posteriormente.

3.1.3 Sección experimental

El corazón de la planta piloto es un reactor tubular isotérmico (diámetro interno de 2.54 cm y una longitud total de 143 cm). La temperatura del reactor se mantuvo en el nivel deseado usando tres resistencias eléctricas las cuales suministran una temperatura isotérmica a lo largo del lecho catalítico. El perfil de temperatura a lo largo del reactor se mide con un termopar axial movible localizado en el interior del reactor como se muestra en la **Figura 3.1**.

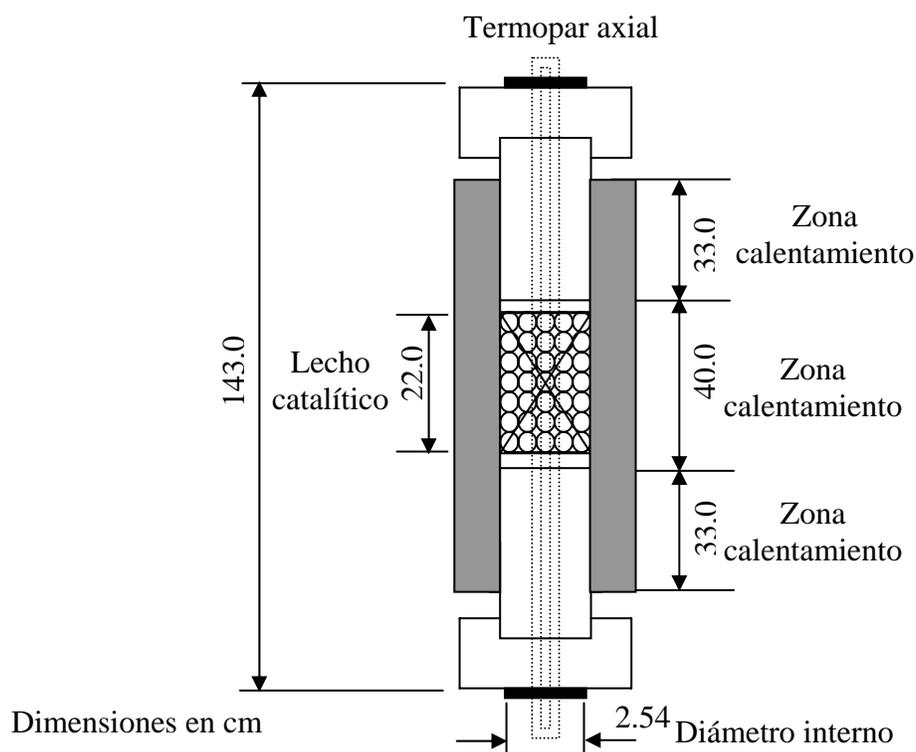


Figura 3.1. Reactor tubular catalítico isotérmico.

El catalizador (100 ml) se trituro y tamizo antes de cargarse dentro del reactor. Una vez cargado, el catalizador se activo *in situ* por sulfhidraci3n con una nafta hidrodesulfurada conteniendo 0.8% peso de CS₂ a las siguientes condiciones de operaci3n: presi3n de 54 Kg/cm², relaci3n H₂/hidrocarburo de 2000 ft³/bbl, temperatura de 230 °C y LHSV de 3.2 h⁻¹. El tiempo de sulfidaci3n fue de 18 h.

Condiciones de operaci3n: Los experimentos de HDT de crudo pesado se realizaron a las siguientes condiciones: presi3n entre 70-100 Kg/cm², espacio velocidad del l3quido (LHSV) entre 0.33-1.5 h⁻¹, y temperatura de reacci3n en un intervalo de 380-420°C, manteniendo constante la relaci3n H₂/hidrocarburo en 5000 ft³/bbl.

3.1.4 An3lisis de productos.

➤ Contenido de azufre

El contenido de azufre se evalu3 en un equipo HORIBA modelo SLFA-2100, el cual funciona bajo el m3todo estandarizado ASTM D-4294. Se tom3 una muestra de aproximadamente 10 mL para cada caso. El analizador de azufre trabaja bajo el principio de fluorescencia de dispersi3n de rayos X.

Su funcionamiento es a trav3s del env3o de una se3al de alto voltaje hacia un tubo de rayos X, radi3ndose una parte de los rayos X hacia la muestra y la otra parte de los rayos X se dispersa, los rayos X que pasan por el hidrocarburo provocan la excitaci3n de los 3tomos de azufre. La fluorescencia generada por los rayos que pasaron por la muestra junto con los rayos dispersos atraviesa un filtro que permite solamente el paso de la fluorescencia de los rayos X de azufre hacia el detector, en donde se generan pulsos el3ctricos en proporci3n a la energ3a que pas3 por el mismo. Los pulsos el3ctricos se amplifican y posteriormente se env3an a un sistema que analiza tanto la altura como el n3mero de pulsos y el tiempo. De esta informaci3n se traza un espectro el cual se almacena en la memoria del microcomputador del equipo e internamente convierte la 3ltima se3al tomada del espectro en un valor de concentraci3n de azufre (% peso) presente en la muestra.

El tiempo de medición es variable y el equipo HORIBA SLFA-2100 tiene disponibles los tiempos de 10, 30, 100, 300, ó 600 segundos. Para la muestra del crudo hidrotratado y carga el tiempo de medición fue de 180 segundos realizando tres repeticiones para cada muestra.

➤ **Destilación simulada**

La destilación simulada se realizó siguiendo el método ASTM D-5307. La muestra de crudo se diluye con disulfuro de carbono y la solución resultante se inyecta dentro de una columna de gas cromatográfica que separa los hidrocarburos en orden de su punto de ebullición. Los puntos de ebullición se asignan al eje del tiempo para comparación con una curva de calibración obtenida a las mismas condiciones cromatográficas con una mezcla de n-parafinas de punto de ebullición conocido.

➤ **Espectrometría de absorción atómica**

La medición de los metales Níquel y Vanadio en el crudo se realizó en un equipo de absorción atómica modelo SOLAAR AA Serie Spectrometer. Se pesaron aproximadamente 4 g de muestra para cada caso. La muestra se preparó de acuerdo con la siguiente secuencia experimental:

- (a) Quemado y calcinación de la muestra. La muestra se colocó en una cápsula de vidrio y se adicionaron 2 mL de HNO_3 . Posteriormente se quemó empleando un mechero hasta que la muestra deja de emitir vapores ácidos. La calcinación se completó en un horno a 500°C durante 5 horas.
- (b) Digestión y preparación de la solución. Los residuos metálicos de la muestra se digestan usando una mezcla de 6 mL de HCL y 6 mL de HNO_3 . La solución ácida se evapora sin llegar a sequedad total y se recupera posteriormente. Se adicionan 5 mL de una solución de KNO_3 al 2 % y la solución se afora a un volumen de 50 mL.

(c) Cuantificación de metales. Las soluciones preparadas se analizan en el espectrómetro y se reportan como ppm en peso de Ni y V. La determinación de Ni se realiza con una mezcla de aire/acetileno y la del V con una mezcla de acetileno/óxido nítrico.

3.1.5 Pruebas experimentales para determinar limitaciones de transferencia de masa.

Para desarrollar un modelo cinético en un proceso catalítico es necesario seleccionar un procedimiento experimental adecuado, considerando algunas características cruciales para el correcto desarrollo de experimentos cinéticos (Perego, 1999), tales como:

- Isotermicidad del reactor.
- Eliminación de los gradientes internos de transferencia de masa y energía.
- Eliminación de los gradientes externos de transferencia de masa y energía.

a) Isotermicidad del reactor.

Durante el proceso de HDT de crudo pesado existen múltiples reacciones teniendo diferentes energías de activación E_A , y obtenerlas bajo condiciones no isotérmicas no es sencillo, ya que la velocidad de reacción intrínseca depende de la temperatura.

La eliminación de los gradientes de temperatura dentro del reactor se puede lograr operándolo en condiciones cercanas a lo isotérmico. Para esto, se obtuvieron datos de temperatura con respecto a la longitud del lecho catalítico con el fin de conocer las diferencias de temperatura en el reactor trickle-bed, con un volumen de catalizador de 100 mL.

En la **Figura 3.2 (a)** se muestra el perfil de temperatura a lo largo del reactor, observándose que el máximo cambio de temperatura de 5 °C está entre los 16 y 20 cm de longitud del lecho catalítico a una temperatura de entrada al reactor de 360 °C y un espacio velocidad (LHSV) de 1 h⁻¹.

Mientras que para una temperatura de 420 °C el máximo cambio de temperatura que se obtuvo fue de 4 °C entre los 14 y 18 cm como se muestra en la **Figura 3.2 (b)**, con estos resultados experimentales se puede concluir que la planta piloto opera en forma isotérmica.

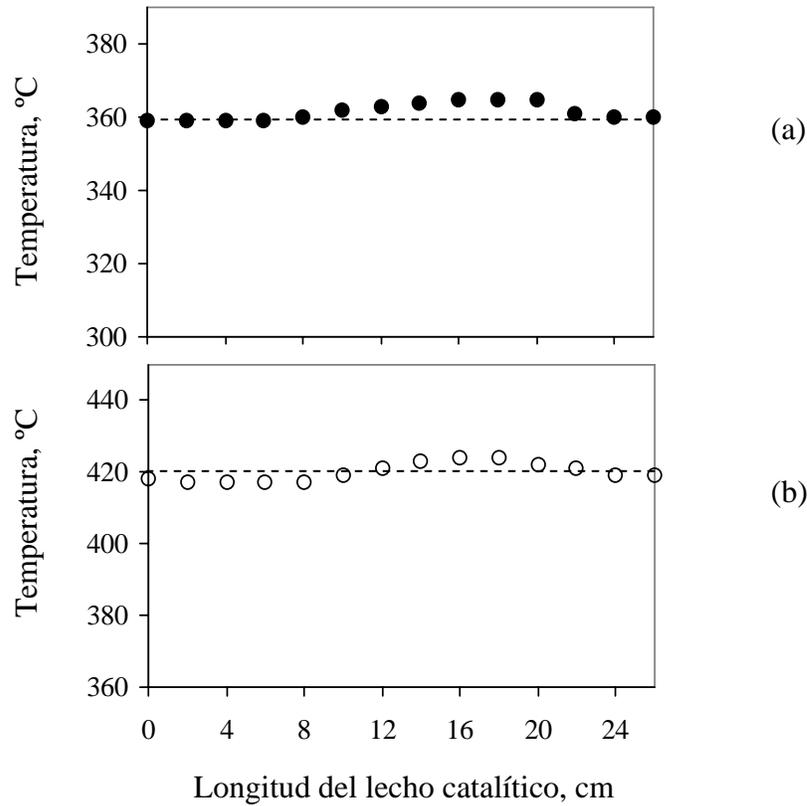


Figura 3.2. Prueba de isothermicidad del reactor trickle-bed a un LHSV = 1 h⁻¹.
 (●) 360 °C, (O) 420 °C.

En el **Anexo B.1**, el valor máximo de delta de temperaturas que se observa entre 16 y 18 cm de longitud a un espacio velocidad de 0.33 h⁻¹ y temperatura de 420 °C fue de 5 °C. Por lo tanto, se puede considerar que el reactor de planta piloto operó isotérmicamente durante las pruebas experimentales.

b) Minimización de la resistencia a la transferencia de masa interna.

Para reducir el efecto de la transferencia de masa interna se realizaron experimentos con diferente tamaño de partícula del catalizador. La operación en régimen cinético en ausencia de gradientes internos se tiene cuando una reducción adicional del tamaño del catalizador ya no provoca cambios en la conversión, es decir que se mantiene constante, indicando que no existen limitaciones por transferencia de masa. La conversión en este caso se define por la **Ecuación (3.1)**.

$$\text{Conversión} = \frac{\text{Concentración inicial (\% peso)} - \text{Concentración final (\% peso)}}{\text{Concentración inicial (\% peso)}} \quad (3.1)$$

Las reacciones que se estudian en este trabajo involucran la reedución de azufre y de metales, así como la hidrodésintegración. Puesto que los asfaltenos contienen compuestos de azufre y metales (Níquel y Vanadio) en su interior como se observa en la **Figura 3.3**, se usó la concentración de asfaltenos para calcular la conversión, la cual se consideró como representativa de estas reacciones.

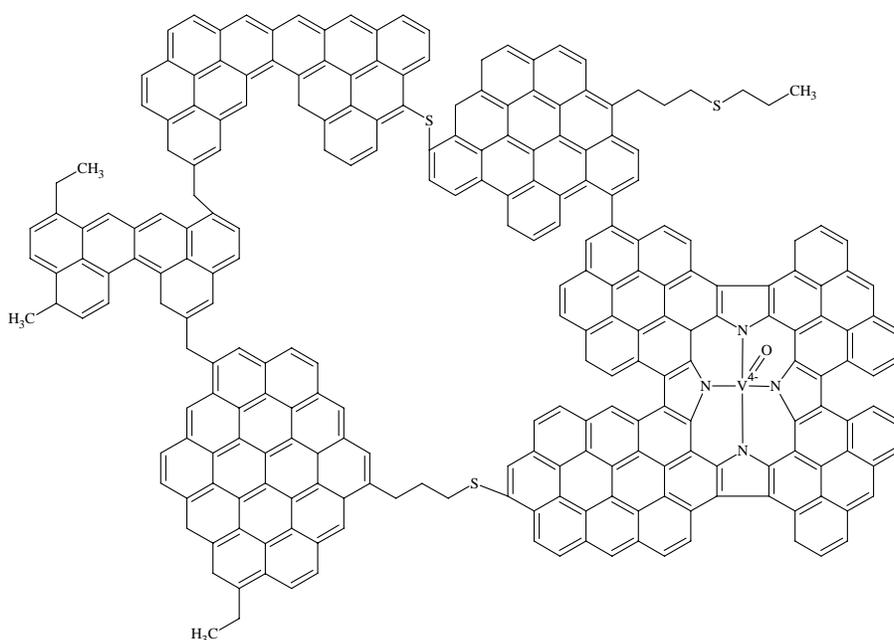


Figura 3.3. Estructura hipotética de los asfaltenos (Beaton y Bertolacini, 1991)

Se realizaron experimentos con tres tamaños de partícula para determinar cuál de ellos minimiza la transferencia de masa interna. El primer tamaño de partícula que se empleó fue el tamaño comercial (2.54 mm), el segundo tamaño utilizado fue 0.841 mm y el tercero fue 0.25 mm. Los dos últimos tamaños de partícula se obtuvieron mediante tamizado sobre mallas 20 y 60 respectivamente.

En la **Figura 3.4** se muestra la concentración de asfaltenos en el producto hidrotratado con diferentes tamaños de catalizador, a una temperatura de 360 y 420 °C. El contenido de asfaltenos disminuye conforme aumentan las condiciones de severidad de la reacción.

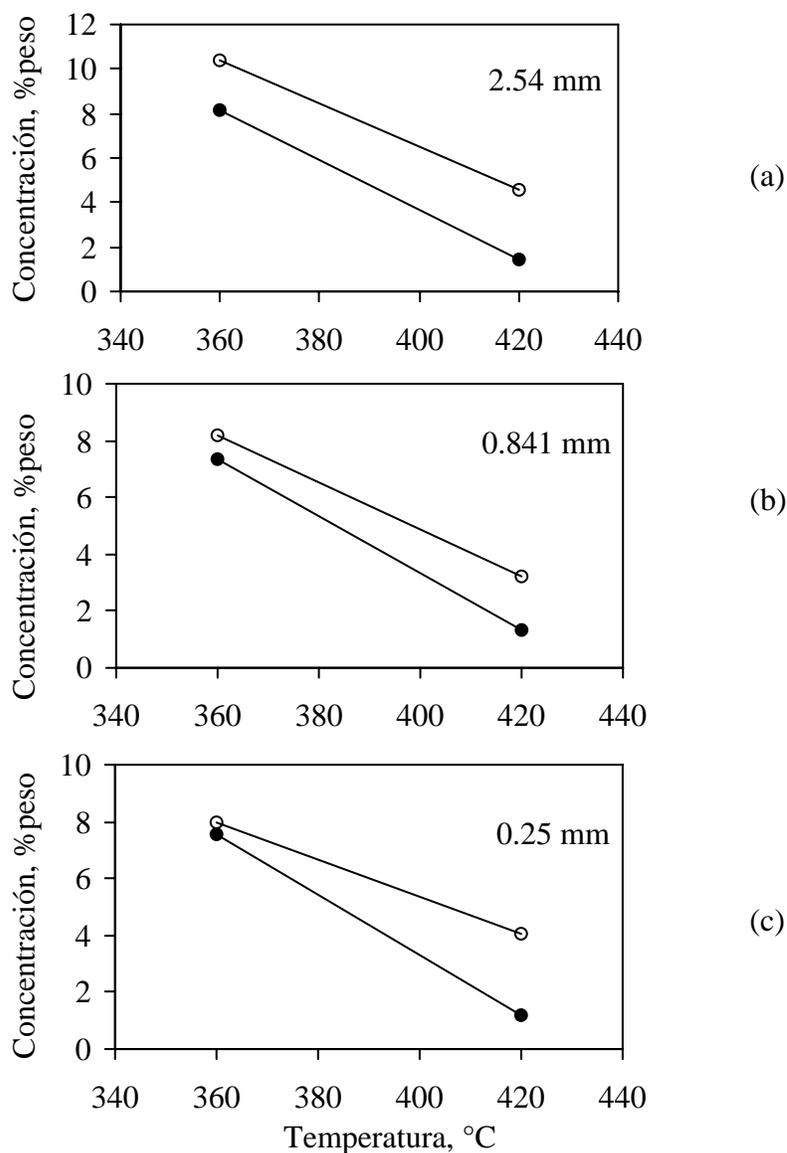


Figura 3.4. Variación en el contenido de asfaltenos a distintas temperaturas como función del tamaño de partícula 2.54 mm (a), 0.841 mm (b) y 0.25 mm (c) y del LHSV.

(●) LHSV = 0.33 h⁻¹, (○) LHSV = 1.0 h⁻¹.

Los resultados obtenidos de la conversión de asfaltenos contra el tamaño de partícula se grafican en la **Figura 3.5**. Se puede observar que la conversión se mantiene sin cambios en el intervalo de diámetro de partícula comprendido entre 0.841 y 0.25 mm, por lo que para asegurar que el tamaño de partícula sea el adecuado para operar sin limitaciones por difusión interna, se usó en todas las pruebas el menor tamaño de partícula, que corresponde a 0.25 mm de diámetro.

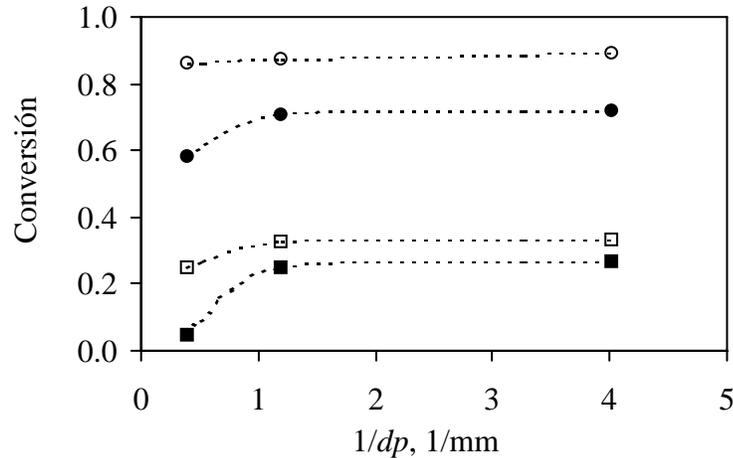


Figura 3.5. Conversión de asfaltenos como función del tamaño de partícula del catalizador a 70 Kg/cm^2 . (\circ) 420°C , 0.33 h^{-1} , (\bullet) 420°C , 1 h^{-1} , (\square) 360°C , 0.33 h^{-1} , (\blacksquare) 360°C , 1 h^{-1} .

c) Minimización de la resistencia a la transferencia de masa externa.

Existen dos criterios de diagnóstico que son aplicables para evaluar si la resistencia a la transferencia de masa es una limitante en la velocidad de reacción total. El primer criterio consiste en mantener constante el espacio-velocidad del líquido (LHSV) variando proporcionalmente la velocidad de flujo de la carga (F) y el volumen de catalizador (V_C). Cuando la conversión ya no cambia con respecto al flujo de la carga; no existe limitación por difusión externa como se muestra en la **Figura 3.6**, es decir, la concentración del compuesto es casi la misma en todas las fases a una determinada longitud axial del reactor.

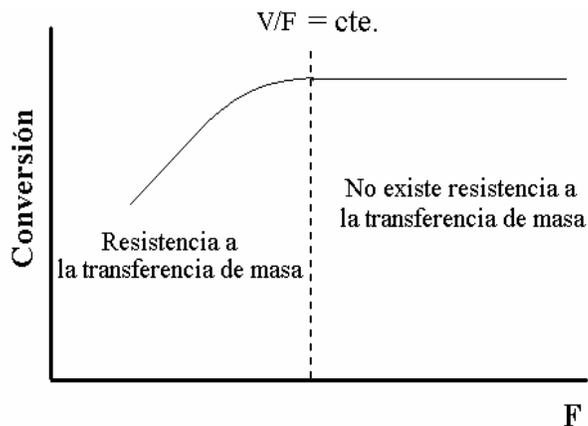


Figura 3.6. Pruebas para la limitación de difusión externa a un espacio-velocidad constante (J. F. Le Page, 1987).

El segundo criterio consiste en realizar dos series de pruebas, la primera con un volumen de catalizador, y la segunda con un volumen de catalizador mayor. En cada serie el tiempo de contacto se varía y se trazan dos curvas para la conversión. Si las dos curvas se traslapan no hay limitaciones en la interfase como se muestra en la **Figura 3.7**.

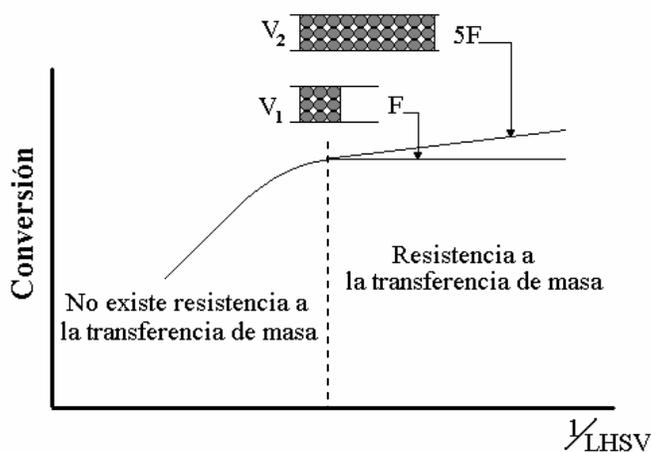


Figura 3.7. Pruebas para la limitación de difusión externa a un espacio-velocidad variable (J. F. Le Page, 1987).

Las condiciones de operación para minimizar los gradientes de difusión externa con diferentes volúmenes de catalizador de 75, 100, 125 y 150 ml se resumen en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3.2. Condiciones de operación para la minimización de gradientes externos.

	Presión: 70 Kg/cm ² H ₂ /HC: 5000 ft ³ /bbl							
Vol. Catalizador, mL	75		100		125		150	
LHSV, hr ⁻¹	0.33	1	0.33	1	0.33	1	0.33	1
F, mL/hr	24.75	75	33	100	41.25	125	49.5	150
T, °C	360 – 420		360 - 420		360 - 420		360 – 420	

En la **Figura 3.8** se observa como cambia la conversión de azufre con respecto al flujo volumétrico de la carga para un LHSV de 1 h⁻¹ a temperaturas de 360 °C y 420°C. Se aprecia que después de un flujo de 100 mL/h (con un volumen de catalizador de 100 mL) la conversión ya no cambia.

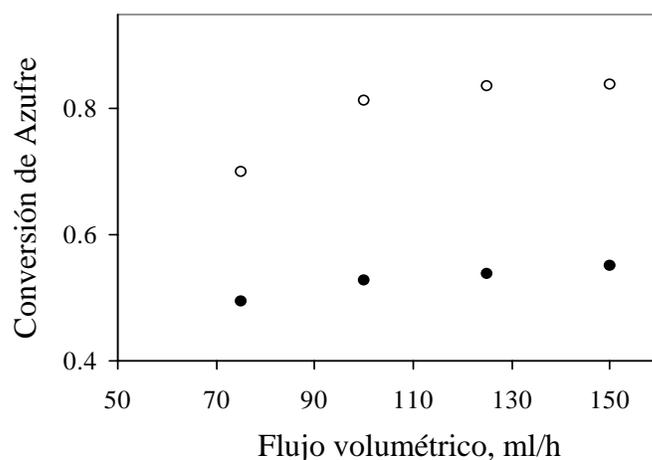


Figura 3.8. Efecto del flujo de carga en la conversión de azufre a $LHSV = 1 \text{ h}^{-1}$.
(●) 360 °C, (O) 420 °C.

Cuando decrece el espacio-velocidad a 0.33 hr^{-1} la conversión de azufre aumenta, conforme crece el flujo de la carga hasta un valor de 33 mL/h, para un volumen de catalizador de 100 mL. A partir de este flujo la conversión tiende a ser constante como se muestra en la **Figura 3.9**.

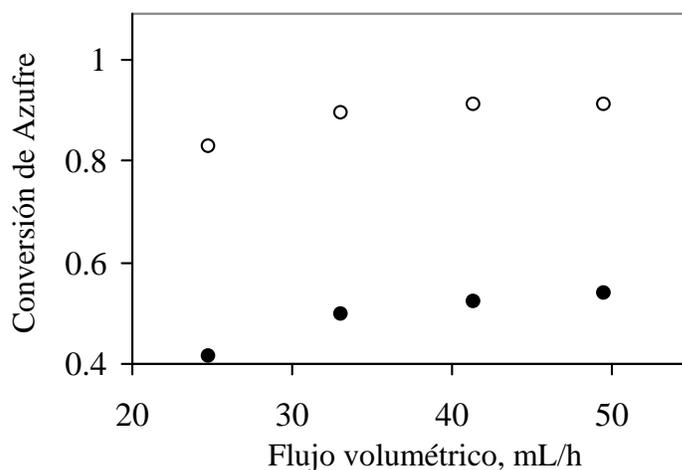


Figura 3.9. Efecto del flujo de carga en la conversión de azufre a $LHSV = 0.33 \text{ h}^{-1}$.
(●) 360 °C, (O) 420 °C.

Los resultados anteriores muestran que no existen limitaciones de difusión externa para un volumen de catalizador de 100 mL dentro del reactor para los compuestos orgánicos de azufre, lo mismo sucede para los metales (Níquel y Vanadio) como se puede observar en el **Anexo B.2**.

3.2 Desarrollo de las expresiones cinéticas para el proceso de HDT de crudo pesado

3.2.1 Modelo cinético de hidrodesulfuración para crudo pesado

a) Información experimental

Los modelos cinéticos reportados en la literatura para HDS son del tipo Langmuir-Hinshelwood, que considera el efecto de inhibición del ácido sulfhídrico en la superficie del catalizador, por lo que este modelo se empleó en el presente trabajo. En la **Figura 3.10** se muestran los resultados experimentales de contenido de azufre en el producto hidrotratado. La mayor reducción de azufre se observa a las condiciones de operación más severas, es decir a un espacio tiempo de 3.03 h (inverso del espacio velocidad LHSV = 0.33 h^{-1}) y una temperatura de 420°C .

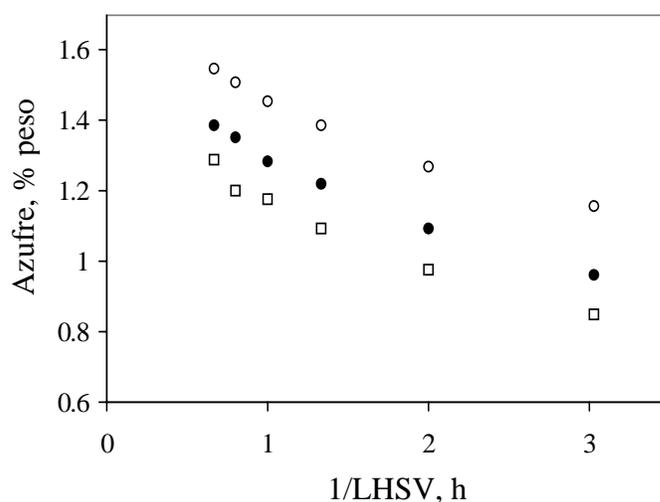


Figura 3.10. Efecto del LHSV en el contenido de azufre del producto a una presión de 85 Kg/cm^2 y la relación $\text{H}_2/\text{hidrocarburo}$ de $5000 \text{ ft}^3/\text{bbl}$. (O) 380°C , (●) 400°C , (□) 420°C .

En el **Anexo B.3**, se presentan los resultados detallados del efecto de espacio velocidad dentro de un intervalo de temperaturas entre 380-420 °C a diferentes presiones 70 y 100 Kg/cm².

Se conoce (Girgis y Gates, 1991) que el ácido sulfhídrico se adsorbe fuertemente en los catalizadores de HDS en competencia con los compuestos de azufre para ocupar los sitios activos, el subproducto H₂S formado por la HDS afecta la velocidad de reacción. En la **Figura 3.11** se observa que la concentración de H₂S es mayor a las condiciones de operación más severas.

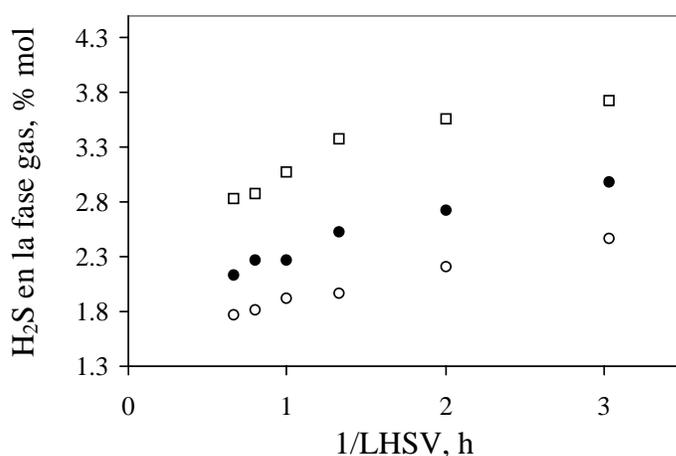


Figura 3.11. Efecto del LHSV en la fracción mol de H₂S en la fase gas a una presión de 85 Kg/cm² y relación H₂/HC de 5000 ft³/bbl. (O) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C.

Para determinar la velocidad de reacción intrínseca es necesario conocer la concentración de H₂S en la superficie del catalizador, como no existen gradientes de difusión externa se puede considerar que ésta es la concentración en el líquido. El cálculo del equilibrio gas - líquido se realizó con la ley de Henry. Como los experimentos se efectúan con una alimentación de gas con 99.99% de hidrógeno, se puede considerar que no existe H₂S a la entrada del reactor.

Por otro lado en la **Figura 3.12** se muestran los resultados experimentales de la fracción molar de hidrógeno en el gas. Se observa una menor composición molar a las condiciones de un espacio velocidad de 0.33 h⁻¹ y una temperatura de 420°C ocasionado por la conversión de los compuestos de azufre que se incrementa a condiciones más severas.

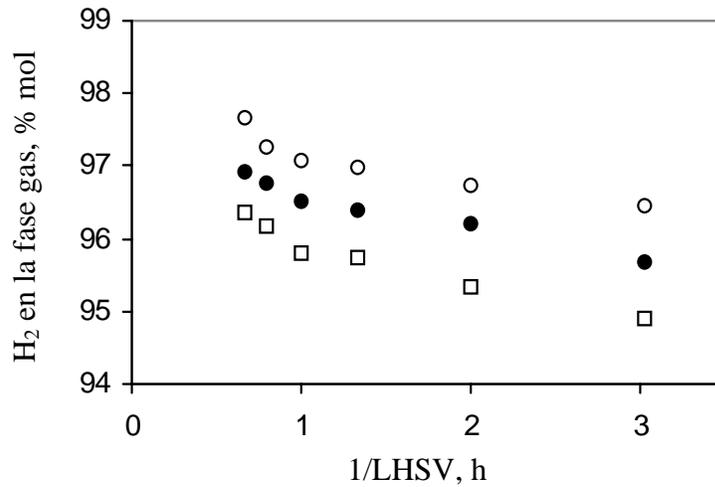


Figura 3.12. Efecto del LHSV en la fracción mol de H₂ en la fase gas a una presión de 85 Kg/cm² y la relación H₂/HC de 5000 ft³/bbl. (O) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C.

b) Estimación de parámetros cinéticos.

Los datos experimentales de ajustaron al siguiente modelo de Langmuir-Hinshelwood:

$$r_s = k_{in} \frac{(C_S^S)^m (C_{H_2}^S)^n}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^S)^2} \quad (3.2)$$

Los valores de los parámetros cinéticos se calcularon como función de la temperatura de reacción optimizando una función objetivo basada en la suma de los errores al cuadrado entre la concentración de azufre en el producto experimental (C_S^e) y la calculada (C_S^c). La función objetivo se resolvió usando el criterio de mínimos cuadrados con un procedimiento basado en el algoritmo de Marquardt's (1963).

Usando la información experimental sobre propiedades de la carga y de los productos (azufre, H₂S e hidrógeno) se estimaron los parámetros cinéticos involucrados en la **Ecuación 3.2** cuyos valores se muestran en la **Tabla 3.3**. Los órdenes de reacción resultaron $m = 2$ y $n = 0.55$.

Tabla 3.3. Dependencia de los parámetros cinéticos con la temperatura.

	380 °C	400 °C	420 °C
Constante cinética k_{in} $1 \cdot 10^6$ ($\text{cm}^3/\text{mol h}$) (cm^3/mol) ^{0.55}	4.70	6.02	8.93
Constante adsorción K_{ads} $1 \cdot 10^4$ (cm^3/mol)	6.70	7.04	8.58

La **Figura 3.13** muestra la gráfica de Arrhenius para obtener los parámetros cinéticos de la constante de reacción para la hidrodesulfuración. La energía de activación se estimó de 15 Kcal/mol y el factor de frecuencia de $2.99 \cdot 10^{11}$ ($\text{cm}^3/\text{mol h}$) (cm^3/mol)^{0.55}.

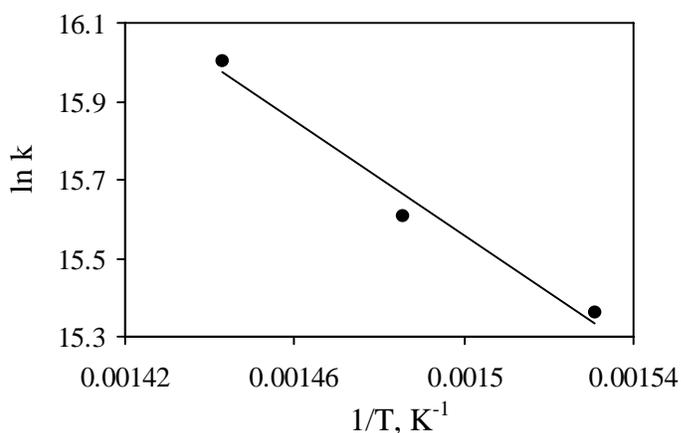


Figura 3.13. Ajuste de parámetros cinéticos HDS a la ecuación de Arrhenius

La estimación de la entalpia de adsorción debido al efecto inhibitor del H₂S se obtuvo también con la gráfica de Arrhenius como se muestra en la **Figura 3.14**.

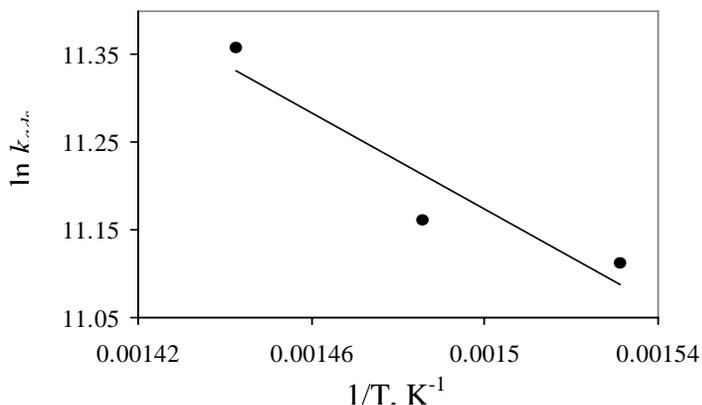


Figura 3.14. Ajuste de parámetros de adsorción HDS a la ecuación de Arrhenius.

La entalpia de adsorción del ácido sulfhídrico (H_2S) en la superficie del catalizador se calculó con la pendiente de la recta y fue de $K_{H_2S} = 67,000 \text{ cm}^3/\text{mol}$, que es un valor cercano al reportado en la literatura de $70,000 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Korsten y Hoffmann, 1996).

La entalpia de adsorción de H_2S en el catalizador NiMo que se usó en este trabajo se estimó de 5.514 Kcal/mol , en un intervalo de temperatura de 380 a 420°C . Los valores de los parámetros cinéticos y de adsorción se muestran en la **Tabla 3.3**.

c) *Predicciones con el modelo cinético.*

Efecto del espacio velocidad del líquido (LHSV). En la **Figura 3.15** se observa la predicción de la concentración de ácido sulfhídrico y la conversión de los compuestos de azufre con el modelo cinético de HDS a diferentes tiempos de residencia (inverso del espacio velocidad), manteniendo constante la presión de 85 Kg/cm^2 , la relación H_2 /hidrocarburo de $5000 \text{ ft}^3/\text{bbl}$ y la temperatura en 380°C .

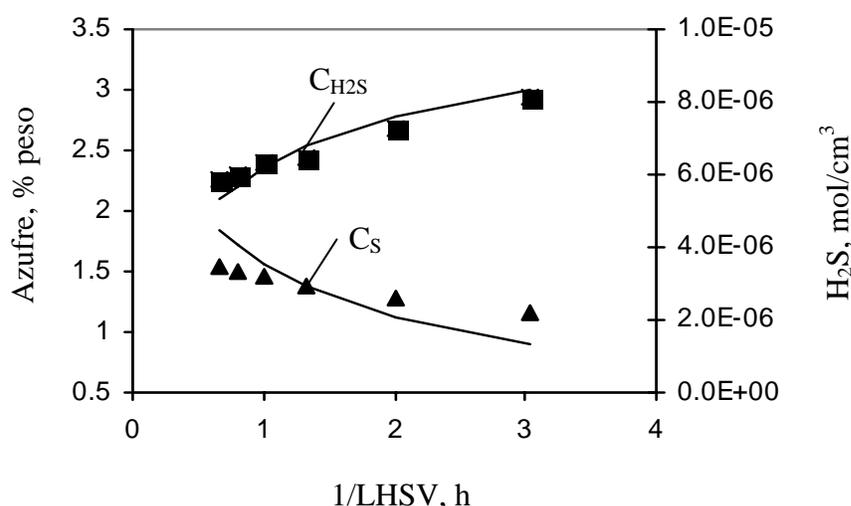


Figura 3.15. Efecto del LHSV en las concentraciones de azufre y H_2S .

(—) modelo, (símbolos) experimental.

Efecto de la temperatura. En la **Figura 3.16** se muestran los resultados de predicción del modelo cinético con la información experimental para la HDS de crudo pesado a diferentes temperaturas, manteniendo constante la presión de 85 Kg/cm^2 , la relación H_2 /hidrocarburo de $5000 \text{ ft}^3/\text{bbl}$ y el espacio velocidad en 0.75 h^{-1} .

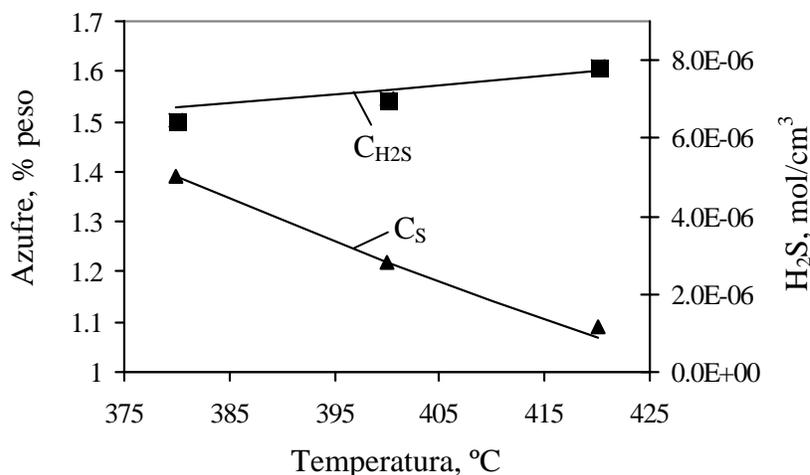


Figura 3.16. Efecto de la temperatura en las concentraciones de azufre y H₂S.

(—) modelo, (símbolos) experimental.

Como puede apreciarse las concentraciones calculadas con el modelo cinético tienen buena concordancia con los resultados experimentales obtenidos en un intervalo de temperaturas entre 380 y 420°C y un LHSV entre 0.33 y 1.5 h⁻¹, manteniendo la presión constante de 85 Kg/cm² y la relación H₂/HC de 5000 ft³/bbl.

3.2.2 Modelo cinético de hidrodésintegración.

a) Información experimental.

La **Figura 3.17** muestra un ejemplo de la variación de las condiciones de operación en las curvas de destilación del crudo pesado Maya y de varios productos hidrotratados. También se muestran para comparación la curva del crudo ligero Istmo. Se observa claramente que cuando el LHSV se reduce y consecuentemente la severidad de reacción se incrementa, las curvas de destilación se mueven a la derecha, lo cual quiere decir que moléculas con punto de ebullición alto se convierten en otras ligeras. Para los datos que se muestran en la **Figura 3.17**, las cantidades totales de destilados en porcentaje peso recuperadas a 538 °C son 60.5% para crudo Maya, 62.6% para LHSV = 1.25 h⁻¹, 64.2% para LHSV = 1.0 h⁻¹, 65.7% para LHSV = 0.75 h⁻¹, y 78.3% para crudo Istmo. Los resultados a otras condiciones de operación se presentan en el **Anexo B.4**.

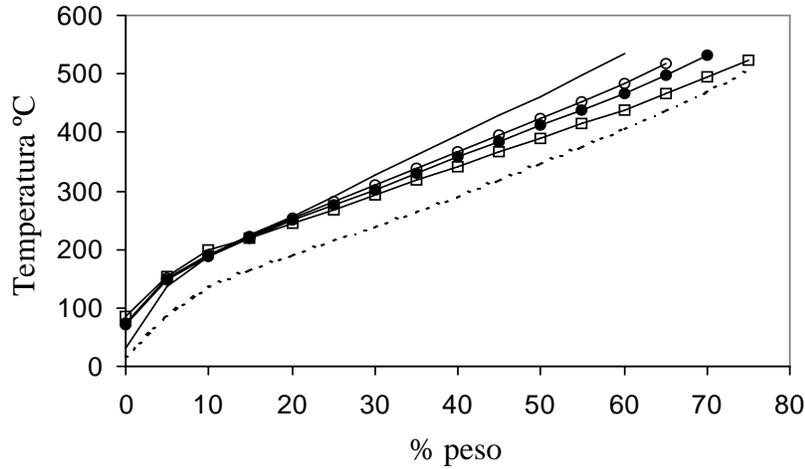


Figura 3.17. Efecto del LHSV en la curva de destilación de productos a 400°C. (—) crudo Maya; (---) crudo Istmo; (O) LHSV = 1.25 h⁻¹; (●) LHSV = 1.0 h⁻¹; (□) LHSV = 0.75 h⁻¹.

Esta variación en las curvas de destilación también cambia la conversión y composición del producto. Para todos los experimentos, la conversión se mantuvo por debajo de 50%, y consecuentemente la formación de sedimentos en todos los productos fue inferior que 0.05% peso. La variación de la conversión como una función de la temperatura y el LHSV se presenta en la **Figura 3.18**, donde la conversión se define como sigue:

$$\text{conversión} = \frac{538^{\circ} C + \text{en alimentación} - 538^{\circ} C + \text{en producto}}{538^{\circ} C + \text{en alimentación}} \times 100 \quad (3.3)$$

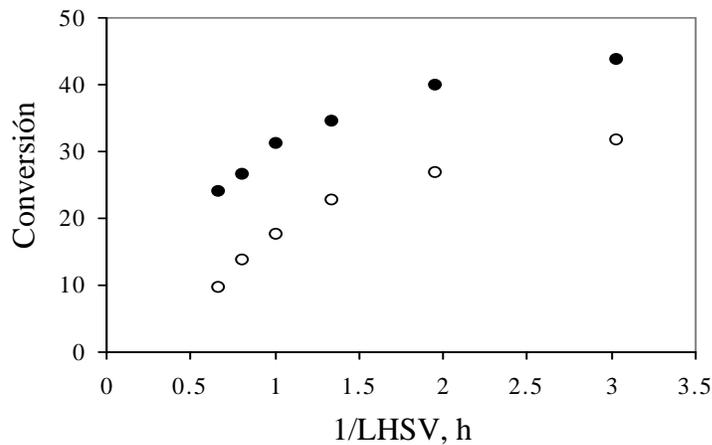


Figura 3.18. Efecto del LHSV y temperatura en la conversión: (O) 380 °C, (●) 400 °C.

La composición del producto hidrotratado determinada como los gramos de cada producto dividido por los gramos totales del efluente del reactor excepto hidrógeno, se muestra en la **Figura 3.19**.

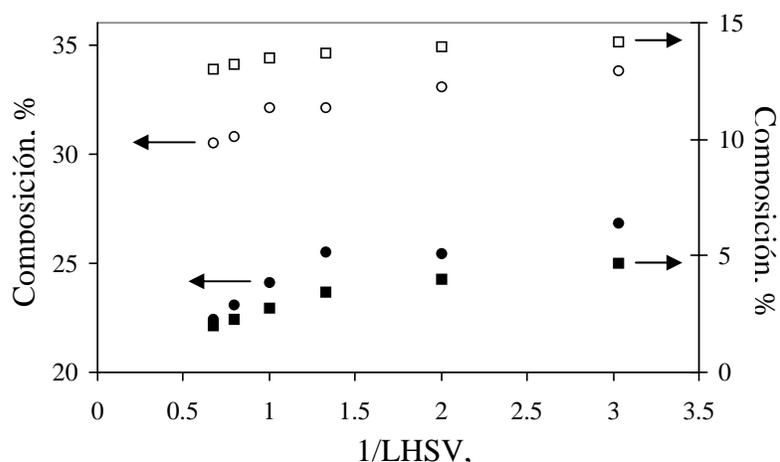


Figura 3.19. Composición del producto como función del LHSV a 400°C:

(O) gasóleos de vacío; (●) destilados intermedios; (□) nafta; (■) gases.

De las figuras anteriores se aprecia el comportamiento esperado, es decir, a la temperatura alta y el espacio velocidad bajo, la conversión y rendimientos de los productos son mayores.

Se ve también a partir de las **Figuras 3.18** y **3.19** que el efecto del LHSV en la conversión y rendimiento del producto a valores inferiores a 1.0 es mínimo, lo cual implica que la conversión de equilibrio casi se alcanzó. Esto también indica que, bajo hidrodeseintegración moderada, el régimen de severidad de reacción no debe ser mayor que el empleado en estos experimentos. Si la severidad se incrementa, la conversión puede lograr valores mayores a 50% y consecuentemente la formación de sedimentos puede también ser alta, a niveles donde la operación de la planta comercial tiene que ser detenida.

Otra observación a partir de estas figuras es que la selectividad de la reacción se orienta principalmente hacia la producción de gasóleos de vacío y destilados intermedios. La producción de nafta es ligeramente mayor a la de la alimentación original. Este comportamiento tiene dos explicaciones: (1) la velocidad de formación de nafta es casi igual a la velocidad de hidrodeseintegración de nafta, ó (2) la formación de nafta a partir de fracciones pesadas es insignificante. Sin embargo, con sólo observar los resultados

experimentales no es posible establecer cual de los dos mecanismos es predominante. Mientras que con la estimación de parámetros cinéticos para cada ruta de reacción se puede tener una explicación.

b) *Estimación de parámetros cinéticos.*

La **Figura 3.20** muestra el modelo cinético propuesto para la hidrodesintegración de crudo pesado, el cual incluye cinco pseudocomponentes: residuo (535+), gasóleos de vacío (343-538°C), destilados intermedios (204-343°C), Nafta (IBP-204°C), y gases (C₅-); y diez parámetros cinéticos (k_1, \dots, k_{10}).

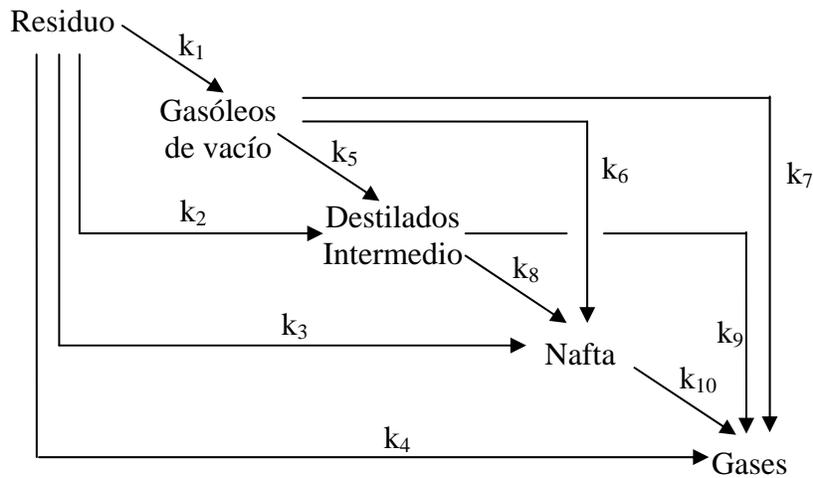


Figura 3.20. Modelo cinético propuesto para la hidrodesintegración de crudo pesado.

Para cada reacción, se puede formular una expresión cinética (r_i) de primer orden como función de la composición del producto (y_i) y constantes cinéticas (k_i). Las composiciones de producto se determinaron con balances de masa de planta piloto y curvas de destilación. Todas las reacciones se suponen de primer orden como sigue:

$$\text{Residuo:} \quad (r_R) = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4) y_R \quad (3.4)$$

$$\text{Gasóleos de vacío:} \quad (r_{VGO}) = k_1 y_R - (k_5 + k_6 + k_7) y_{VGO} \quad (3.5)$$

$$\text{Destilados intermedios:} \quad (r_{MD}) = k_2 y_R + k_5 y_{VGO} - (k_8 + k_9) y_D \quad (3.6)$$

$$\text{Nafta:} \quad (r_N) = k_3 y_R + k_6 y_{VGO} + k_8 y_D - k_{10} y_N \quad (3.7)$$

$$\text{Gases:} \quad (r_G) = k_4 y_R + k_7 y_{VGO} + k_9 y_D + k_{10} y_N \quad (3.8)$$

El modelo cinético se incorporó a un modelo del reactor de flujo pistón isotérmico. Con base en experiencias previas, la dispersión axial y los gradientes externo e interno se despreciaron (Ancheyta y col., 2002). El siguiente balance de masa, resuelto con un método Runge-Kutta, se usó para evaluar la composición del producto a partir de un conjunto de constantes cinéticas para cada temperatura (Gates y col., 1979):

$$\frac{dy_i}{d(1/LHSV)} = r_i \quad (3.9)$$

La minimización de la función objetivo, basada en la suma de los errores al cuadrado entre la composición del producto obtenida experimentalmente (y_i^e) y la calculada (y_i^c), se aplicó para encontrar el mejor conjunto de parámetros cinéticos. Esta función objetivo se resolvió usando el criterio de mínimos cuadrados con un procedimiento de regresión no lineal basado en el algoritmo de Marquardt (1963).

La **Tabla 3.4** resume los valores de los parámetros cinéticos junto con la energía de activación para cada reacción. La primera conclusión a partir de los resultados presentados en esta tabla es la confirmación discutida anteriormente, o sea que la hidrodeseintegración de nafta es insignificante a las condiciones de este trabajo ya que los valores encontrados para k_{10} son cero. Esto implica que la formación de nafta viene a partir de la hidrodeseintegración de fracciones pesadas, especialmente a partir de la fracción residuo, pero a velocidad muy pequeñas.

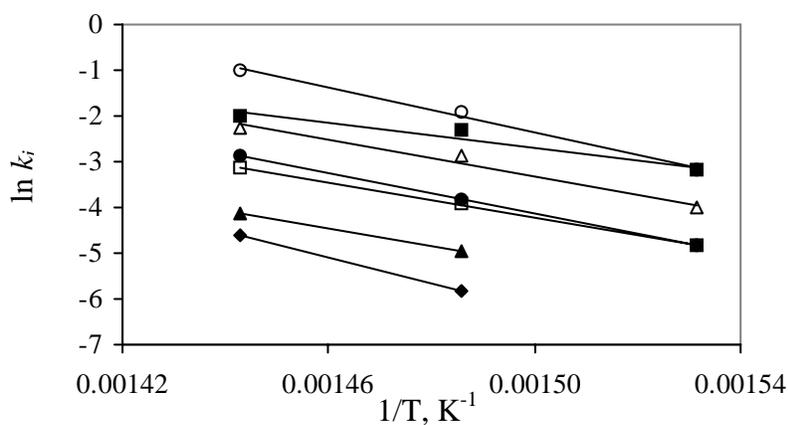
Dado que $k_4 \neq 0$ y $k_7 = k_9 = k_{10} = 0$, se concluye que la producción de gases es exclusivamente a partir del residuo en el intervalo de temperatura de 380-420 °C.

La selectividad de hidrodeseintegración cambia escasamente a diferentes temperaturas. Por ejemplo, a 380 °C se observa que no existe formación de nafta a partir de gasóleos de vacío y destilados intermedios, por que los valores de k_6 y k_8 son cero. Por el contrario, a 400 y 420 °C los valores de estos parámetros son diferentes de cero.

Tabla 3.4. Parámetros cinéticos para la hidrodésintegración catalítica.

Constante cinética (h ⁻¹)	Temperatura			Energía de activación <i>E_A</i> (Kcal/mol)
	380 °C	400 °C	420 °C	
Residuo				
<i>k</i> ₁	0.042	0.147	0.362	48.5
<i>k</i> ₂	0.008	0.022	0.057	44.2
<i>k</i> ₃	0.008	0.020	0.043	38.0
<i>k</i> ₄	0.041	0.098	0.137	27.3
Gasóleos de vacío				
<i>k</i> ₅	0.018	0.057	0.104	39.5
<i>k</i> ₆	0	0.007	0.016	37.1
<i>k</i> ₇	0	0	0	
Destilados intermedios				
<i>k</i> ₈	0	0.003	0.010	53.7
<i>k</i> ₉	0	0	0	
Nafta				
<i>k</i> ₁₀	0	0	0	

Debido a que algunos valores de los parámetros cinéticos son iguales a cero, no todas las energías de activación se pueden estimar. La **Figura 3.21** muestra la gráfica de Arrhenius para todas las constantes cinéticas.


Figura 3.21. Gráfica de Arrhenius para los diferentes parámetros cinéticos.

(○) *k*₁; (●) *k*₂; (□) *k*₃; (■) *k*₄; (Δ) *k*₅; (▲) *k*₆; (◆) *k*₈.

El coeficiente de correlación para todos los casos fue virtualmente la unidad. Los valores de las energías de activación para algunas reacciones se presentan también en la **Tabla 3.4** y se encuentran dentro del intervalo que se reportan en la literatura (Botchwey, 2004; Ancheyta y col., 2005).

c) Predicciones con el modelo cinético

Una comparación entre la composición de productos experimental y la determinada por la solución de las **Ecuaciones 3.4–3.9** con los valores de k_i dados en la **Tabla 3.4** se muestra en la **Figura 3.22**. Se observa una buena correspondencia entre ambos valores con un error absoluto promedio menor al 5%, lo cual indica que el modelo cinético propuesto es adecuado para la hidrodesintegración moderada de crudos pesados.

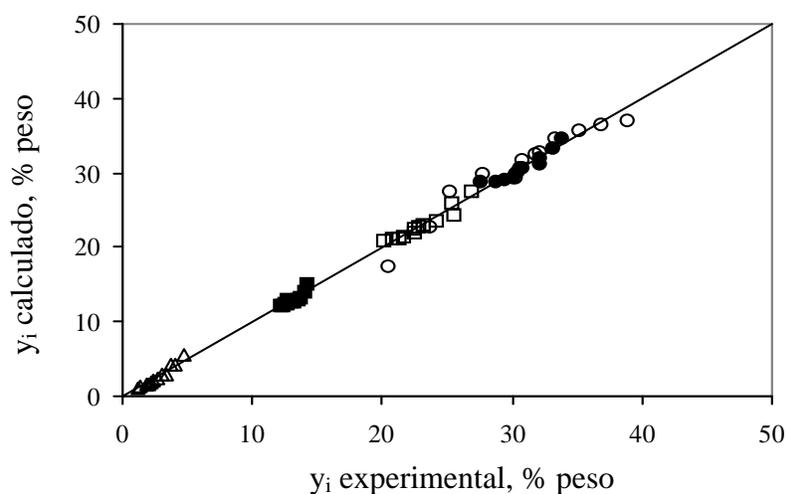


Figura 3.22. Comparación entre composición de productos experimental y calculada.

(○) residuo, (●) gasóleos de vacío, (□) destilados intermedios, (■) nafta, (Δ) gases

A partir de los resultados presentados en esta investigación, se debe destacar que la hidrodesintegración se puede llevar a cabo a condiciones de operación moderadas para evitar la formación de sedimentos manteniendo la conversión por abajo del 50%. A estas condiciones, la reacción de hidrodesintegración no es bastante profunda para incrementar el rendimiento de productos ligeros (nafta y gases) y solamente se afecta la producción de destilados intermedios y gasóleos de vacío. La decisión de operación o diseño de las

unidades comerciales de hidrodeshidratación a las condiciones de reacción propuestas depende de futuros estudios técnicos y económicos detallados.

3.2.3 Modelo cinético de hidrodeshidratación de crudo pesado

a) Información experimental.

En la **Figura 3.23** se presenta el efecto de la temperatura y el LHSV en la reducción de Níquel, en donde se observa claramente que cuando el LHSV se reduce y consecuentemente la severidad de reacción incrementa, el contenido de metales (Níquel) es menor a 10 ppm a una temperatura de 420 °C. Los datos de reducción de Vanadio se muestran en el **Anexo B.5**.

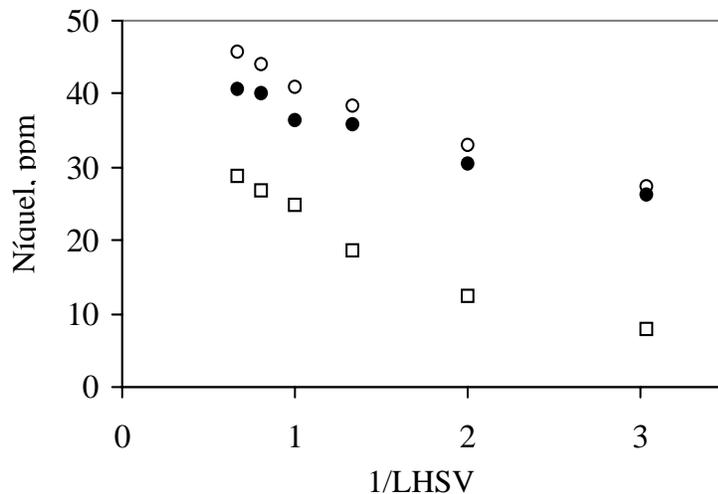


Figura 3.23. Efecto del LHSV y de la temperatura en el contenido de metales (Níquel) en el producto a una presión de 70 Kg/cm² y relación H₂/hidrocarburo de 5000 ft³/bbl.

(○) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C.

b) Estimación de parámetros cinéticos.

Los metales que generalmente se encuentran en el petróleo crudo son Níquel (Ni) y Vanadio (V). Se concentran principalmente en las fracciones pesadas. El modelo cinético que describe la reducción de metales en cargas pesadas se puede representar por un simple

modelo de ley de potencias, como función del contenido de metales en el producto y constantes cinéticas (k_i). Las velocidades de reacción para Níquel y Vanadio del modelo cinético propuesto son:

$$\text{Níquel: } r_{Ni} = k_{Ni} (C_{Ni})^n \quad (3.10)$$

$$\text{Vanadio: } r_V = k_V (C_V)^n \quad (3.11)$$

La reducción de Níquel y Vanadio se puede describir con un simple modelo ley de potencias y los valores de las constantes de velocidad se pueden calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$k_i = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{C_P^{n-1}} - \frac{1}{C_f^{n-1}} \right] LHSV \quad (3.12)$$

El valor del orden de reacción n , depende del intervalo de ebullición del crudo como también de los tipos de componentes presentes en el crudo. El orden de la reacción (n) y la constante cinética (k_i) se obtuvieron minimizando la función objetivo basada en la suma de los errores al cuadrado (SCE) entre el contenido de metales en el producto experimental (C_M^e) y calculado (C_M^c) con la **Ecuación 3.12**.

$$SCE = \sum_{i=1}^m (C_{Mi}^e - C_{Mi}^c)^2 \quad (3.13)$$

Donde m es el número de experimentos realizados a diferentes temperaturas, LHSV y presiones. Para la HDM del Níquel en la **Figura 3.24** se muestra una representación gráfica de la **Ecuación 3.12**, con un orden de reacción de 1.5 que minimiza la función.

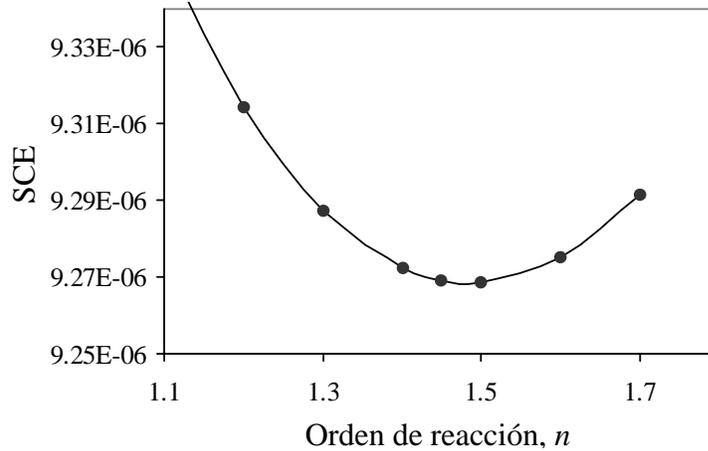


Figura 3.24. Representación gráfica para obtener el orden reacción para la reducción de Ni, $n = 1.5$.

En la **Figura 3.25** se presenta los valores de la constante cinética calculadas con la **Ecuación 3.12** a diferentes temperaturas, con un orden de reacción previamente estimado para los metales (Níquel) de 1.5. El coeficiente de correlación para todos los casos fue virtualmente la unidad.

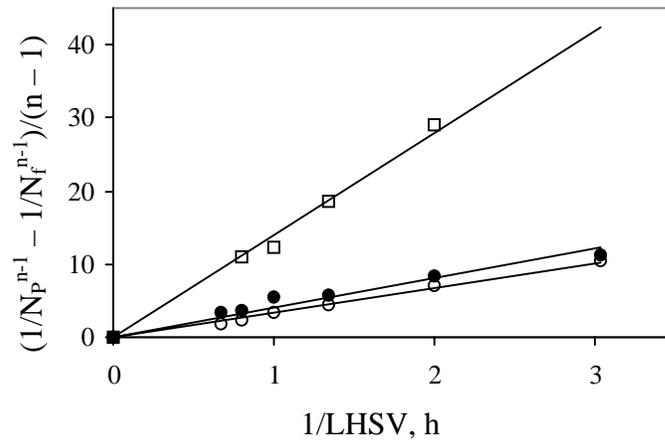


Figura 3.25. Representación gráfica para obtener la constante cinética k_i .
O) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C.

Usando la información experimental sobre propiedades de la carga y de los productos hidrotratados (Ni y V), se estimaron los parámetros cinéticos involucrados en las **Ecuaciones 3.9 y 3.10**, cuyos valores se muestran en la **Tabla 3.5** en términos de la

expresión de Arrhenius dada por la **Ecuación 2.34**. La **Figura 3.26** muestra la gráfica de Arrhenius para la constante cinética.

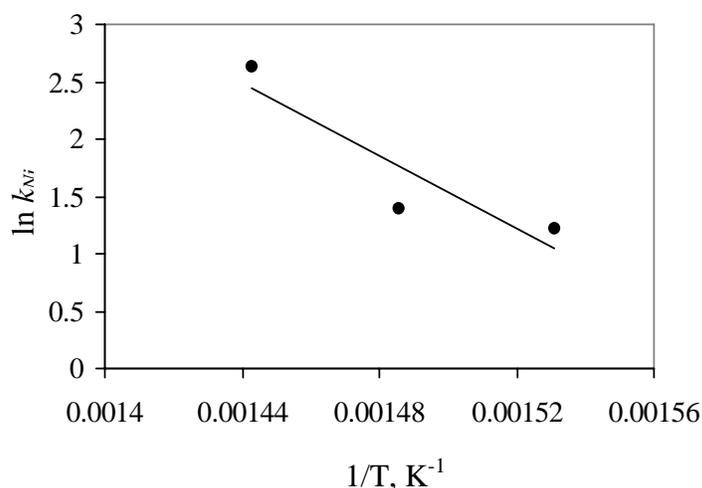


Figura 3.26. Estimación de parámetros cinéticos para la HDM con la función de Arrhenius.

Los valores de las energías de activación para la reacción de reducción de Níquel y Vanadio se presentan también en la **Tabla 3.5**, las cuales se encuentran dentro del intervalo que se reportan en la literatura. Para la hidrodemetalización de Vanadio el orden de reacción que minimiza la función (dada por la **Ecuación 3.12**) fue de 2.2, como se presenta en el **Anexo B.5**.

Tabla 3.5. Parámetros cinéticos del modelo de ley de potencia para la reducción de Níquel y Vanadio.

Constante cinética	Temperatura			Energía de activación E_A (Kcal/mol)
	380 °C	400 °C	420 °C	
	Níquel			
k_{Ni}	3.402	4.046	13.987	31.54
	Vanadio			
k_V	155.66	194.90	613.23	30.62

En el **Anexo B.5** se muestra la estimación de los parámetros cinéticos para la reducción de Vanadio, siguiendo el mismo procedimiento que el que se usó para Níquel.

c) Predicciones con el modelo cinético

Una comparación entre la concentración de níquel en el producto experimental y la determinada por la solución de las **Ecuaciones 3.9–3.10** con el valor de k_{Ni} dado en la **Tabla 3.5** se muestra en la **Figura 3.27**. Se observa una buena correspondencia entre ambos valores con un error absoluto promedio menor al 4% a una presión de 70 Kg/cm² en el intervalo de temperatura entre 380-420 °C, lo cual indica que el modelo cinético propuesto predice adecuadamente la reducción de níquel en crudos pesados.

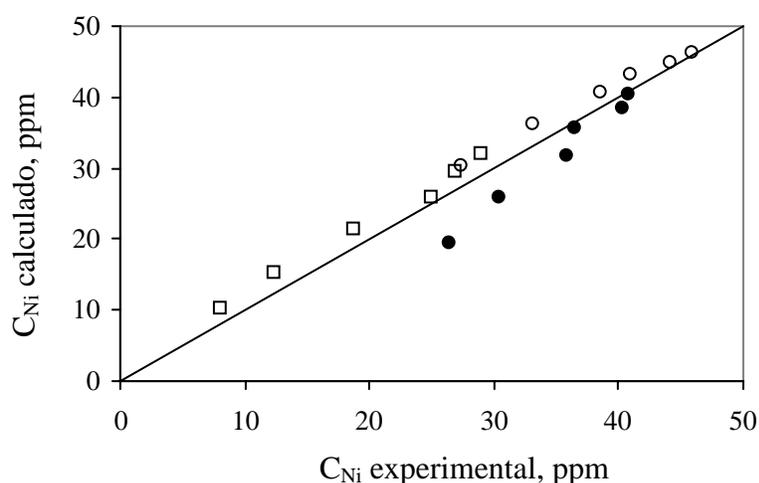


Figura 3.27. Comparación entre la cantidad de níquel experimental y calculada.

(○) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C

3.3 Conclusiones

En las pruebas experimentales para la isothermicidad de la unidad piloto se estudió la temperatura en un intervalo de 360-420 °C. La máxima desviación del valor de la temperatura deseada fue de aproximadamente 4-5 °C. Por lo tanto se concluyó que la operación de la unidad piloto se lleva a cabo isotérmicamente. Para las pruebas experimentales del efecto del flujo de carga, cantidad de catalizador y tamaño de partícula se encontró que las resistencias a las transferencias de masa externa e interna son despreciables, en el intervalo de estudio de espacio velocidad de 0.33 y 1 hr⁻¹ y temperaturas entre 360 y 420°C.

Ya que la hidrodesulfuración (HDS) se inhibe fuertemente por el ácido sulfhídrico (H_2S), la velocidad de reacción se expresó con un modelo de tipo Langmuir-Hinshelwood en términos de concentraciones en la superficie del catalizador.

La función objetivo basada en la suma de los errores al cuadrado entre el contenido de azufre calculado y el experimental, se resolvió usando el criterio de mínimos cuadrados con un procedimiento de regresión no lineal basado en el algoritmo de Marquardt. La constante de equilibrio de adsorción del ácido sulfhídrico en la superficie del catalizador, $K_{\text{H}_2\text{S}} = 67,000 \text{ cm}^3/\text{mol}$, es un valor cercano al reportado en la literatura. El valor de la energía de activación fue de 15 Kcal/mol, mientras que la entalpia de adsorción fue de 5.5 Kcal/mol. Los órdenes de reacción estimados fueron para el azufre de 2 y para el H_2 fue de 0.55. El valor para el orden de reacción del hidrógeno es similar a la disociación de H_2 en los sitios catalíticos donde su valor teórico estimado es 0.5. Los resultados de la predicción con el modelo cinético muestran una buena concordancia con los experimentos realizados.

Para la hidrodesintegración (HDC) moderada de crudos pesados, se desarrollo un modelo de cinco "Lumps" con velocidades de reacción de primer orden, el cual incluye diez parámetros cinéticos. Los valores de las energías de activación se encuentran dentro del intervalo reportado en la literatura. El modelo propuesto es capaz de predecir la producción de residuo, gasóleos de vacío, destilados intermedios, nafta y gases con un error promedio absoluto menor que el 5 %.

Para la hidrodesmetalización (HDM), ésta se puede representar por un simple modelo de ley de potencias. Los valores de las energías de activación para Níquel y Vanadio son cercanos a 30 Kcal/mol. Los resultados de la predicción con el modelo cinético muestran una buena concordancia con los experimentos realizados con un error promedio absoluto menor que el 4 % y 6 %, para Níquel y Vanadio respectivamente.

CAPÍTULO 4

Simulación de la planta piloto de hidrotratamiento.

Para evaluar el efecto de las condiciones de reacción sobre el hidrotratamiento de crudos pesados en un reactor industrial de manera rápida y confiable se requiere el uso de un modelo matemático adecuado del sistema de reacción que permita predecir el comportamiento tanto de una unidad industrial como de una planta piloto (Gail y Wei, 1991).

Los modelos matemáticos pseudo homogéneos no pueden evaluar el efecto de inhibición del ácido sulfhídrico en la conversión, debido a que no contemplan los cambios de concentración de las especies químicas presentes en la fase gas y tampoco la transferencia de masa entre las fases gas-líquido y líquido-sólido. Por lo que un modelo matemático del reactor que simule el desempeño de una unidad industrial de HDT requiere de la aplicación de un modelo de reactor heterogéneo de tres fases.

En el capítulo 2 se presentó el modelo matemático propuesto que describe adecuadamente la operación de un reactor heterogéneo de lecho fijo (trickle-bed) para el HDT de un crudo pesado, basado en el trabajo de Kortsen y Hoffmann (1996), en este modelo matemático se han incorporado modelos cinéticos (Ver capítulo 3) que se ajustan a datos experimentales para la HDS, HDM e HDC de un crudo pesado, obtenidos en una unidad piloto que opera isotérmicamente.

En este capítulo se presentan los resultados de la predicción del modelo matemático propuesto junto con los modelos cinéticos, con el fin de determinar los contenidos de azufre y de metales (Ni y V) a través del lecho catalítico, considerando el efecto de inhibición del H₂S en la reacción de HDS. También se muestran los resultados de la predicción de la composición del producto hidrotratado, ya que la carga sufre un decremento en su punto de ebullición durante las reacciones de HDT debido a la hidrodésintegración.

4.1 Estructura general del modelo

El modelo matemático propuesto está estructurado por un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que describen el balance de masa y energía en las fases gas y

líquido como se presenta en la **Tabla 4.1**. Mientras que el balance de masa de cada compuesto en la superficie del catalizador se describe por un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales. El detalle de todas las ecuaciones se presenta en el capítulo 2.

Tabla 4.1. Ecuaciones del modelo matemático propuesto (ver **Capítulo 2**).

	Ecuación
Balance de masa para compuestos volátiles en la fase gas:	$\frac{u_G}{RT} \frac{dp_i^G}{dz} + k_i^L a_L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - c_i^L \right) = 0$ <p style="text-align: center;">en $z = 0$ $p_i^G = p_{i0}^G$</p>
Balance de masa para compuestos volátiles en la fase líquida:	$u_L \frac{dc_i^L}{dz} - k_i^L a_L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - c_i^L \right) + k_i^S a_S (c_i^L - c_i^S) = 0$ <p style="text-align: center;">en $z = 0$ $c_i^L = c_{i0}^L$</p>
Balance de masa para compuestos orgánicos en la fase líquida:	$u_L \frac{dc_i^L}{dz} + k_i^S a_S (c_i^L - c_i^S) = 0$ <p style="text-align: center;">en $z = 0$ $c_i^L = c_{i0}^L$</p>
Balance de masa en la superficie catalítica:	$k_i^S a_S (c_i^L - c_i^S) = -\rho_b r_j$
Balance de energía:	$\frac{dT}{dz} = \sum [(-\Delta H_{rxn})(r_i)] \left(\frac{\varepsilon_L}{u_G \rho_G c_p \varepsilon_G + u_L \rho_L c_{pL} \varepsilon_L} \right)$

Para resolver el sistema de ecuaciones algebraico–diferencial no lineal se estructuró un programa de cómputo en Visual Fortran para predecir el comportamiento del reactor de tres fases para el HDT de crudo pesado como se muestra en la **Figura 4.1**. El programa está compuesto por varias subrutinas.

4.1.1 Descripción del programa de cómputo.

El algoritmo inicia llamando a la subrutina **READ** donde se leen el contenido de todos los compuestos, condiciones de operación, velocidades superficiales del gas y líquido, dimensiones del reactor y propiedades de la carga, y regresa al programa principal.

Una vez que se alimentaron los datos iniciales en **READ** el programa llama a la subrutina **INITIAL CONDITIONS**, donde se encuentran todas las correlaciones dadas en la **Tabla 4.2**, que calculan las propiedades a las condiciones de operación, después el programa regresa al principal e inicia el ciclo de integración.

El método de Runge-Kutta de cuarto orden se usó para integrar el sistema de ecuaciones diferenciales presentado en la **Tabla 4.1**. Este método numérico llama a la subrutina **FCN** que contiene el balance de masa de cada compuesto.

Dentro de la subrutina **FCN** se calculan nuevamente todos los parámetros dados en la **Tabla 4.2** y las constantes cinéticas para cada reacción, estos parámetros son importantes para obtener las concentraciones de los compuestos en la superficie del catalizador.

Para resolver el balance de masa en la superficie del sólido la subrutina **FCN** llama a la subrutina **NLEQ** que contiene el método numérico de Newton para resolver el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales, que se encuentran dentro de la subrutina **ALG**. Si el balance de masa se cumple el programa regresa a la subrutina **FCN** para dar el valor de la concentración de cada compuesto en la superficie catalítica.

El balance de energía se encuentra en la subrutina **FCN**, la cual llama a la subrutina **ENERGY** donde calcula todas las propiedades termodinámicas (ver Capítulo 2) basado en las correlaciones dadas por Lee-Kesler (1976). Estas propiedades termodinámicas se usan para resolver la ecuación de estado cubica con la ayuda de la subrutina **NEWTN** que contiene el método numérico de Newton para encontrar las raíces de la ecuación de Lee-Kesler que esta en la función **CUBIC**, si la ecuación cubica de estado cumple para el volumen reducido el programa regresa a la subrutina **ENERGY** para calcular la entalpia de cada componente con el método API, y así, poder calcular el calor de reacción para la hidrodeseintegración catalítica. Entonces el programa regresa a la subrutina **FCN** para resolver los balances de materia y energía, cabe señalar que cuando el reactor opera en modo isotérmico la subrutina **FCN** no llama a la subrutina **ENERGY** y solo resuelve los balances de masa.

Una vez que se resuelve el sistema de ecuaciones algebraico – diferencial en un incremento pequeño de la longitud del reactor el programa imprime en pantalla los resultados y los envía a un archivo donde se guarda la información, y así, sucesivamente hasta alcanzar la longitud del lecho catalítico L_b .

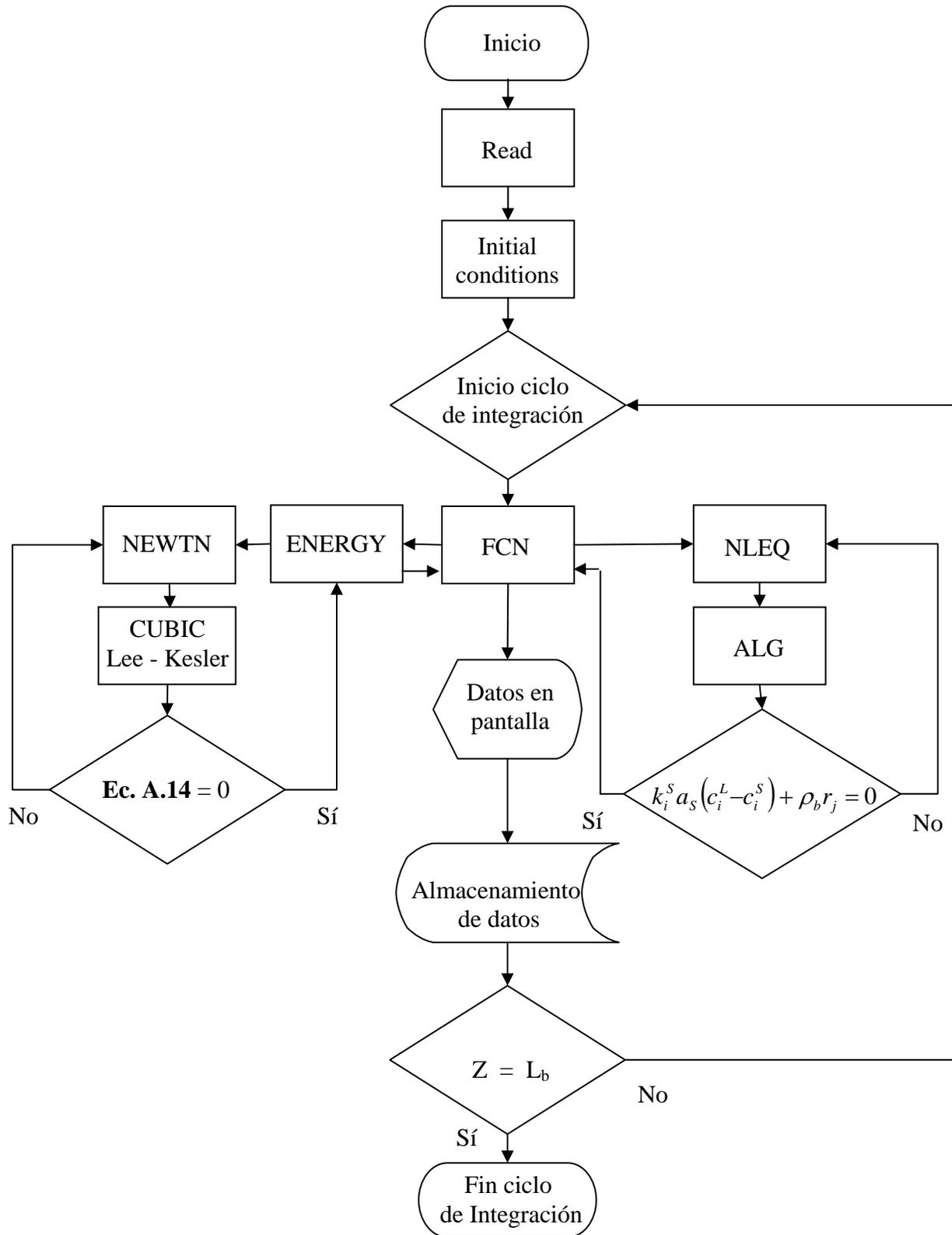


Figura 4.1. Diagrama de flujo del programa de computo para el reactor trickle-bed.

Tabla 4.2. Correlaciones usadas en el modelo matemático propuesto (ver **Capítulo 2**).

Parámetro	Correlación
Densidad del crudo	$\rho_L(P, T) = \rho_0 + \Delta\rho_P - \Delta\rho_T$ $\Delta\rho_P = \left[0.167 + 16.181 * 10^{-0.0425\rho_0}\right] \left[\frac{P}{1000}\right] - 0.01 \left[0.299 + 263 * 10^{-0.0603\rho_0}\right] \left[\frac{P}{1000}\right]^2$ $\Delta\rho_T = \left[0.0133 + 152.4(\rho_0 + \Delta\rho_P)^{-2.45}\right] (T - 520) - \left[8.1 * 10^{-6} - 0.0622 * 10^{-0.764(\rho_0 + \Delta\rho_P)}\right] (T - 520)^2$
Coefficiente de Henry	$H_i = \frac{v_N}{\lambda_i \rho_L} \quad i = \text{Hidrógeno y H}_2\text{S}$
Solubilidad de H ₂	$\lambda_{H_2} = -0.559729 - 0.42947 * 10^{-3}T + 3.07539 * 10^{-5} \frac{T}{\rho_{20}} + 1.94593 * 10^{-6}T^2 + 0.835783 \frac{1}{\rho_{20}^2}$
Solubilidad de H ₂ S	$\lambda_{H_2S} = \exp(3.3670 - 0.00847 T)$
Coefficiente de transferencia de masa gas - líquido	$\frac{k_i^L a_L}{D_i^L} = \alpha_1 \left(\frac{G_L}{\mu_L}\right)^{\alpha_2} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L}\right)^{1/2}$
Viscosidad dinámica del líquido	$\mu_L = 3.141 * 10^{10} (T - 460)^{-3.444} [\log_{10}(API)]^a, \text{ donde } a = 10.313[\log_{10}(T - 460)] - 36.447$
Difusividad	$D_i^L = 8.93 * 10^{-8} \frac{v_L^{0.267} T}{v_i^{0.433} \mu_L}$
Volumen molar	$v_i = 0.285 v_C^{1.048}$
	$v_c^m = 7.5214 * 10^{-3} T_{MeABP}^{0.2896} s g_{15.6}^{-0.7666}$
	Volumen crítico para los compuestos en el líquido
Coefficiente de transferencia de masa líquida - superficie de catalizador	$\frac{k_i^S}{D_i^L a_S} = 1.8 \left(\frac{G_L}{a_S \mu_L}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L}\right)^{1/3}$

4.2 Predicciones con el modelo matemático

4.2.1 Reducción de azufre

En la **Figura 4.2** se muestra el perfil de concentración de azufre C^L_S en el líquido a través del lecho catalítico a una temperatura de 380°C , un espacio velocidad de 0.75 h^{-1} , manteniendo constante la presión y la relación $\text{H}_2/\text{Hidrocarburo}$ en 85 Kg/cm^2 y $5000\text{ ft}^3/\text{bbl}$ respectivamente. Al final del lecho catalítico la predicción coincide con el valor experimental reportada en planta piloto. La concentración del ácido sulfhídrico en el líquido $C^L_{\text{H}_2\text{S}}$ también coincide con el valor experimental a las mismas condiciones.

Cabe señalar que el modelo cinético que se obtuvo en el presente trabajo del tipo Langmuir-Hinshelwood, se añadió al modelo matemático propuesto para obtener los perfiles de concentración de azufre, hidrógeno y H_2S .

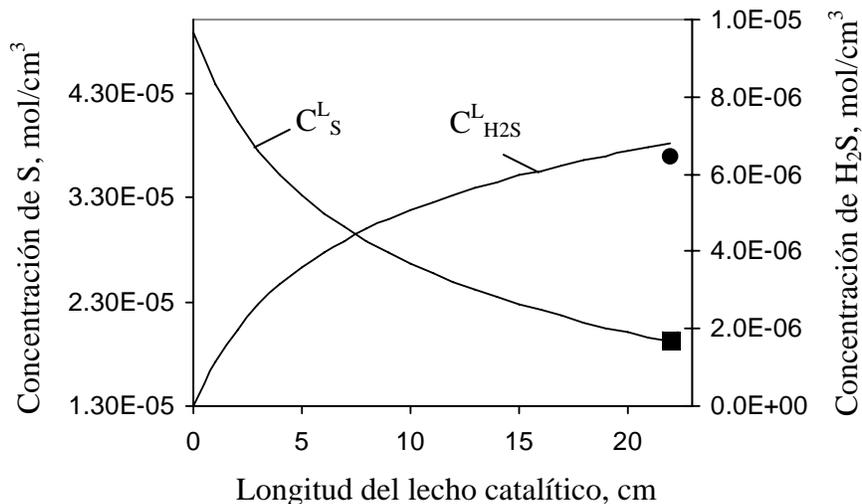


Figura 4.2. Perfil de concentraciones de azufre y H_2S a través del lecho catalítico.

Datos experimentales (●) H_2S y (■) Azufre

En la **Figura 4.3** se muestra una comparación entre concentraciones experimental y calculada de azufre y H_2S como función de la temperatura de reacción. Se observa que el modelo predice adecuadamente los datos experimentales obtenidos en el reactor piloto isotérmico.

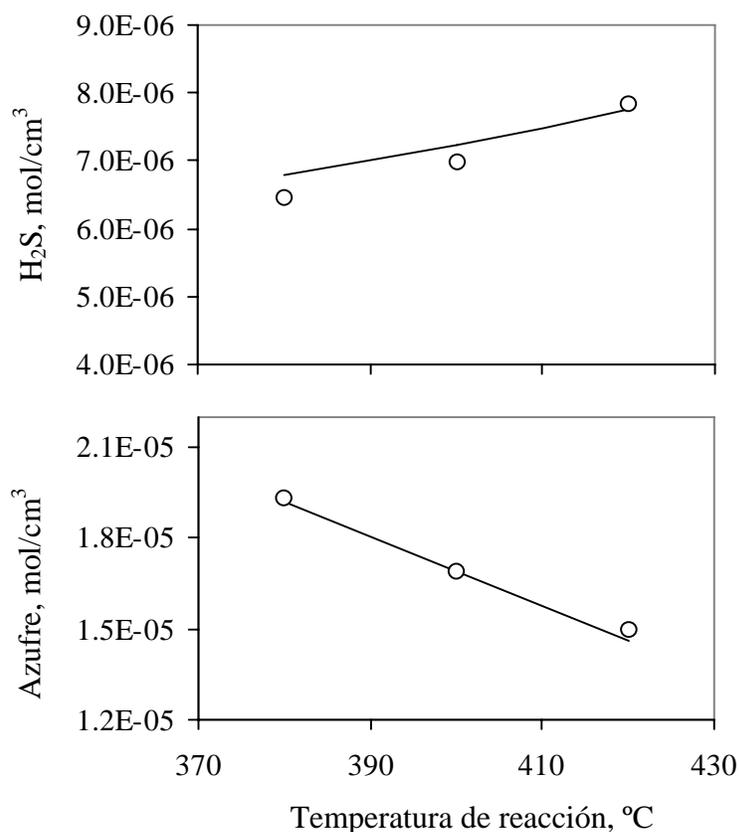


Figura 4.3. Comparación entre contenido de contaminantes experimental (○) y calculado (—) en el producto.

Los perfiles de concentración molar simulados en el reactor, basado en parámetros dados en el capítulo anterior, se muestran en la **Figura 4.4**. El hidrógeno y el H₂S manifiestan las mayores diferencias en gradientes de concentración en las fases sólida y líquida. El balance entre la velocidad de reacción y transferencia de masa determinan la forma global de los perfiles de hidrógeno y de H₂S. La concentración de H₂S crece rápidamente y la concentración de H₂ decrece, lo cual se debe a la alta velocidad de reacción del lecho catalítico en la parte inicial del reactor.

Se sabe que la reacción de HDS se inhibe por el H₂S; por lo tanto, el efecto de inhibición del H₂S provoca que la reacción sea más lenta al punto que la transferencia de masa sea mayor que ésta.

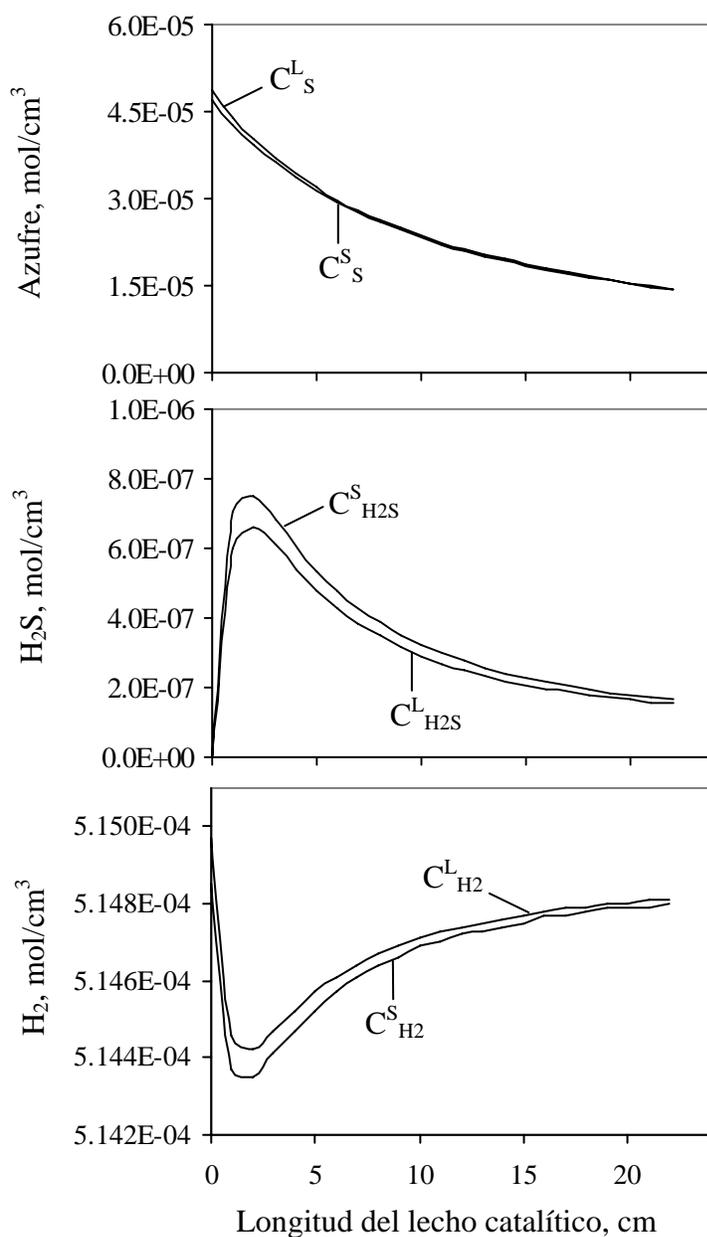


Figura 4.4. Concentración de H₂, H₂S y S a través del reactor en las fases líquida y sólido.

4.2.2 Hidrodesintegración

Anteriormente se presentó el modelo cinético propuesto para la hidrodesintegración de crudo pesado, el cual incluye cinco pseudocomponentes: residuo (535+), gasóleos de vacío (343-538°C), destilados intermedios (204-343°C), Nafta (IBP-204°C), y gases (C₅-),

con los parámetros cinéticos de este modelo se realizaron simulaciones que usan únicamente los balances de masa dados en la **Tabla 4.1** junto con las correlaciones presentada en la **Tabla 4.2**, tomando en cuenta que el reactor piloto opera en modo isotérmico.

La **Figura 4.5** muestra una comparación entre concentraciones experimental y calculada de los pseudocomponentes como función de la temperatura de reacción. Se observa una buena correspondencia entre ambos valores con un error absoluto promedio menor al 5%.

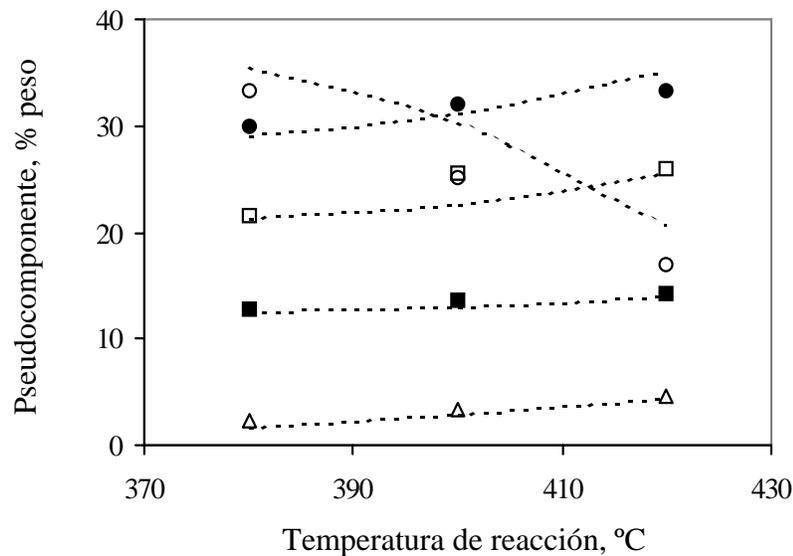


Figura 4.5. Comparación entre composición de producto experimental (○) y calculada (--). (○) residuo, (●) gasóleos de vacío, (□) destilados intermedios, (■) nafta, (Δ) gases

En la **Figura 4.6** se muestran los perfiles de concentración molar simulados de cada compuesto, basado en parámetros cinéticos obtenidos en este trabajo para la hidrodesintegración catalítica. Se observa que los perfiles de concentración principalmente de destilados intermedios, gasóleos de vacío y de residuo en las fases líquida y sólido presentan los mayores cambios a las condiciones de operación más severas: temperatura de 420 °C, LHSV de 0.33 h⁻¹, manteniendo constante la presión y la relación H₂/hidrocarburo en 70 Kg/cm² y 5000 ft³/bbl respectivamente.

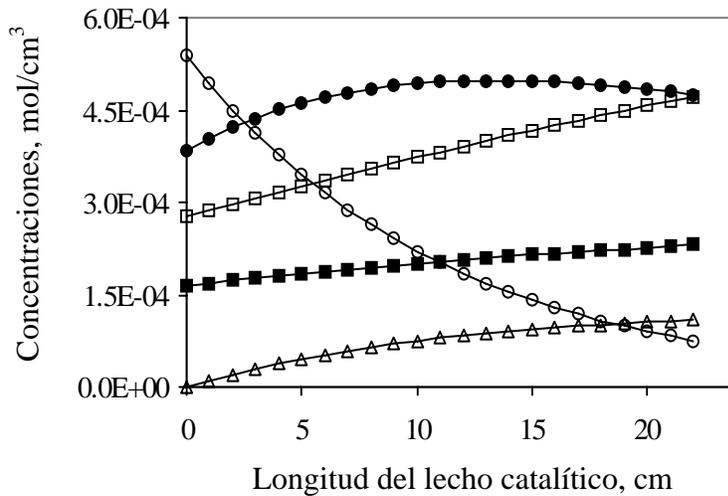


Figura 4.6. Perfiles de concentraciones de cada Pseudocomponente a través del reactor.

(○) residuo, (●) gasóleos de vacío, (□) destilados intermedios, (■) nafta, (Δ) gases

A estas condiciones, la reacción de hidrodesintegración no es bastante profunda para incrementar el rendimiento de productos ligeros (nafta y gases) y solamente se afecta la producción de destilados intermedios y gasóleos de vacío como se observa en la Figura.

En la **Figura 4.6** se aprecia que el cambio de concentración de nafta es insignificante a las condiciones de este trabajo ya que los valores encontrados para k_{10} son cero. Como se había comentado en el capítulo anterior esto implica que la formación de nafta viene a partir de la hidrodesintegración de la fracción residuo, pero a velocidad muy pequeña.

La transferencia de masa en las diferentes fases es muy importante en el modelado de reacciones de HDT, ya que las reacciones se llevan a cabo solamente en la superficie del catalizador cubierta con líquido. Los perfiles de concentración molar simulados para gases, gasóleo de vacío y residuo tanto en la fase líquida y como en el sólido se muestran en la **Figura 4.7**. Se observa que los perfiles de concentración en ambas fases son muy parecidos en todo el lecho catalítico. Con esto se puede validar el modelo matemático y cinético propuesto debido a que tiene una buena predicción comparada con los datos experimentales obtenidos de la planta piloto al final del lecho catalítico.

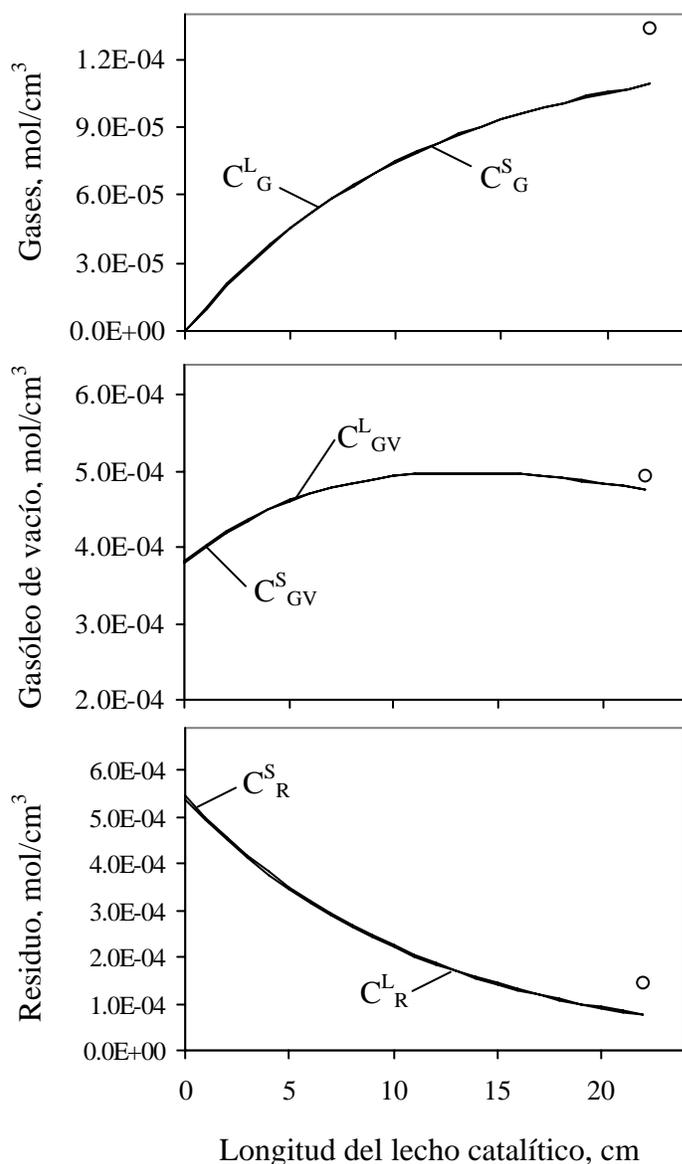


Figura 4.7. Concentraciones de gases, gasóleo de vacío y residuo a través del reactor en la fase líquida y sólida (○) experimental y (—) calculado, a 420 °C y LHSV = 0.33 h⁻¹.

La predicción del efecto del espacio-velocidad en el incremento de temperatura (Delta T) debido solamente a la reacción de hidrogenación catalítica se muestra en la **Figura 4.8**, se observa que a las condiciones menos severas el incremento en la temperatura a la salida del lecho catalítico es menor a 3 °C, mientras que a condiciones más severas el delta de temperatura es mayor a los 15 °C.

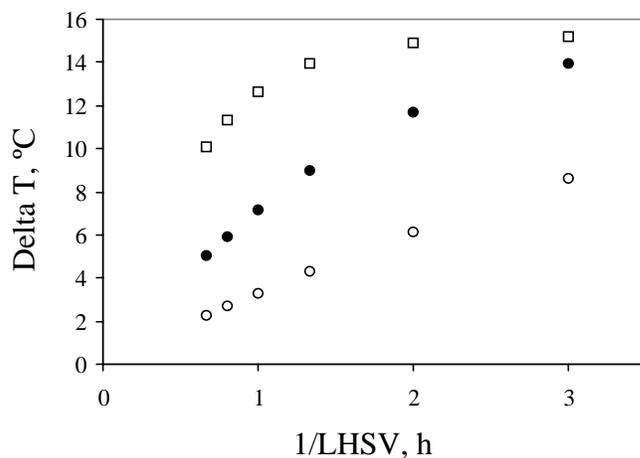


Figura 4.8. Efecto del LHSV en las predicciones de la delta de temperatura con el modelo matemático propuesto a diferentes condiciones de operación.

(○) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C.

4.2.3 Hidrodesmetalización

La **Figura 4.9** muestra una comparación entre concentraciones experimental y calculada de Níquel como función de la temperatura de reacción. Se observa que el modelo predice apropiadamente los datos experimentales obtenidos en un reactor piloto. (circulo abierto, “○”)

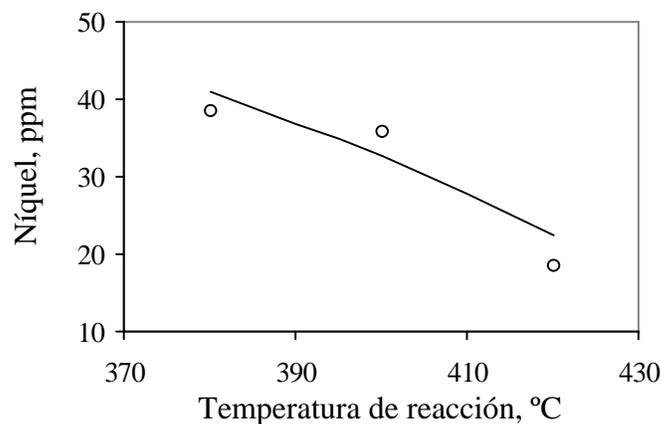


Figura 4.9. Comparación entre contenido de Níquel experimental (○) y calculado (—) en el producto.

En la **Figura 4.10** se muestran los resultados de la predicción del modelo matemático propuesto para la reducción de Vanadio los cuales también concuerdan con los valores experimentales.

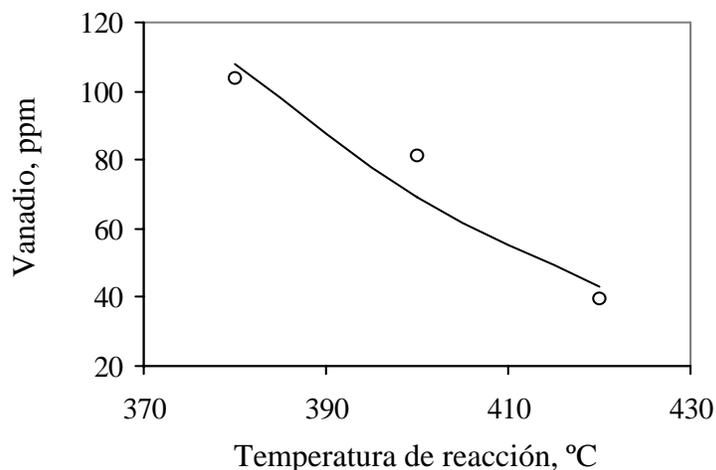


Figura 4.10. Comparación entre contenido de Vanadio experimental (○) y calculado (—) en el producto.

El efecto del espacio-velocidad en la predicción de la reducción de Vanadio con el modelo matemático propuesto se muestra en la **Figura 4.11** manteniendo constante la temperatura y la presión en 380 °C y 70 Kg/cm² respectivamente. La predicción del modelo coincide adecuadamente con los resultados experimentales.

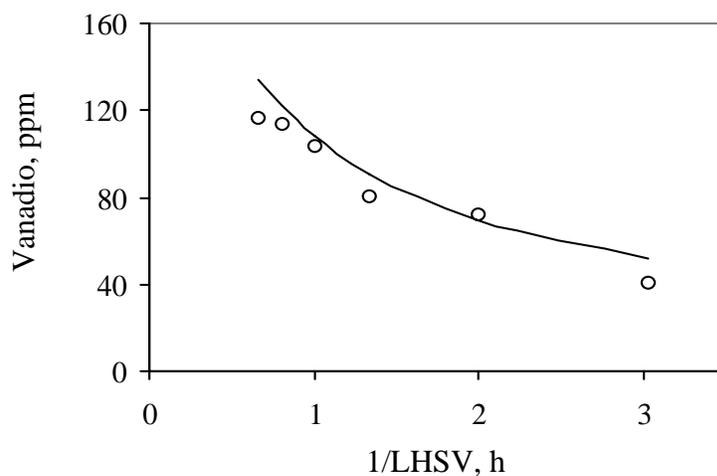


Figura 4.11. Predicción del modelo en la reducción de Vanadio a diferentes LHSV.

Los perfiles de concentración molar simulados en el reactor, basado en parámetros cinéticos obtenidos en el capítulo 3 para la reacción de HDM, se muestran en las **Figura 4.12**. Se observa que los perfiles de concentración de Níquel y Vanadio en las fases líquida y sólido son casi iguales a través del lecho catalítico.

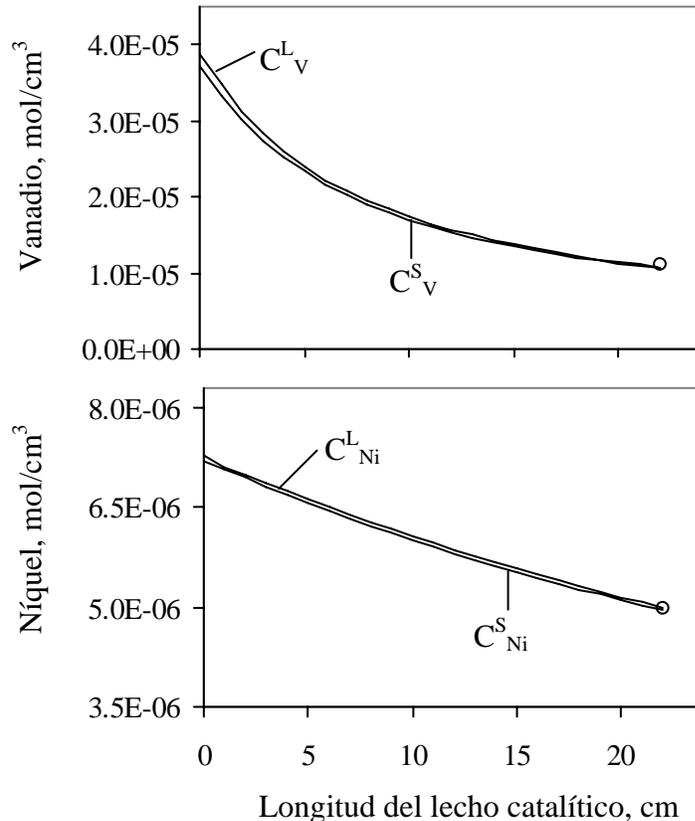


Figura 4.12. Concentraciones de níquel y vanadio a través del reactor en la fase líquida y sólida (○) experimental y (—) calculado.

4.3 Conclusiones

Se usaron datos experimentales obtenidos en un reactor piloto isotérmico (ver capítulo 3), usando catalizador comercial y alimentación bajo condiciones de operación típicas, para validar el desempeño del modelo matemático propuesto.

Se observó que el modelo matemático propuesto desarrollado en el capítulo 2 predice bastante bien el contenido de contaminantes con los datos experimentales obtenidos para las diferentes reacciones de HDT.

CAPÍTULO 5

Integración térmica del proceso de HDT de crudo pesado

El hidrotratamiento de crudos pesados no se efectúa en la actualidad a escala industrial, los únicos desarrollos se encuentran todavía a escala experimental. Cuando se realice el escalamiento de este proceso para su comercialización, será necesario considerar entre otras cosas, los aspectos de integración energética para que sea atractivo desde el punto de vista económico.

Uno de los principales problemas en el proceso de HDT de crudos pesados, es la regulación de temperatura en los reactores, debido a la naturaleza exotérmica de las reacciones químicas que se presentan, que puede ser la causa de grandes consumos de energía durante la operación del proceso. Si el calor proveniente del reactor se emplea para intercambiar con el precalentamiento de la carga, podría obtenerse una mejor administración energética.

Por otro lado, los experimentos se efectúan en su mayor parte en microreactores y a escala planta piloto. Estos sistemas comúnmente operan a las mismas condiciones reportadas en las unidades comerciales, pero manteniendo la temperatura de reacción constante. Sin embargo, los reactores comerciales de HDT no operan isotérmicamente, por lo que la información experimental generada con los reactores pequeños no representa exactamente la operación comercial. Un camino para predecir este comportamiento comercial a partir de los resultados de los sistemas pequeños es empleando el modelado del reactor desarrollado en el capítulo 2.

En este capítulo se realiza la incorporación de la integración térmica de un sistema reacción-precalentamiento de carga, con el fin de encontrar mejoras en el proceso. Para las redes de integración energética, el grado de detalle varía de manera importante, por lo que puede requerirse de técnicas como el análisis Pinch, para la optimización de la energía acoplada a las etapas de análisis de los sistemas a estudiar.

La tecnología o análisis pinch se ha utilizado principalmente en estructuras de intercambiadores de calor. Esta metodología se basa en principios fundamentales de calor y

potencia termodinámica, para el diseño y la optimización de redes de intercambio de calor (Linnhoff y Flower, 1978). El análisis pinch se ha extendido a diversos sistemas, tales como destilación, bombas de calor, turbinas de cogeneración, hornos, etc., y a diversos objetivos no energéticos como costos de capitales, operabilidad, y emisiones. En general se realiza una integración de energía del proceso de HDT de crudo pesado.

5.1 Validación del modelo matemático en el caso de estudio.

5.1.1 Resultados de planta piloto de HDT de crudo pesado

Para el HDT de crudo pesado se usó un esquema de proceso en dos etapas de reacción que involucra primero la hidrodesmetalización (HDM) con un catalizador Co-Mo y después la hidrodesulfuración (HDS) bajo la presencia de un catalizador Ni-Mo, como se muestra en la **Figura 5.1**. Ambas etapas de reacción tienen las siguientes condiciones de operación: presión de 70 Kg/cm², temperatura de entrada de 400 °C, capacidad de la planta de 50,000 BPD, y la relación H₂/crudo de 5,000 ft³/bbl.

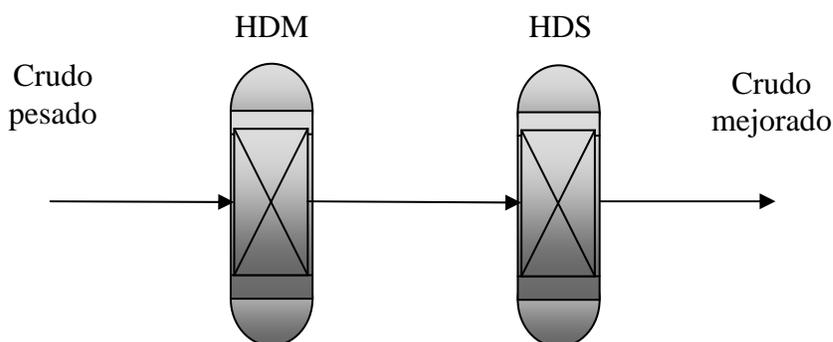


Figura 5.1 Esquema de reacción para el HDT de crudo pesado

Las pruebas experimentales para el HDT de crudo pesado se realizaron en planta piloto (ver sección 3.1.2) y los resultados del producto hidrotratado se muestran en la **Tabla 5.1**.

Tabla 5.1. Propiedades del crudo hidrotratado en las etapas de reacción.

	Crudo Maya	HDM	HDS
Peso específico 20/4 °C	0.9232	0.9000	0.8836
Gravedad API	21.31	25.22	28.64
Azufre total, % peso	3.57	1.77	0.787
Ni, ppm	53.4	41	29.3
V, ppm	298.1	188	98.9
Asfaltenos, % peso	11.32	8.26	5.26

5.1.2 Validación del modelo.

El modelo matemático propuesto en el capítulo 2 se validó con los datos reportados en la **Tabla 5.1** en ambas etapas de reacción con operación isotérmica.

En la **Tabla 5.2** se muestra la comparación de la predicción del modelo matemático con los resultados obtenidos en cada etapa de reacción, el mayor error porcentual se presenta en la predicción del contenido de vanadio en la etapa de reacción HDS con un valor menor al 3 %, mientras que para el azufre el error absoluto fue menor al 1.0 %

Tabla 5.2. Validación del modelo matemático en las etapas de reacción.

	Reactor HDM		Reactor HDS	
	Experimental	Predicción	Experimental	Predicción
Azufre, % peso	1.77	1.773	0.787	0.784
Ni, ppm	41	40.88	29.3	28.98
V, ppm	188	187.35	98.9	96.8
Asfáltenos, % peso	8.26	8.29	5.26	5.299

5.1.3 Simulación de reactores de HDT con operación adiabática.

Una vez que el modelo predice satisfactoriamente los resultados experimentales en ambas etapas de reacción con operación isotérmica, se realiza la simulación de las dos etapas de reacción con operación adiabática.

El perfil de temperatura para el reactor de hidrodeshidrogenación (HDM) se muestra en la **Figura 5.2**. Se observa que a una distancia de 7.4 mts existe un enfriamiento con hidrógeno para evitar que la temperatura del reactor exceda los 415°C, que es la temperatura máxima recomendable para este proceso. Además el segundo lecho catalítico tiene una mayor longitud axial (17.6 mts) debido a que la temperatura crece menos rápido comparada con el primer lecho catalítico. En el primer lecho el incremento de temperatura fue de 15 °C, mientras que para el segundo lecho la delta de temperatura fue de 8 °C.

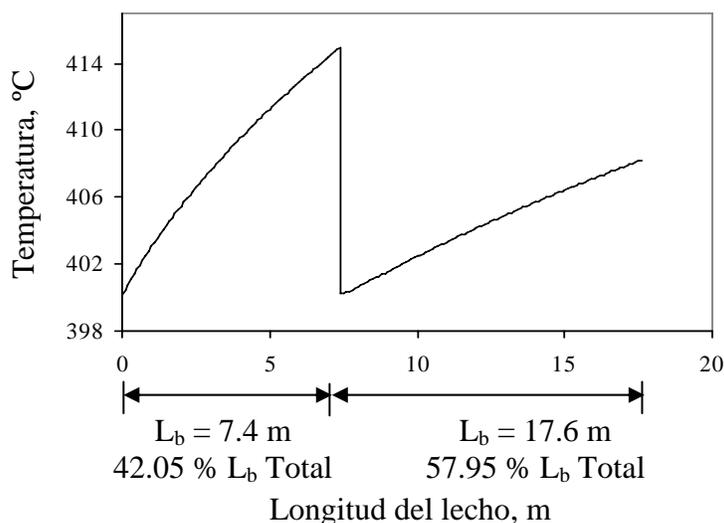


Figura 5.2. Perfil de temperatura en el reactor HDM.

En la **Figura 5.3** se muestra el perfil de temperatura para el reactor de HDS, en el cual se observa que el incremento de temperatura fue de 12 °C.

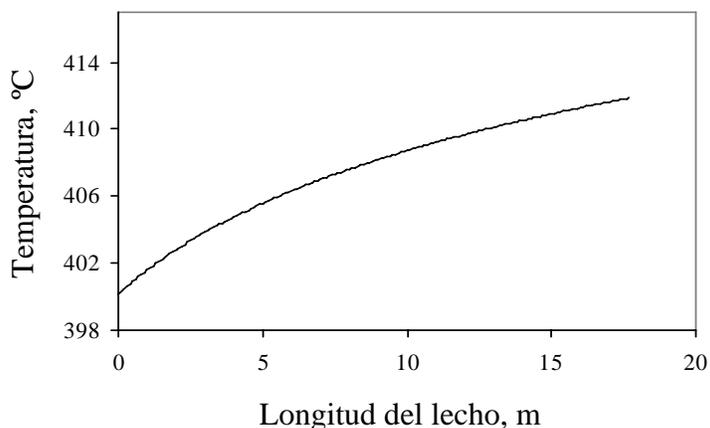


Figura 5.3. Perfil de temperatura en el reactor HDM.

En la **Tabla 5.3** se presenta una comparación entre la predicción del contenido de contaminantes a la salida de cada lecho catalítico operando adiabáticamente con datos experimentales isotérmicos. Estos valores de los contenidos son diferentes a los reportados originalmente en la **Tabla 5.2**, debido a que toman en cuenta las diferencias por el efecto de la temperatura.

Tabla 5.3. Comparación de datos con el modelo matemático en operación adiabática con los resultados experimentales isotérmicos.

	Reactor HDM			Reactor HDS	
	Experimental	1 ^{er} lecho	2 ^{do} lecho	Experimental	Predicción
Azufre, % peso	1.77	2.29	1.725	0.787	0.751
Ni, ppm	41	45.97	38.66	29.3	26.95
V, ppm	188	224.23	173.98	98.9	87.85
Asfaltenos, % peso	8.26	9.68	8.12	5.26	5.15
T entrada, °C	400	400	400	400	400
T salida, °C	400	415	408.2	400	411.88
ΔT , °C	0	15	8.2	0	11.8

En la **Figura 5.4** se muestran las curvas de destilación de la carga, y de los productos a la salida del primer lecho, a la salida del primer reactor y a la salida del segundo reactor.

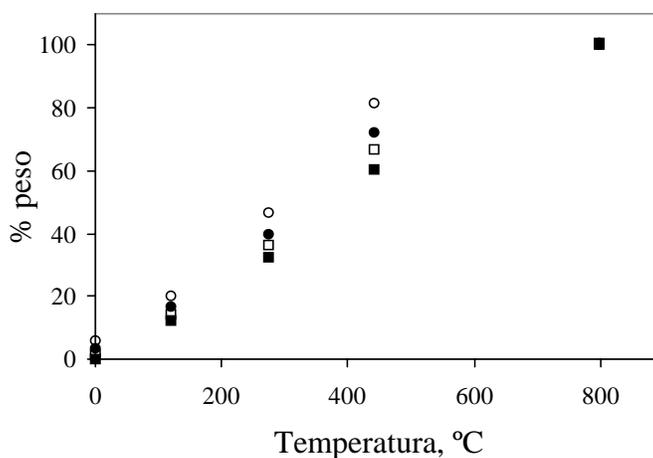


Figura 5.4. Curvas de destilación: ■ Carga, □ 1^{er} lecho, ● 2^{do} lecho, ○ 2^{do} reactor

La simulación de estas curvas de destilación se obtuvieron con el modelo matemático propuesto con operación adiabática. En la **Tabla 5.4** se muestran los resultados de los componentes en las diferentes etapas del proceso de HDT de crudo pesado.

Tabla 5.4. Resultados de la composición en las diferentes etapas de reacción

	Carga	1 ^{er} lecho	2 ^{do} lecho	2 ^{do} reactor
Gases	0	1.67	3.37	5.88
Nafta	12.05	12.71	13.31	14.47
Destilados Intermedios	20.41	21.86	23.33	26.41
CFCC	28.09	30.56	32.33	34.71
Residuo	39.45	33.69	27.91	19.26

En la **Tabla 5.5** se muestran los resultados de la alimentación del crudo en las diferentes etapas de reacción, en donde se observa un aumento en el flujo volumétrico debido a la expansión que ocurre por las reacciones de rompimiento de moléculas más pesadas en ligeras y la adición de hidrógeno.

Tabla 5.5. Condiciones de alimentación del crudo

Alimentación	Flujo volumétrico, BDP
Carga	50,000
Entrada 1 ^{er} lecho	50,376
Entrada 2 ^{do} lecho	50,895
Entrada 2 ^{do} reactor	51,770

5.2 Simulación del proceso de HDT de crudo pesado

El proceso de HDT se lleva a cabo principalmente en tres etapas: desalado del crudo pesado, reacción y la estabilización del crudo mejorado. En la **Figura 5.5** se muestra el diagrama de flujo del proceso de HDT de crudo pesado junto con el sistema de enfriamiento con hidrógeno en la etapa de reacción. Se propuso un diagrama siguiendo algunos esquemas reportadas en (Muñoz, 2004).

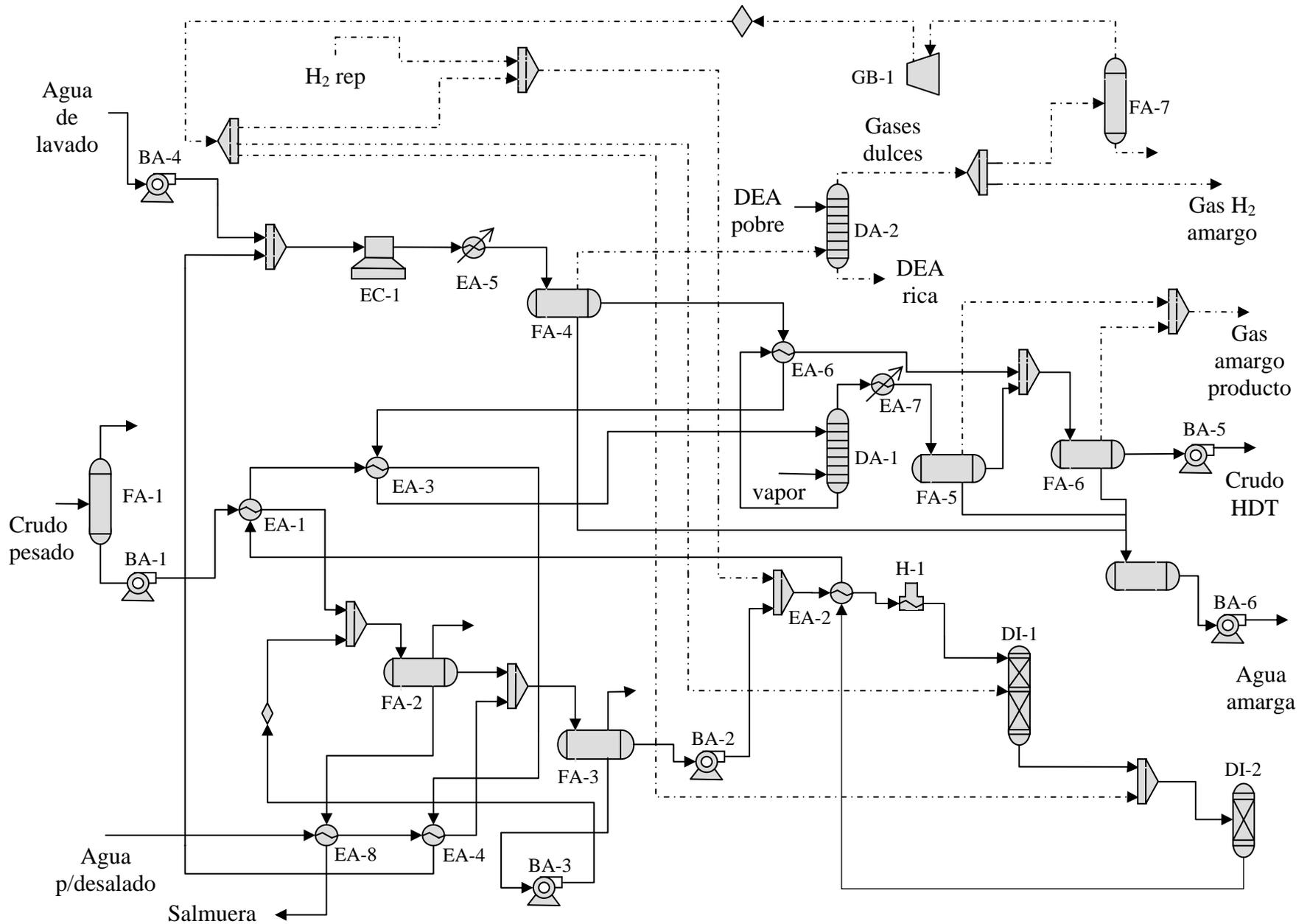


Figura 5.5. Diagrama del proceso de HDT de crudo pesado,

----- flujo de gas, H₂.

En la **Tabla 5.6** se muestran los equipos utilizados con sus respectivas claves incluyendo los reactores que se simularon en la sección 5.1 de este capítulo.

Tabla 5.6. Nomenclatura de equipos del proceso de HDT.

Clave	Equipo de proceso
DA-1	Torre de estabilización de crudo HDT
DA-2	Torre de endulzamiento de H ₂ recirculado
FA-1	Tanque de carga de crudo pesado
FA-2	Desalado 1 ^{ra} etapa
FA-3	Desalado 2 ^{da} etapa
FA-4	Separador de alta presión
FA-5	Acumulador del domo de torre DA-1
FA-6	Separador de baja presión
FA-7	Tanque de H ₂ recirculado
DI-1	Reactor HDM
DI-2	Reactor HDS
BA-1	Bomba de la carga
BA-2	Bomba de crudo desalado
BA-3	Bomba de recirculación del agua para desalado
BA-4	Bomba de agua de lavado
BA-5	Bomba para el crudo mejorado estabilizado
BA-6	Bomba para agua amarga
GB-1	Compresor para H ₂ de recirculación

5.2.1 Simulación del proceso HDT de crudo pesado caso base.

Los balances de materia y energía del proceso de HDT de crudo pesado se realizaron con la ayuda del Simulador Comercial HYSYS versión 3.0.1.

En la **Tabla 5.7** se presentan los resultados de la temperatura de entrada y salida para los equipos de intercambio de energía, así como la carga térmica de cada unidad del proceso de HDT.

Tabla 5.7. Corrientes de proceso de la planta de HDT de crudo pesado.

Clave	Servicio	Q x 10 ⁷ Kcal/h	Caliente		Fría	
			T ₁ °C	T ₂ °C	t ₁ °C	t ₂ °C
EA-1	Cambiador carga/efluente de reactor	1.566	250.1	196.2	38.35	144
EA-2	Cambiador crudo desalado/efluente de reactor	5.118	412.8	250.1	119.2	310
EA-3	Cambiador efluente de reactor/crudo mejorado	0.854	196.2	165.7	120	164
EA-4	Cambiador efluente de reactor/agua desalado	0.085	165.7	162.7	120	144
EA-5	Enfriador efluente del reactor	1.07	70	38		
EA-6	Cambiador crudo mejorado/crudo estabilizado	1.203	158.2	63.1	42.02	120
EA-7	Enfriador domos de torre DA-1	0.967	162.4	50		
EA-8	Cambiador agua desalado/salmuera	0.309	142.4	51.61	30	120
EC-1	Aeroenfriadores de crudo mejorado	3.018	139.7	70		
H-1	Calentador de crudo Maya desalado	2.694			310	400

5.3 Integración térmica del proceso

Con los resultados que se muestran en la **Tabla 5.7** se obtienen los parámetros energéticos como: ΔT mínima mejorada, curva compuesta y la gran curva compuesta para encontrar el mejor arreglo de intercambio de calor.

5.3.1 ΔT mínima mejorada

El valor encontrado de la ΔT mínima basándose en los resultados dados en la **Tabla 5.7** fue de 66 °C, el cual se encuentra fuera del intervalo de los valores típicos de ΔT mínima usados en retroajuste de procesos, basado en estudios de refinería (Linnhoff March's, 1998).

5.3.2 Curva compuesta

La **Figura 5.6** muestra la curva compuesta del proceso de HDT para crudo pesado, en ellas se pueden observar los requerimientos de calentamiento, enfriamiento, el calor recuperado y la temperatura de pinch para las corrientes calientes y frías.

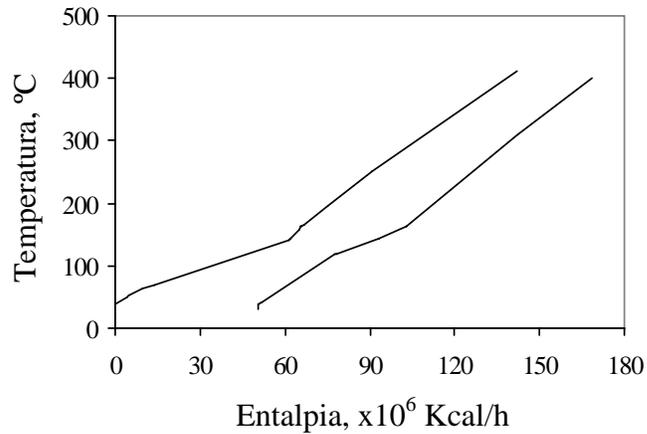


Figura 5.6. La curva compuesta del proceso de HDT (caso Base).

5.3.3 Gran curva compuesta

En la **Figura 5.7** se muestra la gran curva compuesta del proceso de HDT, donde se observa la temperatura pinch de 66 °C, la cantidad de energía requerida de enfriamiento y calentamiento, calor recuperado y los niveles de temperatura en que se necesita la energía.

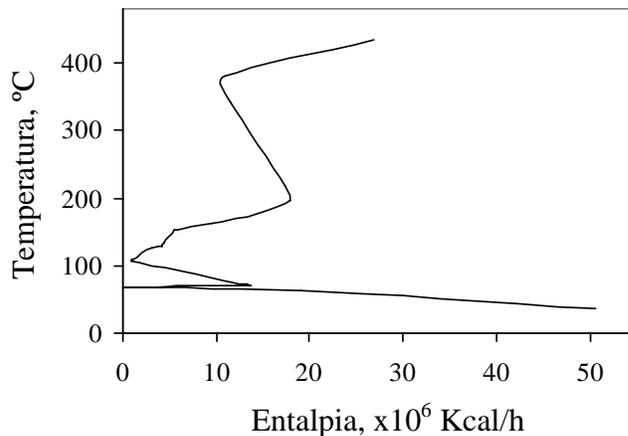


Figura 5.7. La gran curva compuesta del proceso de HDT (caso Base).

En la **Tabla 5.8** se presentan los requerimientos de calentamiento y enfriamiento, el calor recuperado y la temperatura pinch para las corrientes caliente y fría del proceso de HDT para el caso Base.

Tabla 5.8. Resultados energéticos para la planta de HDT.

Concepto	Valores
ΔT mínima, °C	66
Requerimientos de calentamiento, Kcal/h	118,298,200
Servicio de calentamiento, Kcal/h	26,940,000
Requerimientos de enfriamiento, Kcal/h	141,909,200
Servicio de enfriamiento, Kcal/h	50,551,000
Calor recuperado, Kcal/h	91,358,200
Temperatura pinch corriente caliente, °C	100
Temperatura pinch corriente fría, °C	34

5.4 Simulación del proceso de HDT con la red integrada.

Los balances de materia y energía del proceso de HDT con la optimización energética se realizaron con la ayuda del Simulador Comercial HYSYS versión 3.0.1. Los resultados de la temperatura de entrada y salida, y la carga térmica de cada unidad se presentan en la **Tabla 5.9**

Tabla 5.9. Corrientes de proceso de la planta de HDT (Caso mejorado).

Clave	Servicio	Q x 10 ⁷ Kcal/h	Caliente		Fría	
			T ₁ °C	T ₂ °C	t ₁ °C	t ₂ °C
EA-1	Cambiador carga/efluente de reactor	0.7249	134.7	120.1	38.35	90
EA-2	Cambiador carga/efluente de reactor	0.8416	199.5	169.5	90	144
EA-3	Cambiador crudo desalado/efluente de reactor	6.5920	412.8	199.5	119.2	310
EA-4	Cambiador efluente de reactor/agua desalado	0.0851	169.5	166.6	120	144

Tabla 5.9. Corrientes de proceso de la planta de HDT (Continuación)

Clave	Servicio	Q x 10 ⁷ Kcal/h	Caliente		Fría	
			T ₁ °C	T ₂ °C	t ₁ °C	t ₂ °C
EA-5	Cambiador efluente de reactor/crudo mejorado	0.3776	166.6	152.7	120	140
EA-6	Enfriador efluente del reactor	1.070	70	50		
EA-7	Cambiador crudo mejorado/crudo estabilizado	1.203	146	59	42.02	120
EA-8	Enfriador domos de torre DA-1	0.488	139.8	50		
EA-9	Cambiador agua desalado/salmuera	0.3098	142	51.61	30	120
EC-1	Aeroenfriadores de crudo mejorado	2.020	120.1	70		
H-1	Calentador de crudo Maya desalado	1.2205			310	400

En la **Figura 5.8** se muestra el diagrama de flujo del proceso de HDT de crudo pesado con la red de intercambio mejorada, en la que se observa que se ha agregado un intercambio térmico EA-1 entre la carga y el efluente del reactor. Además del arreglo del intercambiador de calor EA-5 entre el efluente del reactor y el crudo mejorado.

En el **Anexo C** se muestra el diagrama de flujo del proceso de HDT para el caso A donde se agrega un intercambio de calor para precalentar el hidrógeno que va hacia la etapa de reacción.

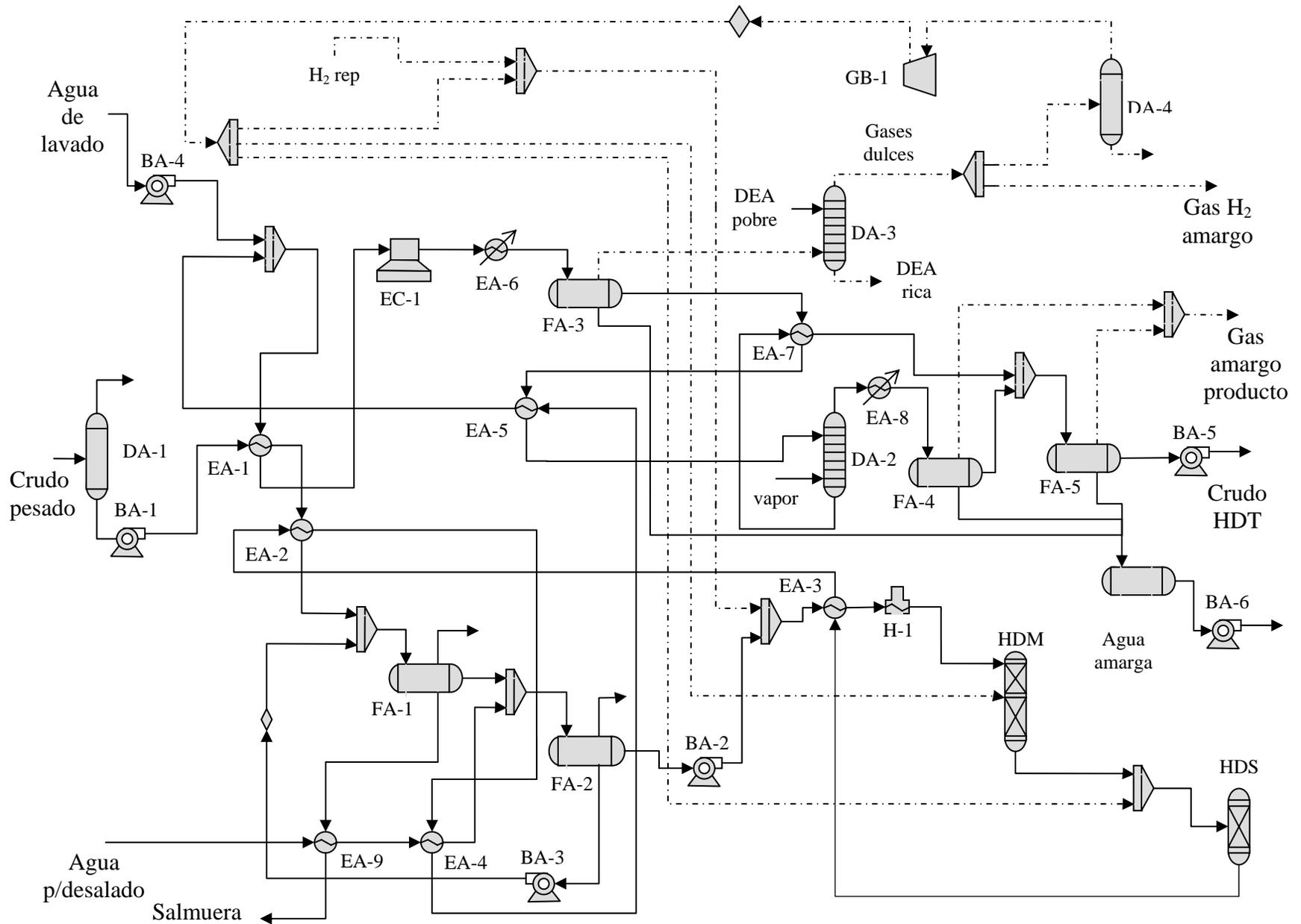


Figura 5.8. Diagrama del proceso de HDT de crudo pesado con la red de intercambio integrada.

---- flujo de gas, H₂.

5.5 *Caso integración energética (mejorado)*

5.5.1 ΔT mínima

Con los datos que se presentan en la **Tabla 5.9** se obtiene el valor de la ΔT mínima mejorada de 30 °C, la cual se encuentra dentro del intervalo de los valores típicos reportados en literatura (Linnhoff March's, 1998).

5.5.2 *Curva compuesta*

La **Figura 5.9** muestra la curva compuesta del proceso de HDT para crudo pesado, para el caso donde se realizó la integración energética; en ellas se pueden observar los requerimientos de calentamiento, enfriamiento.

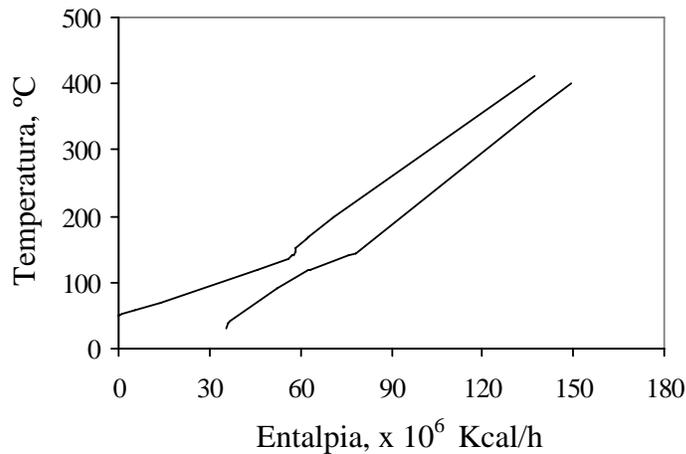


Figura 5.9. La curva compuesta del proceso de HDT (caso mejorado).

5.5.3 *Gran curva compuesta*

En la **Figura 5.10** se muestra la gran curva compuesta del proceso de HDT, donde se observan la temperatura pinch de 30 °C, la cantidad de energía requerida de enfriamiento y calentamiento, calor recuperado y los niveles de temperatura en que se necesita la energía.

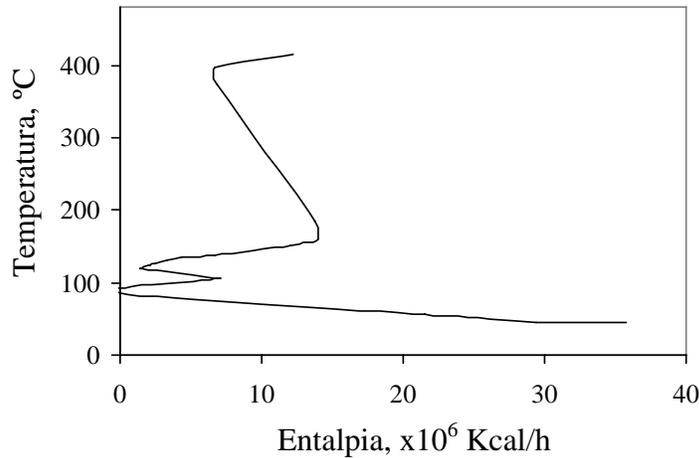


Figura 5.10. La gran curva compuesta del proceso de HDT (caso mejorado).

En la **Tabla 5.10** se presentan los requerimientos de calentamiento y enfriamiento, el calor recuperado y la temperatura pinch para las corrientes caliente y fría del proceso de HDT para el caso donde se realizó la integración energética.

Tabla 5.10. Resultados energéticos para la planta de HDT (caso mejorado).

Concepto	Valores
ΔT mínima óptima, °C	30
Requerimientos de calentamiento, Kcal/h	113,550,200
Servicio de calentamiento, Kcal/h	12,200,000
Requerimientos de enfriamiento, Kcal/h	137,110,200
Servicio de enfriamiento, Kcal/h	35,780,000
Calor recuperado, Kcal/h	101,350,200
Temperatura pinch corriente caliente, °C	100
Temperatura pinch corriente fría, °C	34

En la **Tabla 5.11** se muestra una comparación entre los casos que se analizaron para encontrar el mejor arreglo de intercambio térmico.

El caso A que se presenta en el **Anexo C** considera cuando se precalienta el hidrógeno antes de mezclarse con la carga, teniendo un ΔT mínima de 45 °C, basado en los datos que se presentan en la **Tabla D.1**.

Tabla 5.12. Comparación de los parámetros energéticos realizando integración térmica del proceso de HDT.

Concepto	Caso Base	Caso A	Mejorado
ΔT mínima óptima, °C	66	45	30
Requerimientos de calentamiento, Kcal/h	118,298,200	110,180,000	113,550,200
Requerimientos de enfriamiento, Kcal/h	141,909,200	134,005,000	137,110,200
Calor recuperado, Kcal/h	91,358,200	99,480,000	101,350,200
Temperatura pinch corriente caliente, °C	100	375	100
Temperatura pinch corriente fría, °C	34	330	70

La integración térmica del caso A no es la mejor debido a que el calor recuperado es menor comparado con el caso mejorado, como se muestra en la **Tabla 5.12**.

5.5.4 *Diagrama de intercambio térmico.*

La red de recuperación de calor es uno de los aspectos importantes de un proceso, dado que muestra el intercambio de calor entre las corrientes calientes y frías del proceso con el objetivo de reducir los requerimientos de calentamiento y enfriamiento. En la **Figura 5.11** se presenta la red de intercambio térmico para el proceso de HDT de crudo pesado.

Se observa del diagrama que en los requerimientos de calentamiento el horno utiliza gas combustible donde la temperatura de flama es de aproximadamente 2000 °C mientras que la carga pasa a fuego directo.

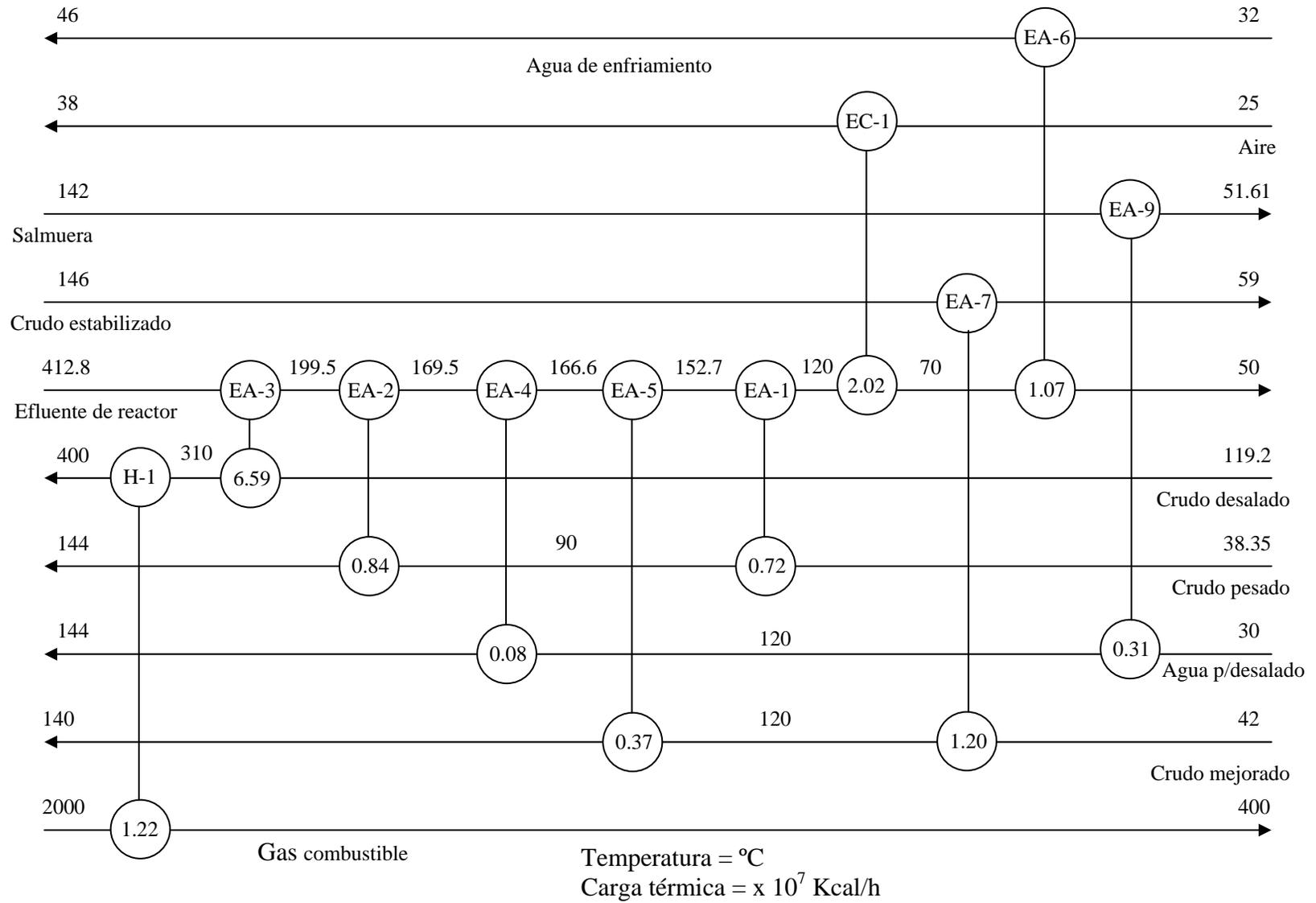


Figura 5.12. Red de intercambio térmico para el proceso de HDT de crudo pesado (caso mejorado).

5.6 Conclusiones

Se usaron datos experimentales obtenidos en un reactor piloto isotérmico, para validar el modelo matemático desarrollado en este trabajo. Los resultados obtenidos en cada etapa de reacción, mostraron errores absolutos bajos entre los contenidos de contaminantes experimentales y calculados.

Con el modelo de reactor desarrollado en el capítulo 2 se simuló el comportamiento del reactor con operación adiabática, con el fin de conocer la temperatura a la salida de cada lecho catalítico. Se observó que el contenido de contaminantes en el reactor comercial es menor que el obtenido en planta piloto. Este comportamiento se atribuyó a las diferencias en la temperatura promedio del reactor en ambas escalas.

La mejor integración energética del proceso de HDT de crudo pesado resultó para el caso mejorado, donde el calor recuperado fue de 101,350,200 Kcal/h, este calor recuperado es mejor comparado a los otros casos, debido al mejor arreglo de la red de intercambio térmico que hay entre la corriente caliente del efluente del reactor y las otras corrientes frías. El calor recuperado del caso base fue de 91,358,200 Kcal/h y para el caso A fue de 99,480,000 Kcal/h

El valor de la ΔT mínima para el caso mejorado fue de 30°C, que se encuentra dentro del intervalo de los valores típicos reportados en literatura.

Conclusiones

Se desarrolló un modelo de reactor basado en reportes de la literatura que considera la cinética de reacción de hidrodesulfuración (HDS), hidrogenación de aromáticos (HDA) y reacciones de hidrodesnitrogenación (HDN). El efecto de la temperatura de reacción también se incluye en el modelo.

Se usaron datos experimentales obtenidos en un reactor piloto isotérmico, usando catalizador comercial y alimentación bajo condiciones de operación típicas, para determinar los parámetros cinéticos de los modelos cinéticos reportados.

Se simuló un reactor comercial de HDT con el modelo desarrollado en este trabajo. Se observó que el contenido de contaminantes en el reactor comercial es menor que el obtenido en planta piloto. Este comportamiento se atribuyó a las diferencias en la temperatura promedio del reactor en ambas escalas debido a las reacciones exotérmicas.

En las pruebas experimentales para la isothermicidad de la unidad piloto se estudió la temperatura en un intervalo de 360-420 °C. La máxima desviación del valor de la temperatura deseada fue de aproximadamente 4-5 °C. Por lo tanto se concluyó que la operación de la unidad piloto se lleva a cabo isotérmicamente. Para las pruebas experimentales del efecto del flujo de carga, cantidad de catalizador y tamaño de partícula se encontró que las resistencias a las transferencias de masa externa e interna son despreciables, en el intervalo de estudio de espacio velocidad de 0.33 y 1 hr⁻¹ y temperaturas entre 360 y 420°C.

Ya que la hidrodesulfuración (HDS) se inhibe fuertemente por el ácido sulfhídrico (H₂S), la velocidad de reacción se expresó con un modelo de tipo Langmuir-Hinshelwood en términos de concentraciones en la superficie del catalizador.

La función objetivo basada en la suma de los errores al cuadrado entre el contenido de azufre calculado y el experimental, se resolvió usando el criterio de mínimos cuadrados con un procedimiento de regresión no lineal basado en el algoritmo de Marquardt. La constante de equilibrio de adsorción obtenida del ácido sulfhídrico en la superficie del catalizador, $K_{H_2S} = 67,000 \text{ cm}^3/\text{mol}$, es un valor cercano al reportado en la literatura. El valor de la energía de activación fue de 15 Kcal/mol, mientras que la entalpia de adsorción

fue de 5.5 Kcal/mol. Los órdenes de reacción estimados fueron para el azufre de 2 y para el H₂ fue de 0.55. El valor para el orden de reacción del hidrógeno es similar a la disociación de H₂ en los sitios catalíticos donde su valor teórico estimado es 0.5. Los resultados de la predicción con el modelo cinético muestran una buena concordancia con los experimentos realizados.

Para la hidrodesintegración (HDC) moderada de crudos pesados, se desarrolló un modelo de cinco "Lumps" con velocidades de reacción de primer orden, el cual incluye diez parámetros cinéticos. Los valores de las energías de activación se encuentran dentro del intervalo reportado en la literatura. El modelo propuesto es capaz de predecir la producción de residuo, gasóleos de vacío, destilados intermedios, nafta y gases con un error promedio absoluto menor que el 5 %.

Para la hidrodesmetalización (HDM), ésta se puede representar por un simple modelo de ley de potencias. Los valores de las energías de activación para Níquel y Vanadio son cercanos a 30 Kcal/mol. Los resultados de la predicción con el modelo cinético muestran una buena concordancia con los experimentos realizados con un error promedio absoluto menor que el 4 % y 6 %, para Níquel y Vanadio respectivamente.

Se usaron datos experimentales obtenidos en un reactor piloto isotérmico, usando catalizador comercial y alimentación bajo condiciones de operación típicas, para validar el desempeño del modelo matemático propuesto.

Se observó que el modelo matemático propuesto desarrollado predice bastante bien el contenido de contaminantes con los datos experimentales obtenidos para las diferentes reacciones de HDT.

Se usaron datos experimentales obtenidos en un reactor piloto isotérmico, para validar el modelo matemático desarrollado en este trabajo. Los resultados obtenidos en cada etapa de reacción, mostraron errores absolutos bajos entre los contenidos de contaminantes experimentales y calculados.

Con el modelo de reactor desarrollado se simuló el comportamiento del reactor con operación adiabática, con el fin de conocer la temperatura a la salida de cada lecho catalítico. Se observó que el contenido de contaminantes en el reactor comercial es menor que el obtenido en planta piloto. Este comportamiento se atribuyó a las diferencias en la temperatura promedio del reactor en ambas escalas.

La mejor integración energética del proceso de HDT de crudo pesado resultó para el caso mejorado, donde el calor recuperado fue de 101,350,200 Kcal/h, este calor recuperado es mejor comparado a los otros casos, debido al mejor arreglo de la red de intercambio térmico que hay entre la corriente caliente del efluente del reactor y las otras corrientes frías. El calor recuperado del caso base fue de 91,358,200 Kcal/h y para el caso A fue de 99,480,000 Kcal/h

El valor de la ΔT mínima para el caso mejorado fue de 30°C, que se encuentra dentro del intervalo de los valores típicos reportados en literatura.

Nomenclatura

a	Parámetro de la ecuación (2.12)
A_1, A_2, A_3	Coefficientes calculados en el anexo A para la ecuación (2.24)
a_L	Area de interface específica gas - líquido, (cm^{-1})
a_S	Area de interface específica líquido – sólido, (cm^{-1})
B, C, D	Coefficientes para la ecuación de estado Benedict-Webb-Rubin (A14)
B_1, B_2, B_3, B_4	Coefficientes calculados en el anexo B para la ecuación (2.25)
b_1, b_2, b_3, b_4	Parámetros para las ecuaciones del anexo A (A12) y (A15)
c_1, c_2, c_3, c_4	Parámetros para las ecuaciones del anexo A (A12), (A13), (A14) y (A16)
c_i	Concentración del componente i, (mol/cm^3)
c_{pG}	Capacidad calorífica del gas, ($\text{J}/\text{mol } ^\circ\text{C}$)
c_{pL}	Capacidad calorífica del líquido, ($\text{J}/\text{mol } ^\circ\text{C}$)
d_1, d_2	Parámetros para las ecuaciones del anexo A (A12) y (A17)
D_i	Difusividad molecular del soluto i, (cm/s)
d_p	Diámetro de partícula, (cm)
E_a	Energía de activación del componente i, (J/mol)
G_L	Velocidad superficial del flujo de masa del líquido, ($\text{g}/\text{cm}^2 \text{ s}$)
H	Coefficiente de Henry, (MPa)
H_L	Entalpia de la fracción líquida, (BTU/lb)
H_V	Entalpia de la fase vapor, (BTU/lb)
K	Factor de caracterización de Watson
k_0	Factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius
k_{app}	Constante de la velocidad aparente HDS, ($\text{cm}^3/[\text{g s}]$) (cm^3/mol) ^{0.45}
k_f	Constante de la velocidad directa HDA, ($\text{h}^{-1} \text{MPa}^{-1}$)
K_{H2S}	Constante de equilibrio de adsorción a temperatura infinita, (cm^3/mol)
k_i	Constante de la velocidad de reacción el componente i, ($1/\text{s}$)
k_{in}	Constante de la velocidad intrínseca HDS, ($\text{cm}^3/[\text{g s}]$) (cm^3/mol) ^{0.45}
k_i^L	Coefficiente de transferencia de masa Gas–Líquido del componente i, (cm/s)
k_r	Constante de la velocidad reversible HDA, (h^{-1})
k_i^S	Coefficiente de transferencia de masa Líquido–Sólido del comp. i, (cm/s)

MW	Peso molecular, (g/gmol)
n	orden de reacción
P	Presión total del reactor, (MPa)
P_c	Presión crítica, (Psia)
p_i	Presión parcial del componente i, (MPa)
P_r	Presión reducida
R	Constante universal de los gases, (Atm cm ³ /mol K)
r	Velocidad de reacción, (mol/[(cm ³ catalizador) s])
sg	Gravedad específica del líquido
T	Temperatura, (°C)
T_b	Temperatura de ebullición promedio del componente i, (°C)
T_c	Temperatura crítica, (°C)
T_{MeABP}	Temperatura promedio de ebullición del líquido, (°C)
T_r	Temperatura reducida
u	Velocidad superficial, (cm/s)
V_r	Volumen reducido
WT_i	Fracción peso del componente i, (% peso)
y_i	Composición del componente i, (% peso)
Z	Factor de compresibilidad del líquido, (adimensional)
z	Longitud axial del lecho catalítico, (cm)

Subíndices

DI	Destilados intermedios
g	Gases ligeros.
H ₂	Hidrógeno.
H ₂ S	Acido sulfhídrico.
HDA	Reacción de hidrogenación de aromáticos.
HDN	Reacción de hidrodesnitrogenación.
HDS	Reacción de hidrodesulfurización.
N	Nafta

N_B	Nitrógeno básico
N_{NB}	Nitrógeno no básico.
Ni	Níquel.
R	Residuo.
V	Vanadio.
VGO	Gasóleos de vacío.
S	Azufre.

Superíndices

m	Mezcla.
L	Fase líquido.
G	Fase gas.
S	Superficie del sólido.
(0)	Líquido simple.
(r)	Líquido de referencia pesado

Símbolos

η	Factor de efectividad del catalizador
ε_G	Fracción vacía de la fase gas, adimensional
ε_L	Fracción vacía de la fase líquida, adimensional
γ	Parámetro para la ecuación del anexo (A13) y (A14)
β	Parámetro para la ecuación del anexo (A13) y (A14)
ρ_0	Densidad del líquido a condiciones estándar (15.6°C y 101.3kPa)
α_1, α_2	Parámetros de la ecuación (2.7)
ρ_b	Densidad del lecho catalítico, ($\text{g}_{\text{cat}}/\text{cm}^3$)
ρ_G	Densidad del gas, ($\text{g}_{\text{gas}}/\text{cm}^3$)
ΔH_r^0	Calor de reacción a condiciones estandar, (J/mol)
ΔH_{ads}	Entalpia de adsorción, (J/mol)

ΔH_f	Calor de formación, (J/mol)
ΔH_r	Calor de reacción, (J/mol)
λ_i	Coefficiente de solubilidad del componente i, (NI/[Kg oil][MPa])
ρ_L	Densidad del líquido, (g _{liq} /cm ³)
μ_L	Viscosidad del líquido, (mPa s)
v_N	Volumen molar del gas a condiciones estandar, (cm ³ /mol)
ω	Factor acéntrico
v	Volumen molar del componente i, (cm ³ /mol)

Anexo A. Método para el cálculo de entalpía de fracciones de crudo

El método API (1976), el cual se basa en la ecuación de estado de Lee-Kesler, se usa para la predicción de la entalpía:

Entalpía líquida:

$$H_L = A_1(T - 259.7) + A_2(T^2 - 259.7^2) + A_3(T^3 - 259.7^3) \quad (A1)$$

Donde los coeficientes A_1 , A_2 y A_3 están en función de la gravedad específica (sg) y el factor de caracterización de Watson (K) dados por las siguientes correlaciones:

$$A_1 = 10^{-3} \left[-1171.26 + (23.722 + 24.907sg)K + \frac{1149.82 - 46535K}{sg} \right] \quad (A2)$$

$$A_2 = 10^{-6} \left[(1.0 + 0.82463K) \left(56.086 - \frac{13.817}{sg} \right) \right] \quad (A3)$$

$$A_3 = -10^{-9} \left[(1.0 + 0.82463K) \left(9.6757 - \frac{2.3653}{gs} \right) \right] \quad (A4)$$

Entalpía de vapor:

$$H_V = H_L + B_1(T - 0.8T_c) + B_2(T^2 - 0.64T_c^2) + B_3(T^3 - 0.512T_c^3) + \frac{RT_c}{MW} \left[4.507 + 5.266\omega - \left(\frac{H^0 - H}{RT_c} \right) \right] \quad (A5)$$

Donde los coeficientes B_1 , B_2 , B_3 y B_4 están dados por las siguientes correlaciones:

$$B_1 = 10^{-3} \left[-356.44 + 29.72K + B_4 \left(295.02 - \frac{248.46}{sg} \right) \right] \quad (A6)$$

$$B_2 = 10^{-6} \left[-146.24 + (77.62 - 2.772K)K - B_4 \left(301.42 - \frac{253.87}{sg} \right) \right] \quad (A7)$$

$$B_3 = 10^{-9} [-56.487 - 2.95B_4] \quad (A8)$$

$$B_4 = \left[\left(\frac{12.8}{K} - 1 \right) \left(1 - \frac{10}{K} \right) (sg - 0.885)(sg - 0.70)(10^4) \right]^2 \quad (A9)$$

Para $10.0 < K < 12.8$ con $0.70 < sg < 0.885$ y $B_4 = 0$ para otros casos.

Efecto de la presión en la predicción de entalpía:

Lee-Kesler (1975) expresaron el factor de compresibilidad de un líquido dado (Z) en términos del factor de compresibilidad de un líquido simple $Z^{(0)}$ y el factor de compresibilidad de un líquido de referencia $Z^{(r)}$, como sigue:

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} (Z^{(r)} - Z^{(0)}) \quad (A10)$$

Una similar aproximación se usa para representar analíticamente otras funciones termodinámicas derivadas tal como la desviación de entalpía.

$$\frac{H^0 - H}{RT_C} = \left(\frac{H^0 - H}{RT_C} \right)^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} \left(\left(\frac{H^0 - H}{RT_C} \right)^{(r)} - \left(\frac{H^0 - H}{RT_C} \right)^{(0)} \right) \quad (A11)$$

El n-Octano se escogió como el líquido de referencia pesado debido a que es el hidrocarburo más pesado para el cual existen datos de P - V - T y entalpía exactos sobre un

intervalo amplio de condiciones. Mientras que $\omega^{(r)}$ es el factor acéntrico del fluido de referencia con un valor de 0.3978.

El efecto adimensional de la presión $(H^0 - H)/RT_C$ en la predicción de la entalpía de un líquido simple $^{(o)}$ y de un líquido de referencia pesado $^{(r)}$ se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{H - H^0}{RT_c}\right)^{(o \text{ or } r)} = T_r \left\{ Z^{(o \text{ or } r)} - 1 - \frac{b_2 + 2b_3/T_r + 3b_4/T_r^2}{T_r V_r} - \frac{c_2 - 3c_3/T_r^2}{2T_r V_r^2} + \frac{d_2}{5T_r V_r^5} + 3E \right\} \quad (\text{A12})$$

donde

$$E = \frac{c_4}{2T_r \gamma} \left\{ \beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V_r^2}\right) \right\} \quad (\text{A13})$$

Los factores de compresibilidad tanto para el fluido simple $Z^{(o)}$ y el fluido de referencia $Z^{(r)}$ se calculan por la siguiente ecuación de estado modificada de Benedict-Webb-Rubin (BWR)

$$Z^{(o \text{ or } r)} = \left(\frac{P_r V_r}{T_r}\right) = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2}\right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V_r^2}\right) \quad (\text{A14})$$

Donde los coeficientes de la ecuación de estado son:

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad (\text{A15})$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3} \quad (\text{A16})$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad (\text{A17})$$

Los valores de los parámetros que se utilizan en las ecuaciones (A12) hasta (A17) se reportan en la Tabla A1.

Tabla A1. Constantes para la correlación termodinámica presentada por Lee-Kesler, (1975)

Constante	Fluido de interés	Fluido de referencia	Constante	Fluido de interés	Fluido de referencia
b_1	0.1181193	0.2026579	c_3	0.0	0.016901
b_2	0.265728	0.331511	c_4	0.042724	0.041577
b_3	0.154790	0.027655	$d_1 \cdot 10^{+4}$	0.155488	0.48736
b_4	0.030323	0.203488	$d_2 \cdot 10^{+4}$	0.623689	0.0740336
c_1	0.0236744	0.0313385	β	0.65392	1.226
c_2	0.0186984	0.0503618	γ	0.060167	0.03754

Anexo B.1 Resultados de isotermicidad del reactor

En la **Figura B.1.1** se muestran los resultados complementarios sobre la prueba de isotermicidad del reactor de lecho fijo con un volumen de catalizador de 100 mL, en un intervalo de temperatura de 360 y 420 °C y manteniendo el espacio velocidad constante con un valor de 0.33 h^{-1} .

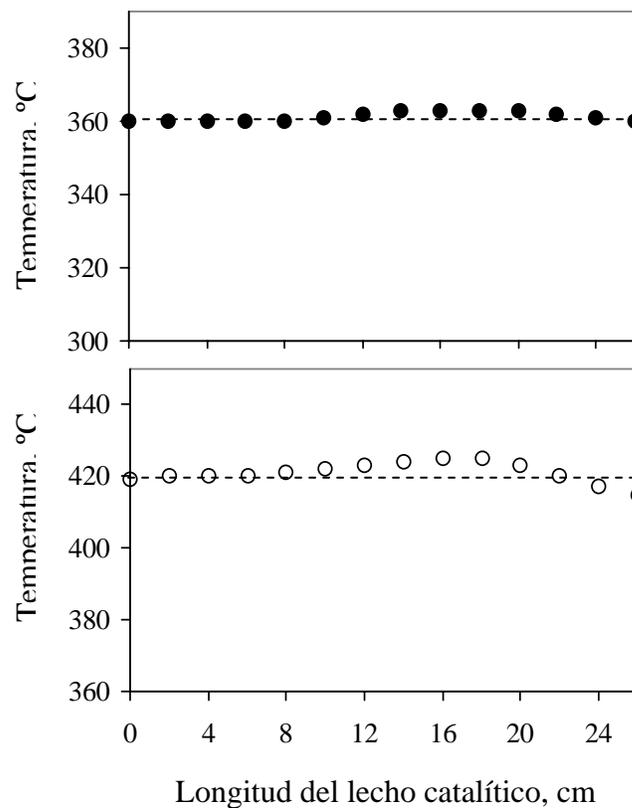


Figura B.1.1. Prueba de isotermicidad del reactor trickle-bed a un LHSV = 0.33 h^{-1} .

(●) 360 °C, (O) 420 °C.

La máxima desviación de temperatura con respecto al valor deseado es de 5 °C entre 16 y 18 cm de longitud del lecho catalítico a temperatura de 420 °C. Por lo tanto, se puede considerar que el reactor de planta piloto operó isotérmicamente durante las pruebas experimentales.

Anexo B.2 Resultados para la minimización de gradientes externa.**Resultados para Níquel:**

En la **Figura B.2.1** y **Figura B.2.2** se presenta el efecto de flujo volumétrico y temperatura en la reducción de Níquel manteniendo constante el espacio-velocidad en 0.33 y 1 hr^{-1} respectivamente. Se aprecia que después de un flujo de 33 mL/h la conversión permanece constante.

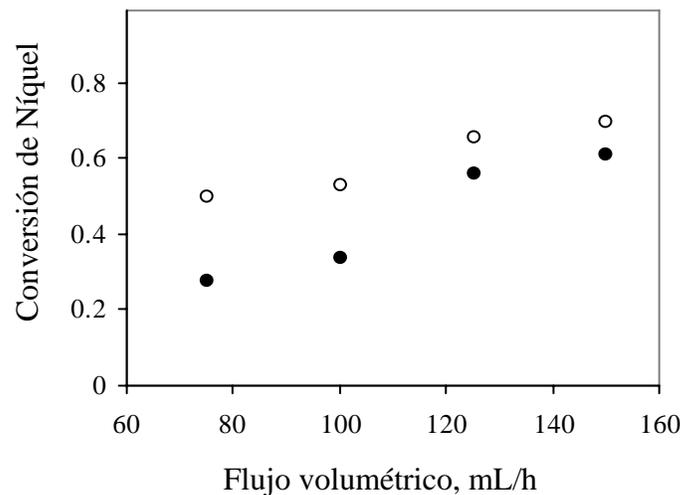


Figura B.2.1. Efecto del flujo de carga en la conversión de Níquel a $\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$.
(●) 360 °C, (O) 420 °C.

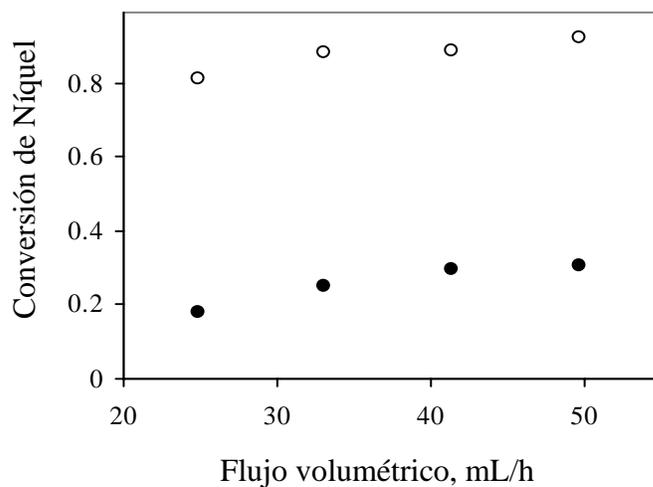


Figura B.2.2. Efecto del flujo de carga en la conversión de Níquel a $\text{LHSV} = 0.33 \text{ h}^{-1}$.
(●) 360 °C, (O) 420 °C.

Resultados para Vanadio:

En el caso del Vanadio los estudios experimentales sobre los gradientes de difusión externa se presentan en la **Figura B.2.3.** y **Figura B.2.4.** a espacio-velocidad de 1 y 0.33 h⁻¹ respectivamente. Se aprecia que después de un flujo de 100 ml/h y 33 mL/h (volumen de catalizador de 100 ml) la conversión no cambia.

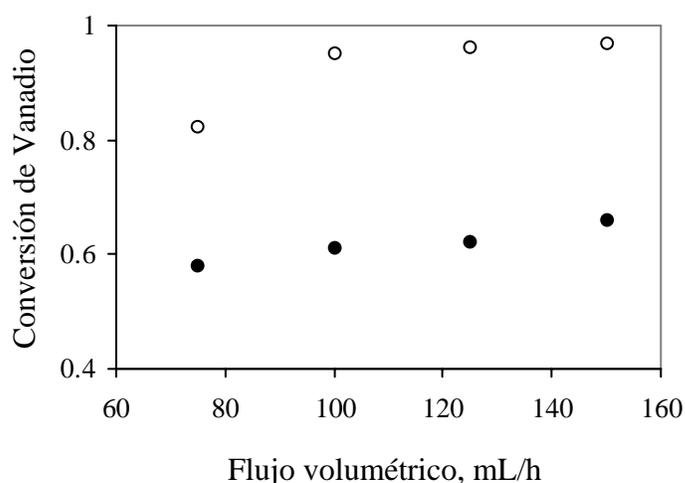


Figura B.2.3. Efecto del flujo de carga en la conversión de Vanadio a LHSV = 1 h⁻¹.
(●) 360 °C, (O) 420 °C.

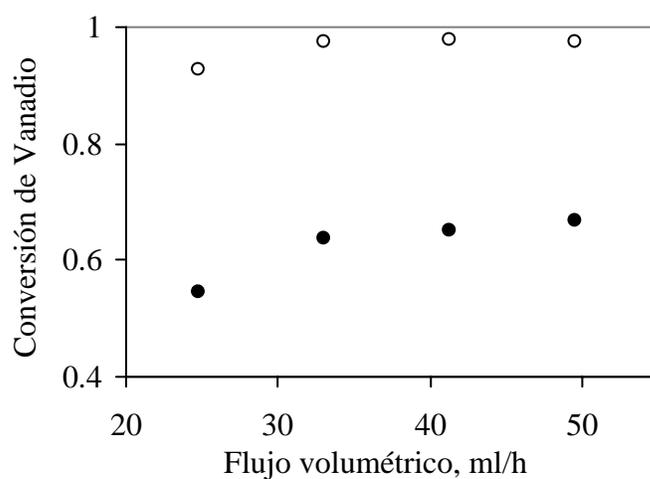


Figura B.2.4. Efecto del flujo de carga en la conversión de Vanadio a LHSV = 0.33 h⁻¹.
(●) 360 °C, (O) 420 °C.

Anexo B.3 Resultados para la hidrodesulfuración HDS.

Los resultados experimentales de contenido de azufre en el producto hidrotratado a diferentes presiones de 70 y 100 Kg/cm² se muestran en la **Figura B.3.1** y **Figura B.3.2** respectivamente. La mayor reducción de azufre se observa a las condiciones de operación más severas, es decir a un espacio tiempo de 3.03 h (inverso del espacio velocidad LHSV = 0.33 h⁻¹), temperatura de 420°C y presión de 100 Kg/cm².

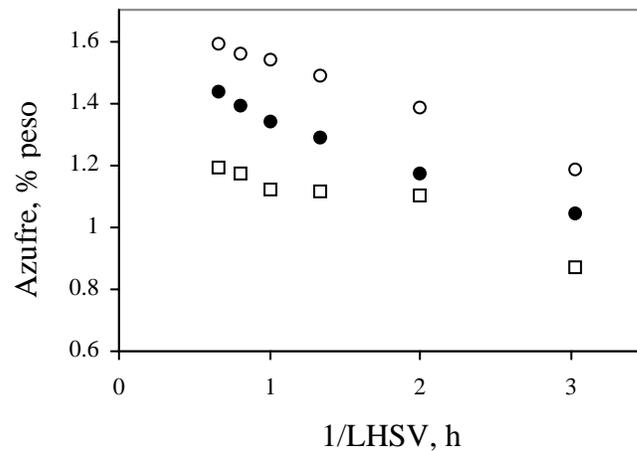


Figura B.3.1. Efecto del LHSV y temperatura en el contenido de azufre del producto a presión de 70 Kg/cm² y la relación H₂/hidrocarburo de 5000 ft³/bbl.

(O) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C.

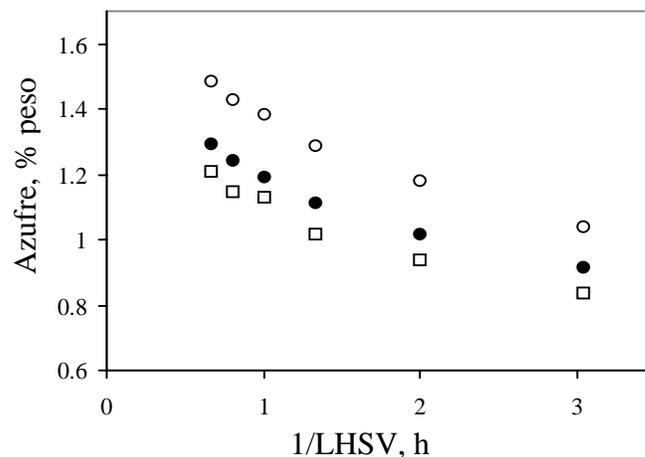


Figura B.3.2. Efecto del LHSV y temperatura en el contenido de azufre del producto a presión de 100 Kg/cm² y la relación H₂/hidrocarburo de 5000 ft³/bbl.

(O) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C.

Anexo B.4 Resultados para la hidrodesintegración moderada.

La **Figura B.4.1** muestra un ejemplo del efecto del LHSV en las curvas de destilación de los productos hidrotratados en comparación con las curvas de destilación de crudos Maya e Istmo, a 380 °C y 70 Kg/cm².

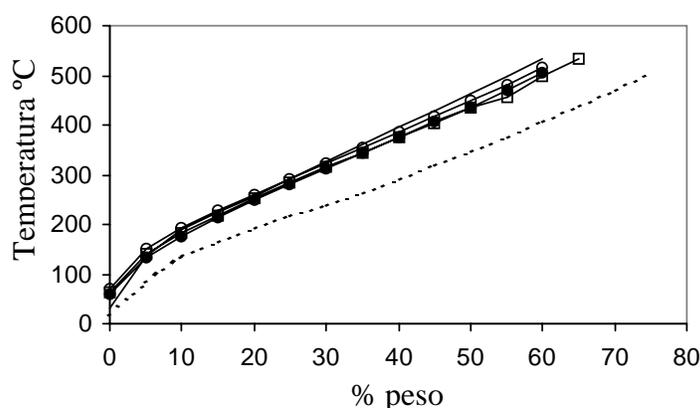


Figura B.4.1. Efecto del LHSV en la curva de destilación de productos a 380°C. (—) crudo Maya; (---) crudo Istmo; (O) LHSV = 1.25 h⁻¹; (●) LHSV = 1.0 h⁻¹; (□) LHSV = 0.75 h⁻¹.

La **Figura B.4.2** muestra un ejemplo de la variación de la temperatura en las curvas de destilación de varios productos hidrotratados.

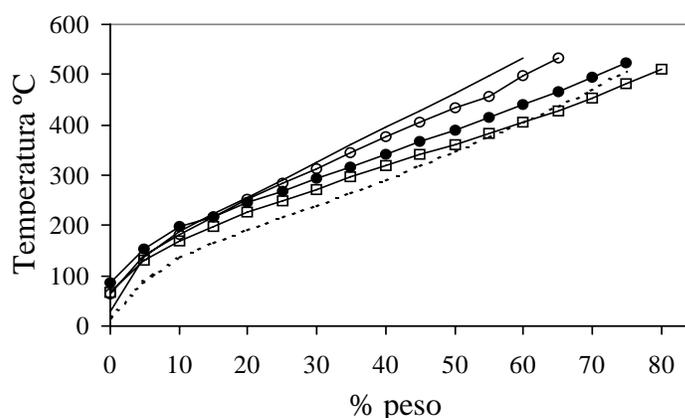


Figura B.4.2. Efecto de la temperatura en la curva de destilación de productos a LHSV igual a 0.75 h⁻¹. (—) crudo Maya; (---) crudo Istmo; (O) 380 °C; (●) 400 °C; (□) 420 °C.

Los resultados completos de las curvas de destilación de los productos hidrotratados a diferentes presiones 70, 85 y 100 Kg/cm², se presentan en las **Tablas B.4.1 a B.4.3**.

Tabla B.4.1. Resultados del producto hidrotratado analizada por destilación simulada siguiendo el método ASTM D-5307 a 70 Kg/cm².

LHSV, h ⁻¹	1.5			1.25			1		
Temperatura, °C	380	400	420	380	400	420	380	400	420
0	67.98	63.38	77.59	70.54	73.54	71	59.81	69.84	72.47
5	141.33	140.84	141.04	150.02	149.66	140.56	135	149.05	137.98
10	187.16	180.52	178.63	191.5	189.11	177.11	177.07	187.66	172.69
15	225.53	214.8	210.23	227.24	221.56	208.16	215.6	219.81	198.34
20	259.91	242.87	236.45	259.62	252.79	243.7	248.63	249.98	223.16
25	293.67	269.26	261.58	291.93	281.56	258.66	280.08	276	247.44
30	325.58	296.54	287.11	322.08	309.03	283.57	311.13	302.4	268.73
35	358.55	322.38	309.39	353.93	337.53	305.33	342.74	330.23	291.25
40	391.65	349.45	333.15	385.09	366.49	329.5	374.04	357.41	312.62
45	424.65	376.41	357.4	416.54	394.52	352.53	405.59	384.23	333.53
50	458.38	403.34	381.09	447.44	423.1	375.17	436.08	411.84	355.9
55	495.17	429.92	405.53	480.77	452.32	398.26	468.78	438.52	377.34
60	534.53	458.16	430.1	516.63	483.9	421.76	503.53	467.47	399.54
65		488.19	456.26		517.96	446.1		498.4	422.03
70		520.25	485.13			473.23		531.79	445.84
75			516.82			502.95			472.63
80						536.51			501.97
85									535.2
90									

Tabla B.4.1. Continuación

LHSV, h ⁻¹	0.75			0.5			0.33		
Temperatura, °C	380	400	420	380	400	420	380	400	420
0	64.42	85.25	67.93	74.68	81.33	63.03		87.09	66.48
5	139.86	152.22	131.87	148.68	151.06	131.41		155.42	132.68
10	182.25	198.01	169.28	183.43	188.61	166.3		190.31	163.54
15	218.15	217.98	198.75	216.26	218.91	197.17		218.11	189.65
20	252.23	244.63	225.28	246.04	247.4	224.43		244.31	213.83
25	283.98	268.34	250.31	272.48	271.06	250.52		267.61	234.65
30	314.22	293.29	271.38	301.51	297.55	272.8		292.17	254.75
35	344.45	317.16	295.35	330.32	322.09	297.98		315.73	274.38
40	375.07	341.46	317.57	358.97	347.44	321.24		338.83	295.71
45	405.08	365.75	340.01	387.86	372.83	345.13		362.8	316.26
50	434.19	389.88	361.9	416.6	398.07	368.95		386.57	336.19
55	456.32	414.57	383.55	444.82	423.78	392.27		411.3	356.7
60	498.44	438.96	406.03	475.55	449.81	417.27		435.73	376.82
65	534.02	465.48	428.92	508.04	478.58	443.3		462.39	397.51
70		493.71	453.47		509.39	473.32		491.24	419.44
75		523.99	480.93			507.37		522.81	442.75
80			511.88						469.77
85									500.66
90									537.13

Tabla B.4.2. Resultados del producto hidrotratado analizada por destilación simulada siguiendo el método ASTM D-5307 a 85 Kg/cm².

LHSV, h ⁻¹	1.5			1.25			1		
Temperatura, °C	380	400	420	380	400	420	380	400	420
0	62.16	57.03	68.27	58.45	56.48	65.64	63.58	64.55	69.69
5	143.88	126.76	139.71	125.24	127.44	148.29	142.06	120.38	152.36
10	190.84	172.21	178.82	167.36	175.17	185.07	184.12	159.84	187.74
15	222.58	201.67	210.23	200.84	205.66	213.76	216.33	193.25	214.9
20	251.1	228.61	232.28	230.44	231.37	234.11	244.93	219.05	234.96
25	280.44	252.95	253.09	257.77	255.37	255.17	273.22	243.99	255.35
30	309.69	279.60	275.46	286.14	281.94	276.94	302.59	268.68	276.49
35	339.18	306.60	296.35	316.76	308.69	297.5	333.75	293.87	296.94
40	368.54	331.56	321.06	345.73	332.86	322.31	364.26	319.93	320.98
45	397.64	357.58	342.71	375.28	358.56	343.71	393.59	342.45	342.29
50	426.56	385.84	365.15	404.69	386.02	366.1	423.03	369.1	363.83
55	456.26	413.60	386.82	433.38	412.97	387.72	452.44	395.68	385.13
60	488.05	439.72	409.29	464.47	438.48	410.19	484.07	421.25	407.43
65	521.9	470.69	431.21	497.75	468.37	432.01	517.6	446.86	429.39
70		503.16	455.1	533.85	500.05	456		477.02	453.3
75		537.09	481.31		532.88	482.3		508.39	479.9
80			509.24			510.5			508.82
85									
90									

Tabla B.4.2. Continuación

LHSV, h ⁻¹	0.75			0.5			0.33		
Temperatura, °C	380	400	420	380	400	420	380	400	420
0	63.23	56.25	66.4	65.34	55.58	65.99	66.28	61.65	66.86
5	143.19	127.27	152.88	142.25	126.48	142.12	151.1	128.8	140.45
10	186.05	176.24	190.96	180.25	173.58	178.75	187.54	162.66	177.54
15	217.82	208.42	217.7	212.11	202.18	206.82	216.38	189.94	205.91
20	246.85	234.27	240.57	237.32	228.49	227.9	241.88	215.02	227.49
25	275.61	259.61	262.03	264.51	252.66	247.24	267.61	235.32	247.47
30	305.03	286.39	284.01	291.98	278.57	266.51	293.68	255.75	267.41
35	335.54	316.57	307.69	320.54	304.86	287.26	321.28	278.48	289.16
40	365.78	340.61	330.86	348.63	330.25	309.78	348.19	301.12	313.89
45	394.98	369	353.46	376.75	355.45	330.97	375.15	323.19	335.96
50	424.2	397.92	375.39	404.84	383.14	352.72	401.95	342.63	358.64
55	453.54	424.78	397.52	432.04	410.73	373.85	428.15	366.07	381.72
60	485.24	452.42	420.09	460.75	436.54	395.4	455.34	389.19	406.05
65	518.76	484.29	443.23	491.49	466.99	417.89	484.28	412.17	430.89
70		516.66	469.7	523.93	499.72	440.85	514.93	434.12	459.38
75			498.3		534.1	467.46		459.46	492.07
80			529.33			496.54		487.42	528.91
85						528.18		516.35	
90									

Tabla B.4.3. Resultados del producto hidrotratado analizada por destilación simulada siguiendo el método ASTM D-5307 a 100 Kg/cm².

LHSV, h ⁻¹	1.5			1.25			1		
Temperatura, °C	380	400	420	380	400	420	380	400	420
0	82.32	82.8	68.91	78.39	84.46	68.93	83.04	81.65	62.44
5	157.43	143.33	149.52	149.46	151.11	148.11	151.31	140.55	135.67
10	201.06	184.4	185.73	187.62	184.45	180.34	192.91	179.2	172.68
15	236.45	217.33	214.88	220.38	216.9	208.86	227.11	213.72	200.74
20	268.77	245.83	238.51	251.79	243.73	232.86	257.67	241.66	225.82
25	300.41	269.98	262.33	279.75	268.75	254.54	288.7	268.19	249.15
30	330.75	296.78	285.21	307.16	295.3	276.81	317.91	295.81	270.99
35	361.74	322.07	305.67	335.2	320.22	298.9	347.49	322.21	293.66
40	391.76	347.95	326.46	363.91	346.11	318.27	377.48	349.19	314.82
45	421.42	373.69	348.06	391.52	371.55	340.04	406.99	375.89	336.09
50	451.79	399.73	369.97	419.4	396.93	361.29	435.62	402.67	358.03
55	484.43	425.62	392.11	446.71	422.25	382.51	465.94	428.85	380.18
60	518.8	452.38	415.77	475.81	447.71	404.65	497.56	456.04	402.78
65		480.62	439.12	506.02	474.59	426.68	530.8	484.84	425.61
70		510.8	465.81		503.48	448.96		515.91	448.67
75			494.49		534.54	474.92			475.68
80			525.96			502.08			503.94
85						531.42			534.99
90									

Tabla B.4.3. Continuación

LHSV, h ⁻¹	0.75			0.5			0.33		
Temperatura, °C	380	400	420	380	400	420	380	400	420
0	78.51	82.03	69.52	76.63	87.91	67.4	119.88	83.98	65.18
5	144.55	143.16	139.82	146.24	154.03	137.85	176.06	146.96	135.32
10	186.25	181.4	173.86	186.48	190.73	171.73	211.49	182.03	167.01
15	219.83	214.86	200.62	219.72	219.31	197.93	239.38	213.24	193.47
20	252.01	240.87	224.48	251.66	246.46	221.48	265.89	238.16	214.39
25	280.69	266.13	246.79	280.4	269.22	244.63	292.45	263.4	233.69
30	308.96	292.78	258.28	308.77	294.89	266.4	317.92	289.33	252.93
35	337.82	317.65	289.1	337.72	318.8	287.78	343.1	314.24	271.46
40	366.75	343.36	309.69	366.37	343.8	308.83	368.54	338.97	290.92
45	394.11	368.64	330	393.38	368.37	329.62	392.92	363.91	308.97
50	421.9	393.4	351.58	421.06	392.21	351.34	417.88	388.14	327.47
55	449.26	419.1	372.76	448.35	417.25	372.6	441.96	413.03	346.14
60	478.46	444.2	394.39	477.36	441.73	394.24	467.86	437.46	365.65
65	509.14	471.23	416.92	507.75	468.18	417.24	494.89	463.89	384.81
70		500.1	439.32		496.54	440.58	522.7	492.11	405.17
75		530.7	465.22		526.38	467.96		522.33	426.06
80			492.88			497.82			448.35
85			523.13			531.51			475.26
90									505.09

Anexo B.5 Modelo cinético de hidrodeshidrogenación para Vanadio

a) Información experimental.

En la **Figura B.5.1** se presenta el efecto de la temperatura y el LHSV en la reducción de Vanadio en donde se observa claramente que cuando el LHSV se reduce y consecuentemente la severidad de reacción incrementa, el contenido de metales (Vanadio) es menor a 25 ppm a una temperatura de 420 °C.

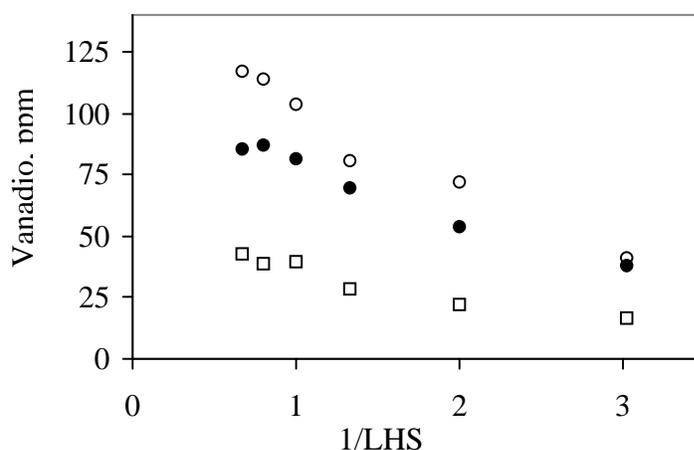


Figura B.5.1. Efecto del LHSV y de la temperatura en el contenido de metales (Vanadio) en el producto a una presión de 70 Kg/cm² y relación H₂/hidrocarburo de 5000 ft³/bbl.

(○) 380 °C, (●) 400 °C y (□) 420 °C.

b) Estimación de parámetros cinéticos.

El orden de la reacción para el Vanadio y la constante cinética se obtuvieron minimizando la función objetivo basada en la suma de los errores al cuadrado (SCE, **Ecuación 3.13**) entre el contenido de Vanadio en el producto experimental y calculado con la **Ecuación 3.12**. Para la HDM del Vanadio en la **Figura B.5.2** se muestra una representación gráfica de la **Ecuación 3.12**, con un orden de reacción de 2.2 que minimiza la función.

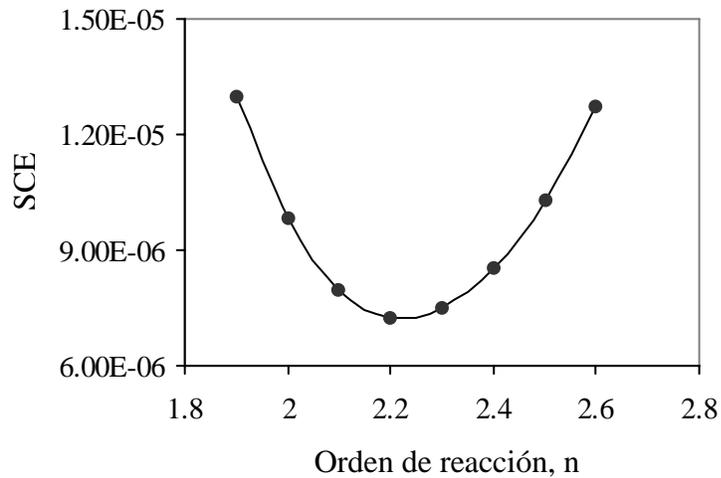


Figura B.5.2. Representación gráfica para obtener el orden reacción para la reducción de V
 $n = 2.2$.

En la **Figura B.5.3** se presenta los valores de la constante cinética calculadas con la **Ecuación 3.12** a diferentes temperaturas, con un orden de reacción estimado para Vanadio de 2.2. El coeficiente de correlación para todos los casos fue virtualmente la unidad.

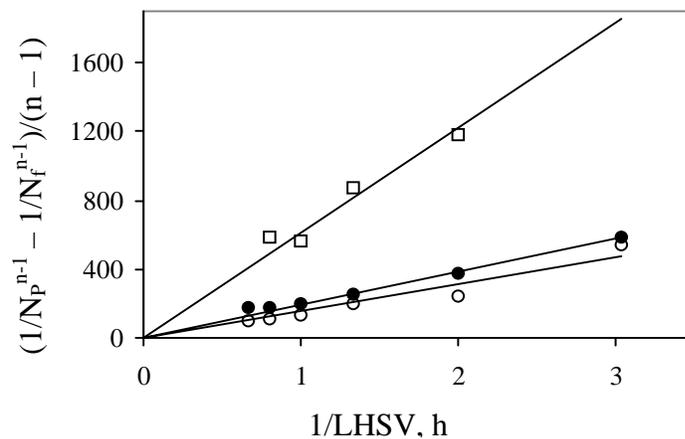


Figura B.5.3. Representación gráfica para obtener la constante cinética k_i .

○) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C.

Los valores de las energías de activación y los factores de frecuencia para la reacción de reducción de Níquel y Vanadio se presentan en la **Tabla 3.5**, estas energías de activación son muy parecidas entre sí, las cuales se encuentran dentro del intervalo que se reportan en la literatura.

La **Figura B.5.4** muestra la gráfica de la expresión de Arrhenius dada por la Ecuación 2.34 para la constante cinética.

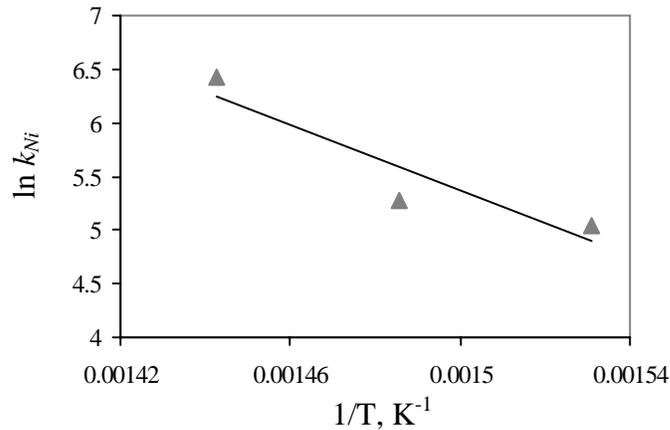


Figura B.5.4. Estimación de parámetros cinéticos con la función de Arrhenius.

c) Predicciones con el modelo cinético

Una comparación entre la composición vanadio en el producto experimental y la calculada usando los parámetros cinéticos reportados en la **Tabla 3.5** se muestra en la **Figura B.5.5**. Se observa una buena correspondencia entre ambos valores con un error absoluto promedio menor al 6 % a una presión de 70 Kg/cm² en el intervalo de temperatura entre 380-420 °C.

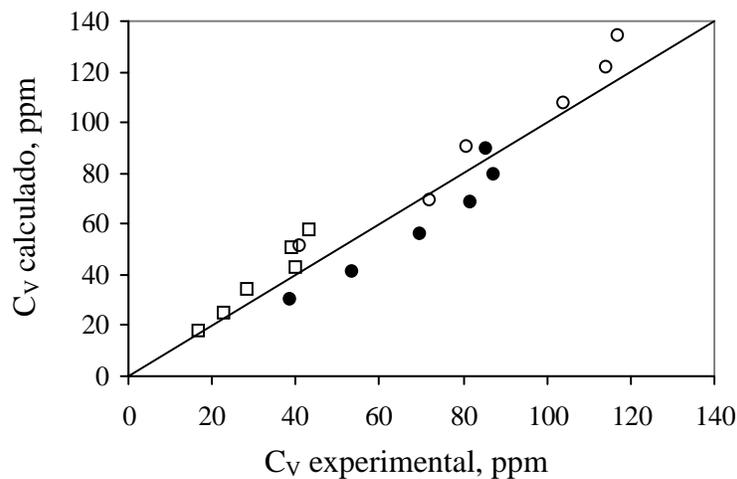


Figura B.5.5. Comparación entre la cantidad de Vanadio experimental y calculada.

(○) 380 °C, (●) 400 °C, (□) 420 °C

Anexo C: Integración térmica (caso A)

Los resultados de la temperatura de entrada y salida, y la carga térmica de cada unidad se presentan en la **Tabla C.1**.

Tabla C.1. Corrientes de proceso de la planta de HDT (Caso A).

Clave	Servicio	Q x 10 ⁷ Kcal/h	Caliente		Fría	
			T ₁ °C	T ₂ °C	t ₁ °C	t ₂ °C
EA-1	Cambiador carga/efluente de reactor	0.7249	134.7	120.1	38.35	90
EA-2	Cambiador carga/efluente de reactor	0.8416	199.5	169.5	90	144
EA-3	Cambiador crudo desalado/efluente de reactor	6.5920	412.8	199.5	119.2	310
EA-4	Cambiador efluente de reactor/agua desalado	0.0851	169.5	166.6	120	144
EA-5	Cambiador efluente de reactor/crudo mejorado	0.3776	166.6	152.7	120	140
EA-6	Enfriador efluente del reactor	1.070	70	50		
EA-7	Cambiador crudo mejorado/crudo estabilizado	1.203	146	59	42.02	120
EA-8	Enfriador domos de torre DA-1	0.488	139.8	50		
EA-9	Cambiador agua desalado/salmuera	0.3098	142	51.61	30	120
EC-1	Aeroenfriadores de crudo mejorado	2.020	120.1	70		
H-1	Calentador de crudo Maya desalado	1.2205			310	400

En la **Figura C.1** se muestra el diagrama de flujo del proceso de HDT para el caso A donde se agrega un intercambio de calor EA-3 para precalentar el hidrógeno con el efluente del reactor.

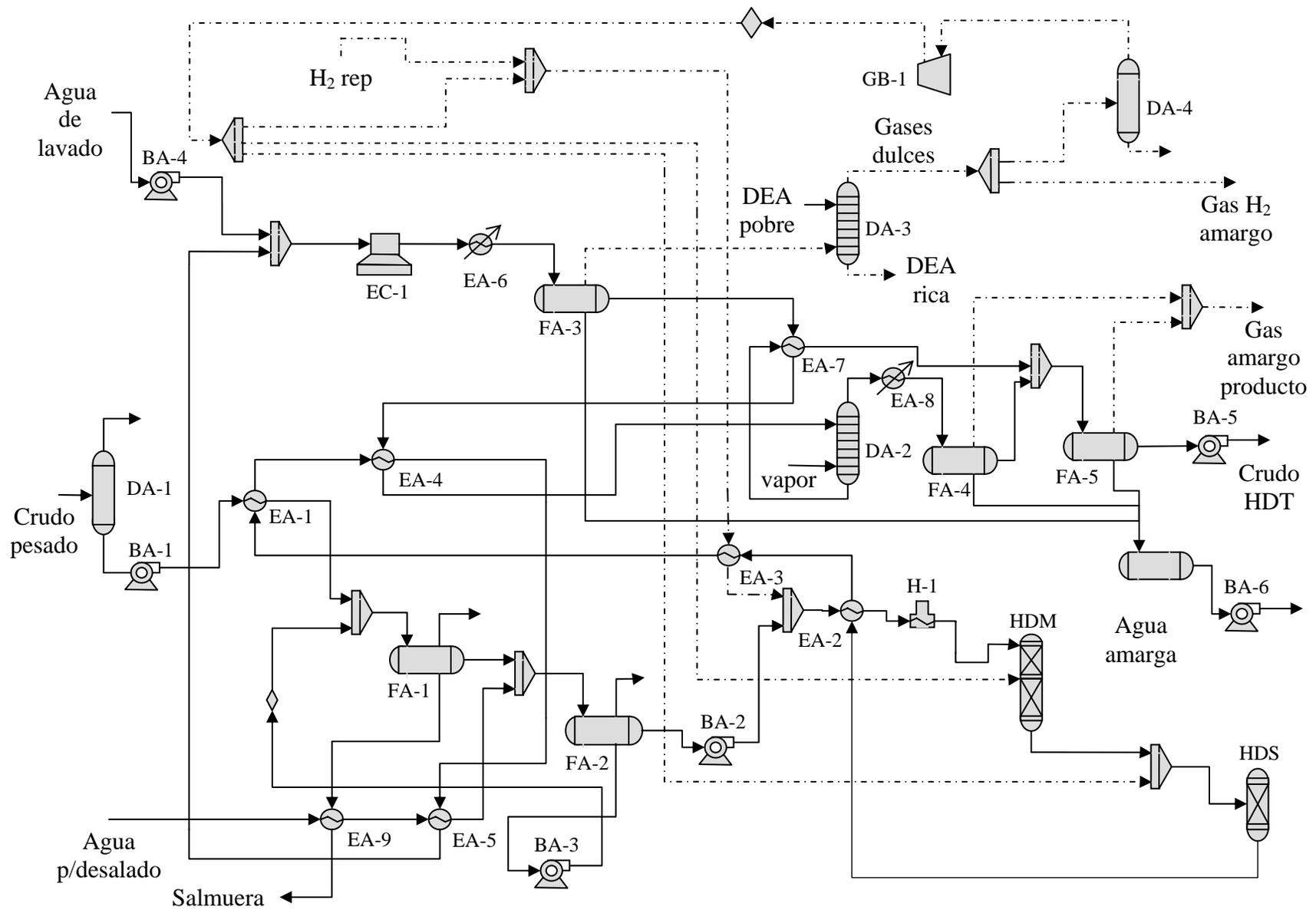


Figura C.1. Diagrama del proceso de HDT de crudo pesado para el precalentamiento de H_2 . - - - - flujo de gas, H_2 .

C.1. ΔT mínima óptima

El valor de la ΔT mínima óptima fue de 45 °C basado en los resultados presentados en la **Tabla C.1**.

C.2. Curva compuesta

La **Figura C.2** se muestra la curva compuesta del proceso de HDT para crudo pesado; en ellas se pueden observar los requerimientos de calentamiento y enfriamiento.

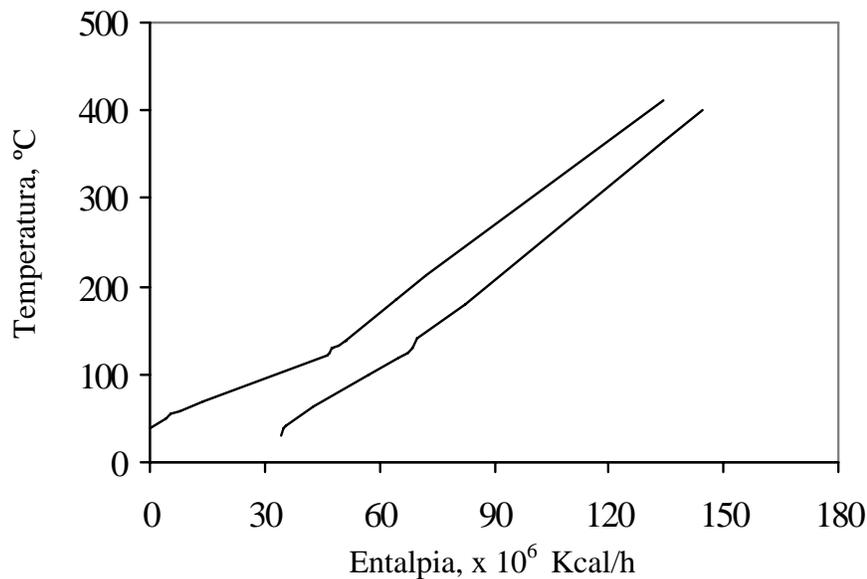


Figura C.2. La curva compuesta del proceso de HDT. Caso de precalentamiento de H_2 .

C.3. Gran curva compuesta

En la **Figura C.3** se muestra la gran curva compuesta del proceso de HDT, donde se observan la cantidad de energía requerida de enfriamiento y calentamiento, calor recuperado y los niveles de temperatura en que se necesita la energía.

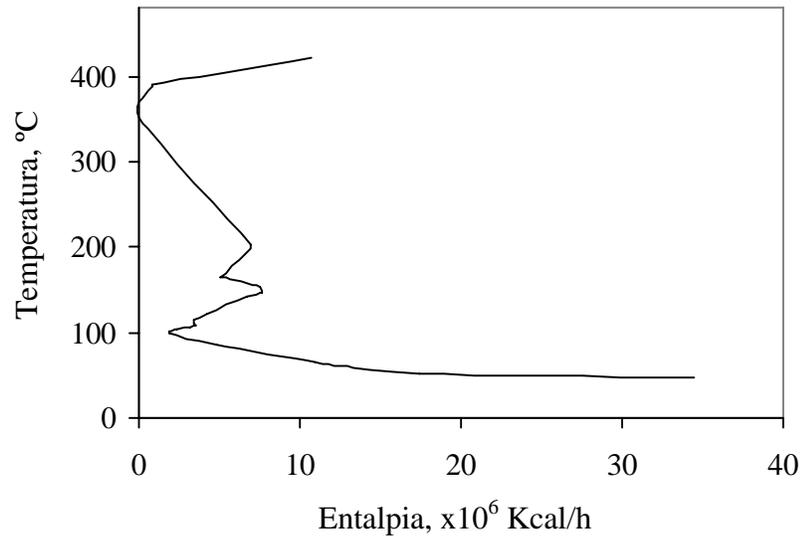


Figura C.3. La gran curva compuesta del proceso de HDT (caso A).

En la **Tabla C.2** se presentan los requerimientos de calentamiento y enfriamiento, el calor recuperado y la temperatura pinch para las corrientes caliente y fría del proceso de HDT para el caso cuando se precalienta el hidrógeno.

Tabla C.2. Resultados energéticos para la planta de HDT (caso A).

Concepto	Valores
ΔT mínima óptima, °C	30
Requerimientos de calentamiento, Kcal/h	110,180,000
Servicio de calentamiento, Kcal/h	10,700,000
Requerimientos de enfriamiento, Kcal/h	134,005,000
Servicio de enfriamiento, Kcal/h	34,525,000
Calor recuperado, Kcal/h	99,480,000
Temperatura pinch corriente caliente, °C	375
Temperatura pinch corriente fría, °C	330

Bibliografía

1. Ahmed, T., "Hydrocarbon Phase Behavior", Gulf Publishing, Houston (1989).
2. Ancheyta J., Angeles M. J., Macías M. J., Marroquín G., y Morales R., "Changes in Apparent Reaction Order and Activation Energy in the Hydrodesulfurization of Real Feedstocks", *Energy & Fuels*, Vol. 16, 1, (2002), 189-193.
3. Ancheyta J., Bentacourt G., Marroquin G., Centeno G., Castañeda L., Alonso F., Muñoz J. A., Gómez Ma. T., y Rayo P., "Hydroprocessing of Maya Heavy Crude Oil in Two reaction Stages", *Applied Catalysis A: General*, 233, (2002), 159-170.
4. Ancheyta Juárez J., Bentacourt-Rivera G., Marroquin Sánchez G., Pérez Arellano A. M., Maity S. K., Córtez Ma. T., del Río Soto R., "An Exploratory Study for Obtaining Synthetic Crudes from Heavy Crude Oils via Hydrotreating", *Energy & Fuels*, Vol. 15, (2001), 120-127.
5. Ancheyta J., Marroquín G., Angeles M. J., Macías M. J., Pitault I., Forissier M., y Morales R., "Some Experimental Observations of Mass Transfer Limitations in a Hydrotreating Trickle-Bed Pilot Reactor", *Energy & fuels*, 16, (2002), 1059-1067.
6. Ancheyta J., Sánchez S., y Rodríguez M. A., "Kinetic Modeling of Hydrocracking of Heavy Oil Fractions: A Review", *Catalysis Today*, 109, (2005), 76-92.
7. Pemex, Anuario estadístico, (2007)
8. Aoyagi K, McCaffrey W. C., y Gray M. R., "Kinetics of Hydrocracking and Hydrotreating of Coker and Oilsands Gas Oils", *Petroleum Science and Technology*, 21, (2003), 997-1015.
9. Ayasse A. R., Nagaishi H., Chan E. W., y Gray M. R., "Lumped Kinetics of Hydrocracking of Bitumen", *Fuel*, vol. 76, No. 11, (1997), 1025 - 1033.

10. Beaton W., y Bertolacini R. J., "Resid Hydroprocessing at Amoco", *Catalysis Reviews Science and Engineering*, vol. 33, No. 3 y 4, (1991), 281-317.
11. Bej S. K., Dalai A. K., y Adjaye J., "Comparison of Hydrodenitrogenation of Basic and Nonbasic Nitrogen Compounds Present in Oil Sands Derived Heavy Gas Oil", *Energy & Fuels*, 15, (2001), 377-383.
12. Bhaskar M., Valavarasu G., Sairam B., Balaraman K. S., y Balu K., "Three-Phase Reactor Model to Simulate the Performance of Pilot-Plant and Industrial Trickle-Bed Reactors Sustaining Hydrotreating Reactions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, (2004), 6654-6669.
13. Botchwey C., Dalai A. K., Adjaye J., "Kinetics of Bitumen-Derived Gas Oil Upgrading Using a Commercial NiMo/Al₂O₃ Catalyst", *J. Can. Chem. Eng.*, 82, (2004), 478-487.
14. Callejas M. A., y Martínez M. T., "Hydrocracking of a Maya Residue. Kinetics and Product Yield Distributions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, (1999). 3285-3289.
15. Dudukovic M. P., Larachi F., y Mills P. L., "Multiphase Catalytic Reactors: A Perspective on Current Knowledge and Future Trends", *Catalyst Reviews*, 44, 1, (2002), 123-246.
16. Froment G. F., y Bischoff K. B., "Chemical Reactor Analysis and Design", 2nd ed. John Wiley & Sons, (1990).
17. Froment G. F., Depauw G. A. y Vanrysselberghe V., "Kinetic Modeling and Reactor Simulation in Hydrodesulfurization of Oil Fractions" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, (1994), 2975-2988.
18. Frye C. G., y Mosby J. F., "Kinetics of Hydrodesulfurization", *Chem. Eng. Prog.*, 63, (1967), 66.

19. Gates B. C., Katzer J. R., y Schuit G. C., "Chemistry of Catalytic Processes", 3th ed., McGraw-Hill, New York, (1979).
20. Gianetto A., Baldi G., y Speccia V., "Absorption in Packed Towers with Concurrent Downward High-Velocity Flows - II: Mass Transfer", *AIChE Journal*, 19, (1973), 916.
21. Girgis M. J., y Gates B. C., "Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 30, (1991), 2021-2058.
22. Goto S., y Smith J. M., "Trickle Bed Reactor Performance: I. Holdup and Mass Transfer Effects", *J. AIChE*, 21, (1975), 706.
23. Guevara E., Nuñez G., y Gonzalez J. "Highly viscous Oil Transportation Methods in the Venezuela Oil Industry", 15th World Petroleum Congress (Beijin 10/12 – 16/97) proceeding, Vol. 2, (1998), 495-502.
24. Hendry J. E., Rudd D. F., y Seader J. D., "Synthesis in the Desing of Chemical Processes", *AIChE J.*, Vol. 19, No. 1, (1973).
25. Hirose T., Toda M., y Sato Y., "Liquid Phase Mass Transfer in Packed Bed Reactor with Cocurrent Gas-Liquid Downflow", *J. Chem. Engng.*, 7, (Japón 1974), 18.
26. Hofmann H., "Hydrodynamics, Transport Phenomena, and Mathematical Models in Trickle-Bed Reactors", *International Chemical Engineering*, Vol. 17, No. 1, (1977), 19-28.
27. Instituto Mexicano del Petroleo, "Ingeniería Básica de la Planta HDS de Gasóleos en la Refinería Francisco I. Madero", Ed. ABB Lummus Global Inc., No. 2, Julio 1998.

28. Katzer J. R., y Sivasubramanian R., "Process and Catalyst Needs for Hydrodenitrogenation", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 20, (1979), 155-208.
29. Korsten H. y Hoffmann U., "Three-Phase Reactor Model for Hydrotreating in Pilot Trickle-Bed Reactors", *AIChE Journal*, Vol. 42, No. 5, (Mayo 1996), 1350-1360.
30. Kravanja Z. y Glavic P., "Cost Targeting for HEN Through Simultaneous Optimization Approach: A Unified Pinch Technology and Mathematical Programming Design of Large HEN", *Comp. Chem. Eng.*, Vol. 21, No. 8, (1997), 833-853.
31. Kum H., Garcia J., Morales A., Caprioli L., Galiasso R., Salazar A. "Hidrotratamiento de Crudos Pesados y de Residuales", *Boletín Técnico INTEVEP.*, Vol. 13, No. 4, (1984), 239-251.
32. Le Page J. F., "Applied Heterogeneous Catalysis", Editions Technip, Paris, (1987).
33. Lee B., y Kesler M. G., "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States", *J. AIChE*, Vol. 21, No. 3, (1975), 510-527.
34. Lee B., y Kesler M. G., "Improve Prediction of Enthalpy of Fractions", *Hydrocarbon Processing*, (Marzo 1976), 153-158.
35. Lemberon J. L., y Guisnet M., "Phenanthrene Hydroconversion as a Potential Test Reaction for the Hydrogenation and Cracking Properties of Coal Hydroliquefaction Catalysts", *Appl. Catal.*, 13, (1984), 181-192.
36. Levenspiel O., "The Chemical Reactor Omnibook" Oregon State Univ., Corvallis, (1989).

37. Linnhoff B. y Flower J. R., "Synthesis of Heat Exchanger Networks", *AIChE J.*, 24, (1978), 633-653.
38. Linnhoff March, "Introduction to Pinch Technology", England (1998).
39. Longstaff D. C., Balaji G. V., Kim J. W., Kwart S., Tsai C. H., Hanson F. V. "Hydrotrating Uinta Basin Bitumen Derived Heavy Oils", UINTAR, Heavy Crude and Tar Sand 6th internationale conference (Houston 2/12 -17-95) proceeding, Vol. 2, (1995), 427-439.
40. Marquardt D. W., "SIAM", *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 2, (1963), 431-441.
41. McCulloch D. C., "Deep Desulfurization by Selective Adsorption of Dibenzothiophenes on Ag/SBA-15 and Ag/SBA SiO₂", *Appl. Ind. Catal.*, I, (1983), 69.
42. Mears D. E., "The Role of Axial Dispersion in Trickle-Flow Laboratory Reactors", *Chemical Engineering Science*, 26, (1971), 1361.
43. Morales P., "Evaluación Experimental a Escala Piloto de Esquemas de Proceso para el Hidrotratamiento Catalítico de Gasóleos de Vacío", tesis de maestría, (Mayo 2002).
44. Muñoz J. A., "Impacto Energético al incorporar una Planta de Hidrotratamiento de Crudo Pesado en un Esquema de Refinación de Petróleo", tesis de Doctorado, (Mayo 2004).
45. Nag N. K. "New Support Finds Application in Severe Hydrotrating", NPRA Annual Meeting (San Francisco, California), March, (1989), 19-21.
46. Orthan Tarhan M., "Catalytic Reactor Desing", Ed. McGraw-Hill, (1983), 1-238.

47. Parijs I. A. Van, y Froment G. F., "Kinetics of Hydrodesulfurization on a CoMo/Al₂O₃ Catalyst: 1. Kinetics of the Hydrogenolysis of Thiophene" *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25, (1986), 437.
48. Peng D.Y., y Robinson D. B., "A New Two-Constants Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, (1976), 59.
49. Perego C., y Peratello S., "Experimental Methods in Catalytic Kinetics", *Catalysis Today*, 52, (1999), 133 – 145.
50. Peris J. P., Laurent J., Espeillac M., y Hennico A., "The HYVAHL Hydrotreating process, the Solution for Maximum Upgrading of Residues and Heavy Crude Oils", UNITAR 5TH International Conference (Caracas 8/4 -9/91) proceedings, 4, (1991), 25 - 36
51. Perry R. H., y Green D., "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 6th ed., McGraw-Hill, New York (1984).
52. Reid R. C., Prausnitz J. M., y Poling B. E., "The Properties of Gases & Liquids", 4th Edition, McGraw-Hill, New York, (1987).
53. Reiss L. P., "Concurrent Gas-Liquid Contacting in Packed Columns", *Ind. Engng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 6, (1967), 486.
54. Rodríguez N., y Rosas J. A., "Evolución de la Calidad del Diesel en México", *Refinación Petróleos Mexicanos*, Subdirección de producción, (1993)
55. Rudd D. F., Hendry J. E., y Seader J. D., "Synthesis in the Design of Chemical Processes", *J. AIChE*, 19, (1973), 1.
56. Satterfield C. N., "Trickle Bed Reactors", *AIChE*, 21, (1975), 209
57. Schuetze B. "How to Upgrade Heavy Feeds", *Hydrocarbon Processing*, February (1984).

-
58. Soave G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", Chem. Eng. Sci., 27, (1972), 1197.
 59. Speight J. G., "The Desulfurization of heavy Oils and Residua", Chemical Industries/4, Marcel Dekker, Inc. (1981).
 60. Technical Data Book-Petroleum Refining, American Petroleum Institute, Washington DC., (1976) .
 61. Urquhart R. D. "Heavy Oil Transportation... Present and Future", J. Can. Pet Technol, Vol. 25, No. 2, (1986), 68-71.
 62. Yui S., y Hubbard P., " Kinetic EIT Best Method for Determining Catalyst Bed Temperature", Journal Gas Oil, 6, (2000), 57.
 63. Yui S. M., y Sanford E. C., "Kinetics of Aromatics Hydrogenation and Prediction of Cetane Number of Synthetic Distillates", 50Th API, Refinig Dep. Midyear Meet, 5/13, 16/85, 290-297.