

PREDICCIÓN DE LA CURVA DE RUPTURA DE UN REACTOR DE LECHO FIJO DE HIDROPROCESAMIENTO DE ACEITE PESADO

PREDICTION OF THE BREAKTHROUGH CURVE OF A FIXED BED REACTOR OF HYDROPROCESSING OF HEAVY OIL

Maricruz Morales-Blancas¹, Issis C. Romero-Ibarra², Ma. del Carmen Monterrubio-Badillo¹, Gustavo Gutiérrez-Sánchez¹, Fabián S. Mederos-Nieto¹, Ignacio Elizalde^{1*}

(1) Instituto Politécnico Nacional, Centro Mexicano para la Producción más Limpia (CMP+L-IPN), Av. Acueducto s/n, Col. Barrio la Laguna Ticomán, Ciudad de México, C.P. 07340 – México

(2) Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas (UPIITA-IPN), Av. IPN No. 2580, Col. Barrio la Laguna Ticomán, Ciudad de México, C.P. 07340 – México

*autor de la correspondencia (e-mail: ielizaldem@gmail.com)

Recibido: 20/04/2020 - Evaluado: 29/05/2020 - Aceptado: 11/06/2020

RESUMEN

Se desarrolló la solución numérica de un modelo de reactor de lecho fijo de hidroprocesamiento de aceite pesado para determinar los perfiles de desactivación intrapartícula, a lo largo del reactor y como una función del tiempo de utilización del catalizador, basándose en la hipótesis del medio continuo, con la finalidad de obtener la curva de ruptura para un conjunto particular de parámetros y condiciones de reacción. Se varió el número de segmentos en dirección espacial y los incrementos de tiempo para la convergencia del modelo. Para las condiciones simuladas se encontró un frente de pérdida de sitios, desde la entrada del reactor hacia la salida, como función del tiempo. Los perfiles hallados a partir de las simulaciones están en correspondencia con las observaciones experimentales previas. La curva de ruptura permitió la determinación del máximo tiempo de utilización del catalizador para alcanzar un nivel predeterminado de conversión del reactivo.

ABSTRACT

The numerical solution of a heavy oil hydroprocessing fixed bed reactor model was developed to determine the intraparticle deactivation profiles, throughout the reactor and as a function of time-on-stream, based on the continuous hypothesis, in order to obtain the breakthrough curve for a particular set of reaction parameters and conditions. The number of segments in spatial direction and the increments in time for model convergence were varied. For the simulated conditions, a site loss front was found, from the reactor inlet to the outlet, as a function of time. The profiles found from the simulations are in correspondence with the previous experimental observations. The breakdown curve allowed the determination of the maximum time of catalyst use to reach a predetermined level of reagent conversion.

Palabras clave: hidrotratamiento, simulación de la desactivación, curva de ruptura, perfiles de concentración
Keywords: hydrotreating, deactivation simulation, breakthrough curve, concentration profiles

INTRODUCCIÓN

El aprovechamiento de crudos pesados y fracciones residuales de petróleo es cada vez más necesario, debido al inevitable agotamiento de crudos ligeros y la sostenida demanda de combustibles convencionales (Hirsch, 2006; Hughes & Rudolph, 2011). Asimismo, es necesario el procesamiento de estos crudos pesados, ya que están disponibles y son de menor costo, y en algunos casos son parte importante de las reservas y de la seguridad energética de los países. Adicionalmente, existen residuales de procesos y recuperados de sitios contaminados que son susceptibles de ser valorizados en lugar de disponerlos.

Existen diversas tecnologías para convertir las fracciones pesadas de petróleo, dentro de las cuales el hidroprocesamiento es una alternativa atractiva (Rana *et al.*, 2007). El hidroprocesamiento de cargas de petróleo pesado es complejo debido a sus propiedades de transporte y termodinámicas tales como su alta densidad y viscosidad, así como la alta concentración de heteroátomos como azufre y metales (Rana *et al.*, 2008). Para remover los heteroátomos y reducir las reacciones secundarias indeseables durante el procesamiento de esas cargas pesadas se puede utilizar el reactor de lecho fijo (Mederos *et al.*, 2009).

Debido al carácter refractario de los compuestos presentes en los crudos pesados, es necesario operar los reactores en condiciones severas, es decir, valores de espacio velocidad bajos, altas presiones, y gran exceso de hidrógeno, así como altas temperaturas (Rana *et al.*, 2007). Se requieren también catalizadores específicos, selectivos, por lo cual éstos deben ser diseñados apropiadamente de tal manera que favorezcan el ingreso de las moléculas de alto peso molecular en los poros del catalizador donde está la mayor cantidad de sitios activos (Baltus & Anderson, 1983).

Para una unidad de reacción industrial, un factor crucial es la consideración de la vida útil del catalizador empleado. Se sabe que a medida que se incrementa el tiempo de utilización del catalizador, éste pierde su actividad (Froment *et al.*, 2010). Las principales causas de ello cuando se procesan crudos pesados y fracciones residuales son el taponamiento de poros por reducción del diámetro y el bloqueo de sitios activos (Furimsky & Massoth, 1999; Marafi *et al.*, 2010). Aunque el principal interés de la desactivación es a nivel industrial, es necesario reconocer que a todos los niveles experimentales ocurre este fenómeno, por lo cual su entendimiento es imperativo.

En varias contribuciones científicas se ha considerado que el proceso de desactivación puede aproximarse de manera razonable con modelos representativos de pérdida de actividad de una partícula catalítica promedio, es decir, sin considerar las variaciones longitudinales en el reactor (Sadighi *et al.*, 2010). En otros casos, sin embargo, se ha evidenciado que esto no es una aproximación adecuada, y se prefieren otras hipótesis (Torres *et al.*, 2014). En efecto, estudiando moléculas modelo Janssens *et al.* (1997), han demostrado que existen perfiles de concentración de depósitos al interior de la partícula, los cuales varían como una función de la posición longitudinal en el lecho catalítico de un reactor.

Cuando se procesan crudos pesados y residuales se prevé el comportamiento de distintos perfiles de desactivación en el reactor, y por ello se consideran diferentes diseños de los sólidos para maximizar su vida útil, manteniendo en un nivel aceptable la remoción de los contaminantes (Liu *et al.*, 2009). Para lo anterior, un diseño de proceso consiste en utilizar una serie de lechos catalíticos, colocando en el primero un catalizador con poros relativamente grandes, lo cual permite la remoción de metales (níquel y vanadio, principalmente que están en los compuestos de mayor peso molecular) a niveles adecuados durante tiempos de utilización largos, para que luego los productos del primer reactor puedan tratarse con los subsiguientes catalizadores de los lechos posteriores, sensibles a pérdida de actividad por metales y que remueven el azufre y nitrógeno, entre otros (Ancheyta, 2016).

Existen diferentes estudios que abordan la desactivación, que incluyen desde aspectos experimentales hasta tratamientos matemáticos con diferentes niveles de complejidad, así como correlaciones empíricas (Ancheyta, 2016; Sámano *et al.*, 2020). Mientras que los análisis experimentales son ineludibles, costosos y tardados, si se complementa la información experimental con modelos predictivos, es posible inferir con menor incertidumbre el

desempeño del catalizador en un proceso a diferentes escalas y con diferentes tiempos de utilización. Asimismo, es necesario estudiar de manera conjunta el fenómeno de la desactivación, con las causas que lo originan, no de manera separada, solo atendiendo el efecto o la causa. Esto se logra mediante la integración en modelos matemáticos de la información experimental y las leyes de conservación, así como relaciones matemáticas adicionales y correlaciones.

Elizalde & Ancheyta (2014a), realizaron la modelación matemática de la desactivación debida a la hidrodesintegración de un residuo empleando la cinética de agrupamiento continuo, considerando un sistema pseudohomogéneo. En otra contribución Elizalde & Ancheyta (2014b), simularon la desactivación a tiempos largos de operación del reactor debido al depósito de metales y sulfuros metálicos, considerando como principal causa de la desactivación la pérdida de sitios debido a la reducción del diámetro de los poros. En esa investigación se consideró una sola reacción y de carácter irreversible, y no se modeló la distribución de concentraciones en las partículas catalíticas a lo largo del reactor. Asimismo, Elizalde & Ancheyta (2014c), realizaron la simulación de las etapas de desactivación de catalizadores inicial e intermedia considerando diferentes tipos de sitio para cada etapa. Se asumió un comportamiento pseudohomogéneo de la mezcla de reacción.

Rodríguez *et al.* (2018), realizaron una revisión sobre el tema de desactivación debida al hidroprocesamiento. Ellos destacaron que los modelos que permiten predecir la etapa inicial e intermedia de desactivación debidas a depósitos de coque y sulfuros metálicos son más útiles, pero no mencionaron la importancia de la descripción interna del reactor, es decir la importancia de los perfiles de depósitos a nivel partícula y a lo largo del reactor.

La modelación matemática de la desactivación a nivel partícula catalítica y a nivel reactor no es una tarea sencilla. En efecto, para hacer esta modelación de manera adecuada, es necesario contar con suficiente información experimental a estas dos escalas. Pero debido a los altos costos económicos para obtener los parámetros de manera experimental, en ocasiones la modelación detallada no es viable. Comúnmente para modelar la desactivación de las partículas catalíticas se realiza la suposición que la distribución de los poros pueden ser representados adecuadamente por un solo tamaño de poro, el promedio. Sin embargo, para estudios más detallados es necesario describir la estructura del soporte, específicamente la distribución del tamaño del poro, así como sus interconexiones (Keil, 1999).

Comúnmente se utiliza el factor de tortuosidad para el cálculo del coeficiente global de difusión intrapartícula como una corrección, considerando el resultado como un coeficiente efectivo de difusión el cual es constante. Si existen depósitos apreciables en los poros del catalizador debido a la dinámica de este proceso, se induce un cambio en el diámetro de los poros catalíticos afectando la difusión de las especies (Elizalde & Ancheyta, 2014b); o también es posible que se pierdan los sitios reduciendo las interconexiones, o ambas cosas. Los modelos de percolación permiten simular el comportamiento de los depósitos de coque a tiempos cortos de operación o depósitos de sulfuros metálicos a tiempos relativamente largos considerando la reducción del volumen de poro al perder interconexiones (Keil, 1999; Vogelaar *et al.*, 2006).

El propósito de este trabajo es implementar un modelo matemático, previamente desarrollado por Vogelaar *et al.*, (2006), para compuestos modelo, para simular la desactivación de un lecho catalítico a lo largo de su coordenada axial y que también permita conocer los perfiles de desactivación intrapartícula con el tiempo, utilizando un modelo de percolación que permita simular la pérdida interna de volumen catalítico y por tanto de sitios en el interior de los *pellets*, al tratar una carga compleja. La finalidad es generar la curva de ruptura que permita identificar a qué tiempo, dado un conjunto de parámetros cinéticos y de operación, el lecho catalítico deja de ser útil para hidroprocesar una carga particular de petróleo.

MODELO MATEMÁTICO

El modelo desarrollado por Vogelaar *et al.* (2006) se utilizó en este trabajo. Considera las dos escalas de desactivación, a nivel lecho del reactor (dirección axial) y a nivel partícula (solo dirección radial).

Se tomó la siguiente aproximación para las rutas de reacción durante el hidrotratamiento (Fig. 1). Puesto que el hidrógeno está en exceso, no se toma en consideración como un limitante de la reacción. Se utilizó el agrupamiento o *lumping* para designar por un solo compuesto el conjunto de reactivos, intermediarios y productos, respectivamente, así como especies depositadas causantes de la desactivación.

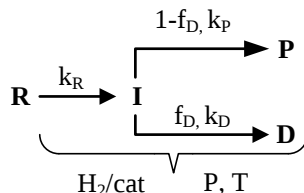


Fig. 1: Rutas de reacción y de producción de depósitos en la superficie del catalizador.

En la figura 1; R es el *lump* que represente los reactivos, I intermediarios, P productos y D los depósitos. Los coeficientes de rapidez tienen unidades de recíproco de tiempo y f_D es la probabilidad de que ocurra el depósito, y toma valores de 0 a 1.

De acuerdo con el esquema anterior, y asumiendo un orden de reacción unitario para cada reacción, sin considerar la reversibilidad de las reacciones, se tienen las siguientes expresiones de rapidez (r_i):

$$r_R = -k_R C_R \quad (1)$$

$$r_I = k_I C_I - k_R C_R \quad (2)$$

$$r_P = k_I (1 - f_D) C_I \quad (3)$$

$$r_D = k_I f_D C_I \quad (4)$$

Modelo a escala partícula

Se asume que el bloqueo de poros o constricción es el principal mecanismo de desactivación.

El balance de materia para las especies que se difunden dentro del catalizador, para un elemento de sólido (Δr), considerándolo como un medio isotrópico en dirección radial (r), está dado por (Vogelaar *et al.*, 2006):

$$\Omega \Delta r \frac{\partial(\varepsilon_A C_i)}{\partial t} = \frac{\Omega \varepsilon_E}{\varepsilon_0} D_e \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r+\Delta r} - \frac{\Omega \varepsilon_E}{\varepsilon_0} D_e \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_r + \Omega \Delta r \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_0} \bar{r}_i \quad (5)$$

Del lado izquierdo de la ec. 5 se tiene representada la acumulación; los 2 primeros términos del lado derecho son de entrada y salida en el elemento de partícula considerado y el último término indica la desaparición/generación por reacción química, utilizando la expresión de rapidez de reacción como un valor promedio en el elemento de volumen ($\bar{r}_i$). Ver la sección de Nomenclatura para descripción de las otras variables.

Tomando el límite cuando Δr tiende a cero, y arreglando los términos resultantes, se obtiene la ecuación 6:

$$\varepsilon_0 \frac{\partial(\phi_A C_i)}{\partial t} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial}{\partial r} \left(\Omega D_e \phi_E \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \phi_A r_i \quad (6)$$

Desarrollando las derivadas de los productos de la ec. 6, se tiene:

$$\varepsilon_0 \left(\phi_A \frac{\partial C_i}{\partial t} + C_i \frac{\partial \phi_A}{\partial t} \right) = \frac{D_e \phi_E}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + D_e \frac{\partial}{\partial r} \left(\phi_E \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \phi_A r_i \quad (7)$$

Lo cual, de manera generalizada para algún tipo de geometría ($\Omega \propto r^n$), sustituyendo esta expresión en la ec. 7, se obtiene:

$$\varepsilon_0 \left(\phi_A \frac{\partial C_i}{\partial t} + C_i \frac{\partial \phi_A}{\partial t} \right) = \frac{(n-1)D_e \phi_E}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + D_e \frac{\partial}{\partial r} \left(\phi_E \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \phi_A R_i \quad (8)$$

Con la finalidad de resolver la ecuación (8) numéricamente, se procede a la normalización de su dominio y variable dependiente, mediante la sustitución de las variables dimensionales por variables normalizadas reportadas en la Tabla 1.

Utilizando la regla de la cadena y las variables de la Tabla 1, la ec. 8 se puede expresar en términos adimensionales de concentración y longitud de partícula, como se muestra en la ec. 9.

Tabla 1: Variables normalizadas para el modelo de partícula de la ec. 8

Posición intrapartícula	Concentración	Tiempo	Rapidez de reacción
$\rho = r/r_p$	$\Psi = C/C_{R0}$	$\tau = n^2 D_e t / \varepsilon_0 r_p^2$	$R_i = r_p^2 r_i / n^2 D_e C_{iS}$

$$\phi_A \frac{\partial \Psi_i}{\partial \tau} + \Psi_i \frac{\partial \phi_A}{\partial \tau} = \frac{(n-1)\phi_E}{n^2 \rho} \frac{\partial \Psi_i}{\partial \rho} + \frac{1}{n^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\phi_E \frac{\partial \Psi_i}{\partial \rho} \right) + \phi_A R_i \quad (9)$$

Con dominio: $0 < \rho < 1$.

La ecuación 9 está indeterminada en el centro de la partícula ($\rho = 0$), así que, con la finalidad de facilitar la evaluación en esta posición, se remueve la indeterminación utilizando la regla de L'Hôpital, quedando entonces de la siguiente manera:

$$\phi_A \frac{\partial \Psi_i}{\partial \tau} \Big|_{\rho=0} + \Psi_i \frac{\partial \phi_A}{\partial \tau} \Big|_{\rho=0} = \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\phi_E \frac{\partial C_i}{\partial \rho} \right) + \phi_A R_i \quad (10)$$

Para resolver la ec. 10, se utiliza la siguiente condición, en el centro de la partícula catalítica ($\rho = 0$):

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\phi_E \frac{\partial \Psi_i}{\partial \rho} \right) = 0 \quad (11)$$

Se tiene en $\rho = 1$ que la concentración es igual a la de la superficie externa, lo cual se expresa algebraicamente, de manera adimensional, de la siguiente forma:

$$\Psi_i = \Psi_{iS} \quad (12)$$

La rapidez del bloqueo de poros se modeló con la ec. 13, de la siguiente manera:

$$\varepsilon_0 \frac{\partial \phi_D}{\partial t} = \frac{M_D}{\rho_D} \phi_A r_{DV} \quad (13)$$

Después de transformar la ec. 13 a su expresión normalizada, se obtiene la ec. 14:

$$\frac{\partial \phi_D}{\partial \tau} = \frac{\delta_D}{f_D} \phi_A R_D \quad (14)$$

Donde los cambios de variable se realizaron con las siguientes equivalencias:

$$R_D = f_D \Phi_I^2 \Psi_i \quad (15)$$

$$\delta_D = f_D C_{R0} M_D / \rho_D \quad (16)$$

La condición inicial ($\tau = 0$) para la ec. 13 está dada por:

$$\phi_D = 0 \quad (17)$$

En la ec. 10, se requiere $(\partial\phi_A)/\partial\tau$, la cual se puede obtener con la relación siguiente:

$$\frac{\partial\phi_A}{\partial\tau} = \frac{\partial\phi_A}{\partial\phi} \frac{\partial\phi}{\partial\phi_D} \frac{\partial\phi_D}{\partial\tau} \quad (18)$$

Donde:

$$\frac{\partial\phi}{\partial\phi_D} = -1 \quad (19)$$

$$\frac{\partial\phi_A}{\partial\phi} = \frac{\phi_A}{\phi} + \frac{4}{\phi_C} \left(1 - \frac{\phi_A}{\phi}\right) \frac{\phi}{1-\phi_C} \quad (20)$$

Modelación a escala del reactor

Se realizan las suposiciones siguientes:

- La reacción química se lleva a cabo en la superficie del catalizador, donde se difunden los reactivos en fase líquida.
- La vaporización de la carga es despreciable, dado el alto peso molecular de las fracciones de petróleo (pesadas).
- La resistencia a la transferencia de masa fluido-partícula se ignora ($C_{is} = C_{ib}$).
- Los gradientes radiales de concentración a nivel reactor no se toman en consideración.
- No hay cambio apreciable de la temperatura en el catalizador por la reacción. Esto particularmente ocurre si se opera a bajas conversiones, como las requeridas para mejoramientos parciales de crudos y sus residuales.

Con lo anterior, el balance de materia para la especie "i", escrito para un elemento de lecho catalítico (Δz) está dado por:

$$\frac{V_B}{L_B} \Delta z \frac{\partial(\epsilon_L C_{is})}{\partial t} = v_0 C_i|_z - v_0 C_i|_{z+\Delta z} + \frac{V_C}{L_B} \Delta z \bar{r}_{iV} \quad (21)$$

En donde el término del lado izquierdo es de acumulación en el elemento de volumen del lecho catalítico, mientras que del lado derecho aparecen en primer lugar los términos convectivos y de desaparición por reacción, respectivamente.

Dividiendo la ec. 21 por delta-z y tomando el límite correspondiente se obtiene (22):

$$\epsilon_L \frac{V_B}{L_B} \frac{\partial C_{is}}{\partial t} = -v_0 \frac{\partial C_{is}}{\partial z} + \frac{V_C}{L_B} \bar{r}_{iV} \quad (22)$$

Donde la rapidez de reacción por unidad de volumen está definida por la ec. 23:

$$\bar{r}_{iV} = -\frac{n}{r_p} D_e \phi_E \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=r_p} \quad (23)$$

Se introducen las variables mencionadas en la Tabla 2. Sustituyendo en la ec. 22 las nuevas variables por medio de la regla de derivación de funciones compuestas y después de emplear procedimientos algebraicos, así como la ec. 23 se tiene la ecuación 24, con dominio $0 < \zeta < 1$.

$$\frac{\partial\Psi_i}{\partial\tau} = -\frac{\delta_L}{\eta} \frac{\partial\Psi_i}{\partial\zeta} - \frac{\delta_L}{n} \phi_E \frac{\partial\Psi_i}{\partial\rho} \Big|_{\rho=1} \quad (24)$$

Donde:

$$\bar{r}_{iV} = -\frac{n C_{R0} D_e}{r_p^2} \phi_E \frac{\partial\Psi_i}{\partial\rho} \Big|_{\rho=1} \quad (25)$$

La ecuación 25 se utiliza para calcular la rapidez de reacción observada, en cualquier posición axial en el reactor. Finalmente, a la entrada del reactor, se tiene que:

$$\Psi_i = \Psi_i|_{\zeta=0, \rho=1} \quad (26)$$

Tabla 2: Variables normalizadas para modelación a nivel reactor.

Posición en el lecho	Concentración superficial	Relaciones de volúmenes	Cantidad η
$\zeta = z/L_B$	$\Psi_s = C_s/C_{s0}$	$\delta_L = \varepsilon_0 V_C / \varepsilon_L V_B$	$\eta = n^2 V_C D_e / \tau_p^2 v_0$

Se utilizó el conjunto de correlaciones reportadas en la tabla siguiente para determinar densidades y viscosidades del fluido, así como la difusión del líquido.

Tabla 3: Correlaciones para cálculo de propiedades de transporte y termodinámicas del fluido líquido (Mederos *et al.*, 2009).

$\begin{aligned} \rho_L &= \rho_0 + \Delta\rho_P - \Delta\rho_T \\ \Delta\rho_P &= (0.167 + 16.181 \times 10^{-0.0425\rho_0})10^{-3}P - (0.299 + 263 \times 10^{-0.0603\rho_0})10^{-8}P^2 \\ \Delta\rho_T &= (0.0133 + 152.4(\rho_0 + \Delta\rho_P)^{2.45})T' - (8.1 \times 10^{-6} - 0.0622 \times 10^{-0.764(\rho_0 + \Delta\rho_P)})T'^2 \\ \mu_L &= 3.141 \times 10^{10}(T'')^{-3.44} * (\log_{10}(API))^{10.313 \log_{10}(T'') - 36.447} \\ D_L &= 8.93 \times 10^{-8} \left[0.285(7.5214 \times 10^{-3} T_b^{0.2896} S_g^{-0.7666})^{1.48} \right]^{-0.166} \end{aligned}$

Donde: $T' = T - 520$; $T'' = T - 460$, T en °R.

Solución del modelo

Las ecuaciones 9 y 24 se discretizaron en la variable espacial de longitud de partícula y del lecho catalítico, dando como resultado un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias.

Se utilizan las fórmulas siguientes para aproximar las derivadas (primera y segunda) para la partícula:

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial \rho} \approx \frac{\Psi_{i,k+1} - \Psi_{i,k-1}}{2\Delta\rho} \quad (27)$$

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\phi_E \frac{\partial \Psi_i}{\partial \rho} \right) \approx \frac{\phi_{E,k+1/2}(\Psi_{i,k+1} - \Psi_{i,k}) - \phi_{E,k-1/2}(\Psi_{i,k} - \Psi_{i,k-1})}{\Delta^2 \rho} \quad (28)$$

Donde:

$$\phi_{E,k+1/2} = \frac{\phi_{E,k} + \phi_{E,k+1}}{2} \quad (29)$$

$$\phi_{E,k-1/2} = \frac{\phi_{E,k} + \phi_{E,k-1}}{2} \quad (30)$$

Por la condición de simetría en el centro de la partícula catalítica, en $\rho=0$:

$$\frac{\Psi_{i,1} - \Psi_{i,0}}{\Delta\rho} = 0 \therefore \Psi_{i,0} = \Psi_{i,1} \quad (31)$$

Además, en la frontera partícula-fluido ($\rho=1$) se tiene que:

$$\Psi_{i,N+1} = \Psi_{i,S} \quad (32)$$

De manera similar se procedió en dirección axial para discretizar la longitud del reactor catalítico.

El conjunto de ecuaciones diferenciales se resolvió con Matlab (2019), utilizando la subrutina "ode-15s" debido a la rigidez del sistema. La longitud de la partícula se dividió en 50 partes iguales por los gradientes pronunciados de concentración; asimismo la longitud del reactor se discretizó en 50 segmentos. Se utilizaron incrementos de 1 h en tiempo para resolver las ecuaciones diferenciales, hasta el tiempo máximo deseado, aunque para tiempos cortos se utilizó un incremento variable para alcanzar la convergencia, dependiendo de las condiciones del proceso.

Se estableció un conjunto de parámetros dados a continuación. Estos valores están en correspondencia con los esperados en el procesamiento de crudos pesados y residuales de petróleo, usando un catalizador de equilibrio. Temperatura de 380 °C; porosidad inicial del catalizador, 0.50; diámetro de poro promedio inicial, 17.5 nm; número de coordinación (Z), 3; diámetro de partícula catalítica, 2.0 mm; factor de tortuosidad, $\sqrt{2}$; volumen de lecho catalítico, 0.8 m³; densidad de partícula, 2.8 g/cm³; Peso molecular del compuesto depositado en el catalizador, 115 g/mol; densidad del depósito sobre el catalizador, 4.5 g/cm³; probabilidad de depósito, 0.5; área superficial específica, 185 m²/g. Asimismo se utilizó un valor de la difusión del líquido de 3.8×10^{-8} m²/s; $D_e = 2.365 \times 10^{-10}$ m²/s; y radio molecular del soluto de 9×10^{-10} m. Las energías de activación fueron: $E_{aR} = 98.500$ kJ/mol y $E_{aI} = 100$ kJ/mol; los factores pre-exponenciales se tomaron como $k_{R0} = 16,000$ y $k_{I0} = 14,000$ s⁻¹, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se muestra la evolución de las concentraciones de R , I , P y D como una función de la longitud de lecho catalítico a diferentes tiempos de utilización del catalizador. Inicialmente el lecho catalítico no contiene moléculas del fluido a tratar, sino hasta que es alcanzado por el frente de la mezcla de reacción. A medida que el frente del fluido avanza hay contacto del fluido con el catalizador; para los reactivos esto implica que disminuyen en concentración (como lo ha observado experimentalmente Torres *et al.*, 2014), dado que se convierten a intermedios y productos, así como también se transforman en depósitos sobre los sólidos catalíticos, como se observa en las Figuras 2a y 2d.

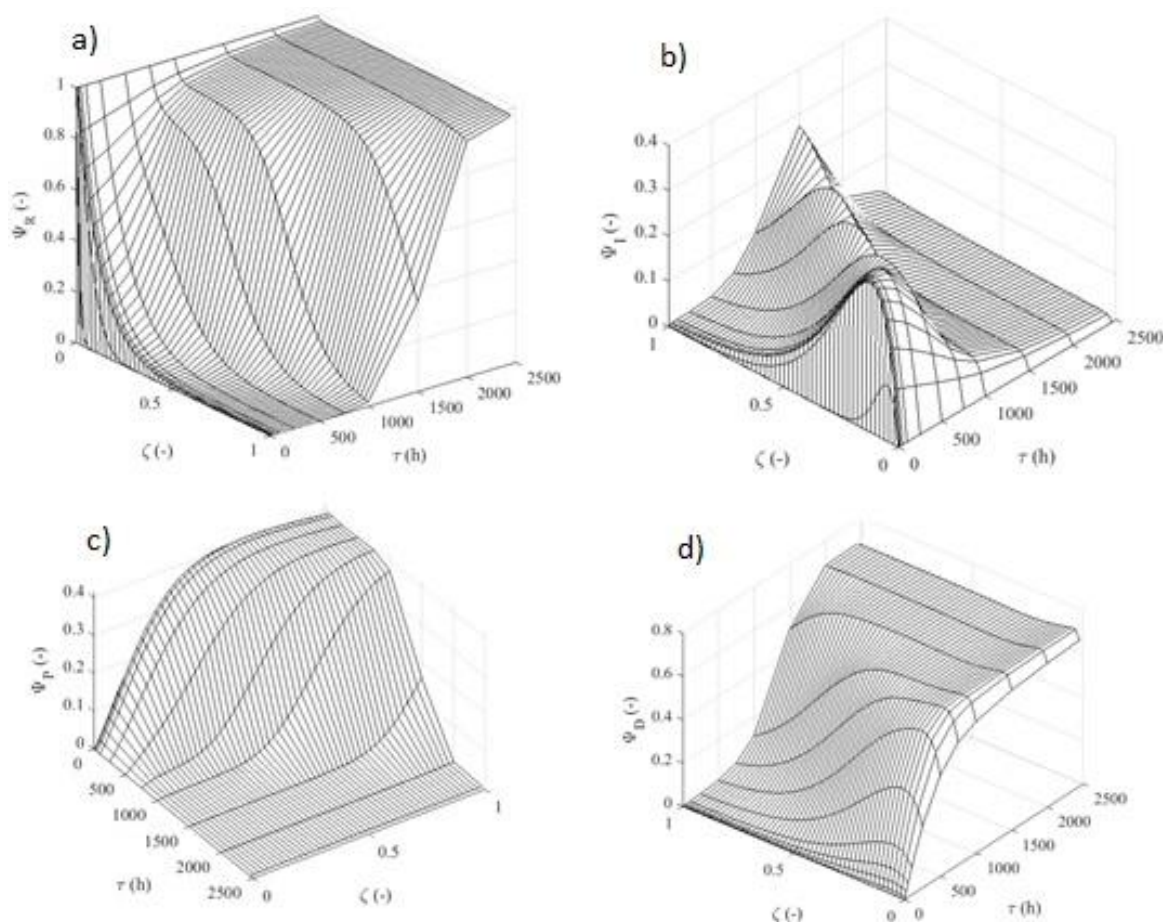


Fig. 2: Perfiles de concentraciones de R , I , P y D en la superficie externa de los catalizadores como función del tiempo, a lo largo del reactor.

En las Figs. 2b y 2c, se muestra la evolución del *lump* intermediario y el *lump* del producto en fase fluida, observándose una distribución de las concentraciones de ambos con diferentes perfiles. Se puede notar que el máximo nivel en concentración del intermediario se va desplazando hacia la salida del reactor conforme transcurre el tiempo de utilización del catalizador, dado que los sitios cerca de la entrada del efluente se van perdiendo poco a poco, debido a la mayor exposición a los contaminantes. A la salida del reactor, el intermediario prácticamente desaparece en los primeros instantes; a tiempos largos, su concentración máxima se desplaza hacia la salida del reactor y cuando la desactivación alcanza un nivel severo, el intermediario ya no se forma. Respecto a la concentración del producto, inicialmente alcanza valores de aproximadamente 0.4, y va disminuyendo hacia la salida del reactor conforme se desactiva el catalizador, y al cabo de 2000 h prácticamente ya no se produce *P*.

Los perfiles intrapartícula de los diferentes *lumps* a la entrada del reactor se muestran en la Fig. 3. Como es de esperarse, la distribución de las concentraciones de *R* muestra que éstas disminuyen hacia el centro de la partícula (Fig. 3a). Para los compuestos intermediarios y productos a tiempos cortos muestran un perfil similar entre ellas, pero a tiempos largos se van diferenciando de tal manera que mientras los compuestos intermediarios van decreciendo en concentración desplazando su máximo hacia el centro de la partícula, la concentración del producto se incrementa a su vez hacia el interior, debido a la ruta de la reacción química. Lo anterior, está de acuerdo son simulaciones de Vogelaar *et al.* (2006), con valores bajos del módulo de Thiele del reactivo *R*.

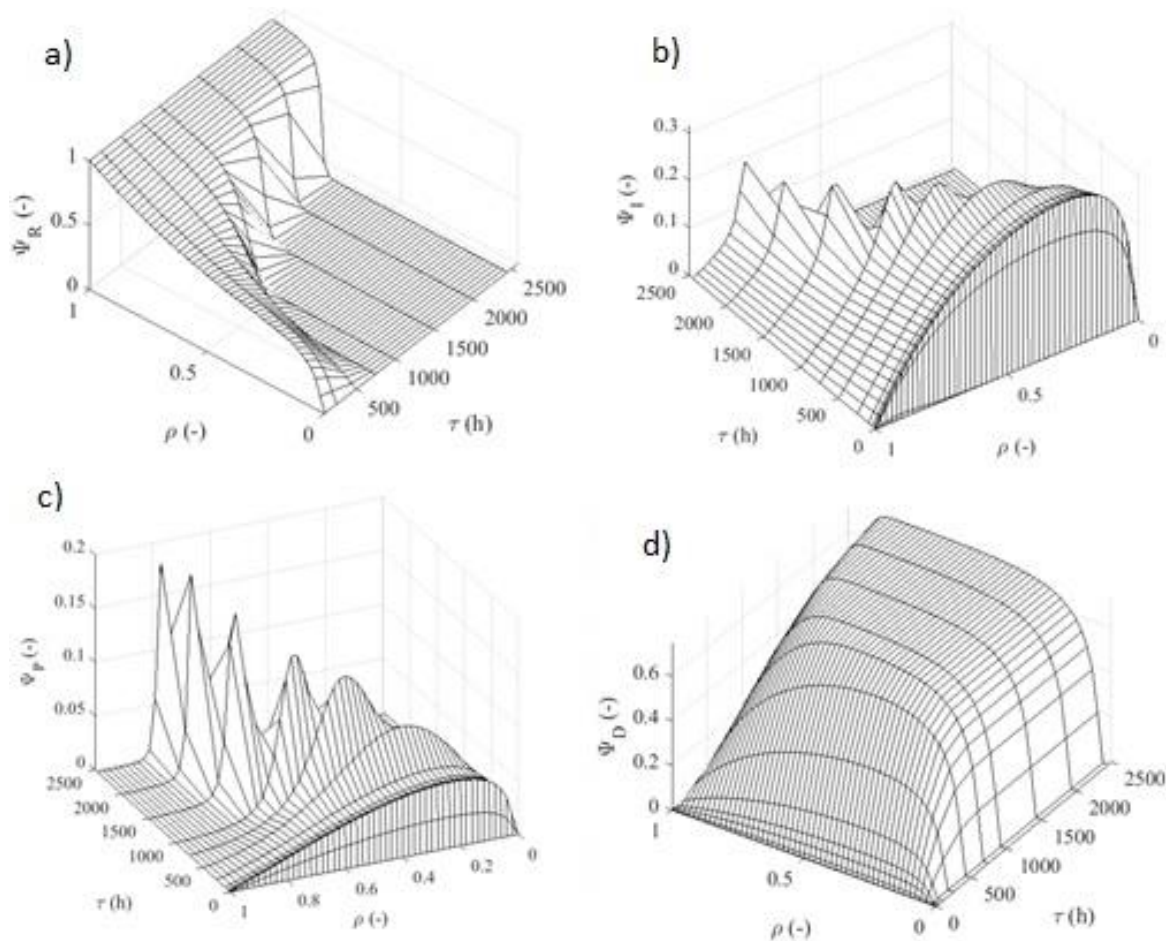


Fig. 3: Evolución de las concentraciones de *R*, *I*, *P* y *D* dentro de las partículas catalíticas como función del tiempo, a la entrada del reactor.

Respecto a la concentración de depósitos dentro del catalizador (Fig. 3d), se muestra que éstos son más altos al interior de la partícula, debido a la naturaleza consecutiva de las reacciones, así como la facilidad de acceso a los poros, contrario a lo observado por Elizalde & Ancheyta (2014b) a tiempos largos, quienes atribuyeron la desactivación a la reducción del tamaño de la boca del poro. Esto es debido al bajo valor de los módulos de Thiele. A tiempos largos, la concentración D es cada vez más uniforme, saturando el volumen interno del catalizador.

A 1000 h, se han representado los perfiles de concentración de los depósitos como una función de la posición en el lecho (ζ) y las partículas catalíticas (ρ) (Fig. 4a). Tal como se puede ver, la mayor acumulación se encuentra cerca de la superficie externa de la partícula y a la entrada del reactor, respectivamente; a medida que hay un recorrido hacia la salida del lecho, la concentración de depósitos tiende a disminuir, aunque conserva su mayor concentración cerca de la interfase fluido-partícula.

Con la finalidad de estar en posibilidades de establecer un límite práctico de operación del reactor, siguiendo la conversión del reactivo R , se graficó la concentración de esta especie a la salida del reactor a diferentes tiempos (curva de ruptura). La Figura 4b muestra el perfil de concentración adimensional de R con el tiempo de utilización del catalizador. Se puede apreciar que cerca de 20 h de operación, la concentración de R cambia bruscamente debido a que comienza a salir del reactor, después de permanecer en contacto con las partículas catalíticas.

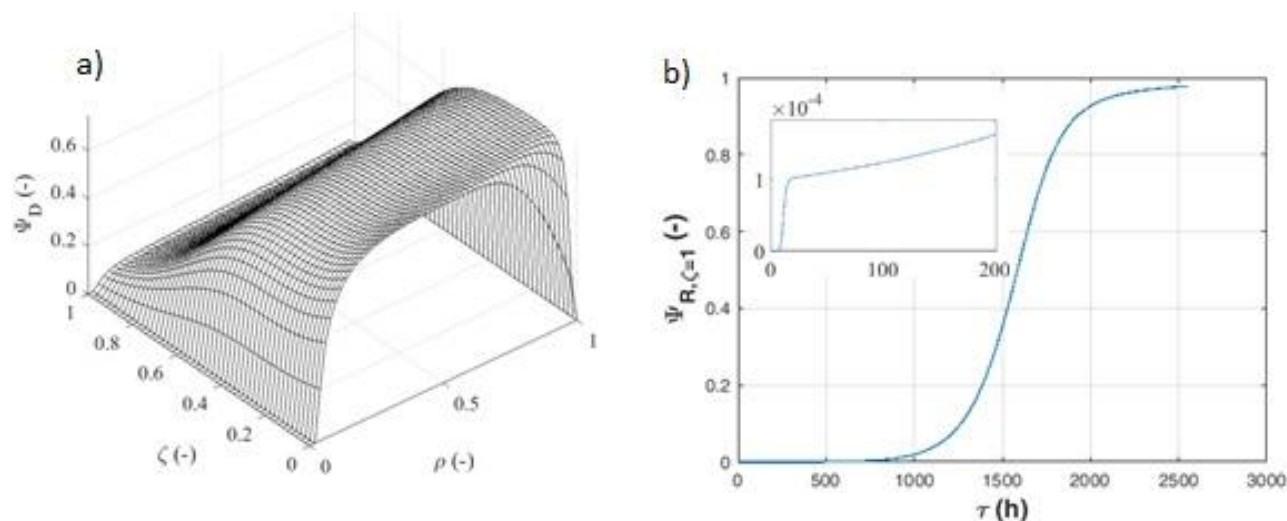


Fig. 4: Perfiles de depósitos y su correspondiente desactivación como función del tamaño de partícula, longitud del reactor y tiempo de corrida.

Se observa asimismo que, hasta ~1000 h, la concentración de R en los productos es relativamente baja. En este perfil estaría contenida la desactivación debida al coque y metales, tal como hallaron Elizalde & Ancheyta (2014a, 2014b). A partir de ese tiempo, posteriormente, a aproximadamente 1100 h, comienza a incrementarse de manera acelerada la concentración del reactivo, hasta que en 2500 h prácticamente ya no se transforma R . Este resultado es similar al encontrado por Elizalde & Ancheyta (2014b), quienes, a partir de 3000 h, predijeron una desactivación acelerada del catalizador de hidrodesmetalización, debido a la pérdida casi total de sitios.

Contar con la curva de ruptura permite saber, con base en la conversión y su tasa de variación con el tiempo, en qué momento detener la operación para realizar cambio de catalizador o regenerar el mismo, *in situ*, si ello es posible. Ello es similar a contar con la curva de desactivación en sus tres etapas (Elizalde & Ancheyta, 2014c), aunque con mayor detalle, ya que en la primera no solo se observa el fenómeno dinámico de la desactivación sino incluso el tiempo de residencia del fluido en el reactor.

Si se inspecciona con mayor detalle la concentración de R a la salida del reactor en las primeras 200 h, se observa que continuamente se va perdiendo actividad, lo cual está de acuerdo con las observaciones experimentales anteriores (Torres *et al.*, 2018). Esta pérdida de actividad puede ser tolerable y no requerir ajuste de condiciones de operación. En caso de que la pérdida de actividad sea importante, es común incrementar la temperatura para compensar temporalmente el efecto de la pérdida de actividad, aunque ello acelera la desactivación del catalizador.

Puesto que el modelo matemático predice de manera razonable los perfiles los compuestos involucrados, se utilizó el modelo modificando el tamaño de partícula original al doble, sin cambiar el resto de las condiciones. En la Figura 5 se muestran algunos resultados de la simulación.

Se observa que, para estas condiciones, a 200 h ya se empieza a incrementar de manera acelerada la desactivación del lecho catalítico, ya que la concentración de R es cada vez mayor a la salida del reactor. Esto ocurre así ya que al ser mayor el diámetro de las partículas, se depositan en mayor cantidad las especies D , reduciendo la capacidad de conversión de R e I reactor.

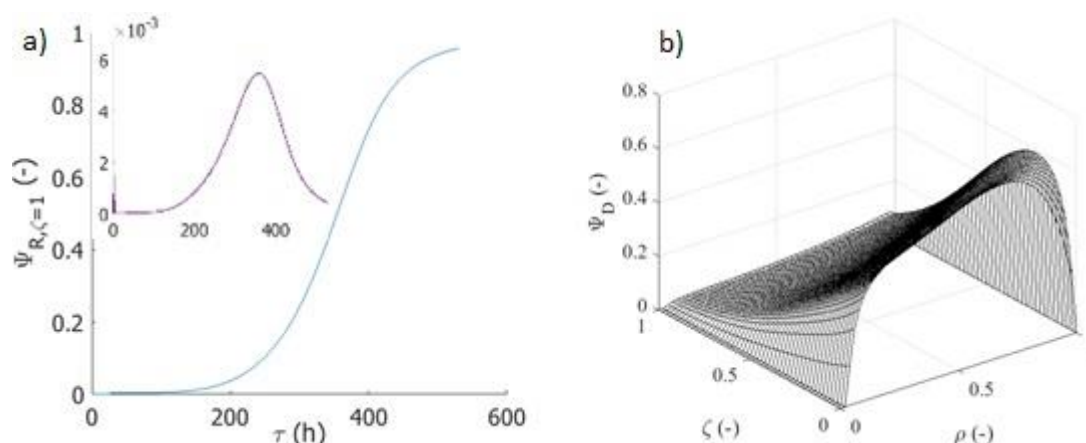


Fig. 5: Resultados de simulación de curva de ruptura y perfiles intrapartícula a lo largo del reactor variando tamaño de partícula.

Se calculó la primera derivada de la curva de la Fig. 5a, encontrándose el máximo de crecimiento a 358 h, es decir a ese tiempo ocurre la mayor tasa de desactivación, ya que hay tanto sitios disponibles donde se deposita con cierta facilidad D , y aún hay sitios suficientes para producir el intermediario I que da origen a los depósitos.

De manera complementaria, a 400 h se obtuvieron los perfiles de depósitos a nivel partícula en las diferentes posiciones del reactor, Fig. 4b. De forma similar al caso anterior, la mayor cantidad de depósitos se va formando en las partículas a la entrada del reactor, conservando hacia la salida del lecho los sitios (menor cantidad de depósitos), y por lo tanto mayor actividad catalítica. A altos niveles de saturación de las partículas, estos depósitos se concentran cerca de la superficie externa del catalizador (Torres *et al.*, 2014), provocando en esas posiciones la mayor cantidad de pérdida de sitios activos.

En general, es posible realizar otras modificaciones al proceso simulado inicialmente para obtener los diferentes perfiles de concentraciones tanto en fase fluida como en la superficie del catalizador, ya que el modelo desarrollado así lo permite. Dada la amplia posibilidad de variaciones tanto en parámetros como en intervalos de variables, y la cantidad de resultados que ello genera, es preferible hacer las simulaciones con el modelo desarrollado teniendo información experimental para validar esos casos o incluso resultados de simulaciones con otros modelos, siguiendo un propósito específico. Hacer comparaciones con otros trabajos para todos los parámetros factibles de variar se sale del alcance de esta contribución.

Se ha observado que la desactivación de los catalizadores es función principalmente de la cinética de las reacciones y de depósitos, lo cual en último término significa que depende de las cargas de alimentación (Kohli *et al.*, 2016), el catalizador y de las condiciones de reacción (Torres *et al.*, 2018). Así, para una predicción realista de la desactivación de catalizadores de hidroprocesamiento, además de contar con modelos matemáticos robustos, como el que se implementó en el presente trabajo, es necesario tener los parámetros de las expresiones cinéticas de reacción y de desactivación, que son particulares para un intervalo de variables, catalizador y carga de alimentación. Lo anterior significa que antes de realizar las simulaciones se debe realizar la modelación inversa, para obtener los parámetros del modelo aplicables y realizar con ello predicciones más realistas.

En esta contribución, ya que el modelo fue capaz de capturar el comportamiento de un caso típico de desactivación de catalizadores, con los ajustes en parámetros realizados de manera adecuada, se puede afirmar que esta herramienta es útil para hacer predicciones realistas, con lo cual se está en posibilidades de implementarlo en aplicaciones experimentales a diferentes escalas para ampliar el conocimiento de los procesos.

CONCLUSIONES

Se implementó un modelo de reactor químico de lecho fijo que permite estudiar la desactivación como un fenómeno dinámico, considerando las escalas espaciales nivel partícula y nivel reactor. Los perfiles en fase fluida, así como los depósitos predicen comportamientos reportados previamente, con lo cual se puede argumentar que el modelo es adecuado para simular la desactivación de procesos de cargas complejas, además de moléculas modelo, tales como los crudos pesados sometidos a hidroprocesamiento. Dentro de las principales problemáticas resueltas al implementar el modelo estuvieron la elección del número de segmentos a utilizar para discretizar la partícula y el lecho, así como el tamaño de paso para integrar con respecto al tiempo. Con 50 segmentos fue suficiente para alcanzar la convergencia en dirección espacial y para la escala temporal, ésta se varió desde 0.02 h hasta 1 h, presentando las mayores dificultades para la resolución de las ecuaciones para tiempos cortos de utilización del catalizador. La principal ventaja del modelo implementado con relación a otros trabajos es la descripción del periodo completo de desactivación sin recurrir a modelos empíricos o algún otro artificio, así como también la integración en el modelo de correlaciones para la estimación de propiedades termodinámicas y transporte, calculadas con base en condiciones de operación típicas, para no asumirlas como parámetros, lo cual es un enfoque más realista en la actualidad. Finalmente, la curva de ruptura permitió conocer el tiempo de utilización del catalizador para cada nivel de conversión, asimismo fue útil para determinar el instante de la mayor tasa de desactivación, entre otras aplicaciones posibles.

NOMENCLATURA

C_i	Concentración de especies en fase líquida
C_{ib}	Concentración de especies en la superficie externa del catalizador
D_L	Coeficiente de difusión del líquido
D_e	Coeficiente de difusión efectiva
k_i	Coeficiente de rapidez de reacción
L_B	Longitud del lecho catalítico
M_D	Peso molecular promedio de los depósitos en el catalizador
n	Factor de geometría del <i>pellet</i> catalítico
P	Presión
r_P	Radio de partícula catalítica
r_{IV}	Rapidez de reacción por elemento de volumen
T	Temperatura
t	Tiempo
V_B	Volumen de la cama catalítica
V_C	Volumen de catalizador
z	Posición axial en el lecho catalítico

Subíndices

b	Con referencia al seno del fluido o <i>bulk</i>
i	Especie química
S	En la superficie externa del catalizador
O	A la entrada el reactor

Símbolos

ε_O	Porosidad del catalizador fresco o de equilibrio
ε_A	Porosidad accesible del catalizador
ε_E	Conductividad efectiva dentro de la partícula catalítica
ε_L	<i>Holdup</i> del líquido
ϕ	Fracción de poros abiertos
ϕ_A	Fracción de poros accesibles
ϕ_C	Límite de percolación
ϕ_D	Fracción de poros bloqueados
ϕ_E	Fracción de poros conductores
Φ_I	Módulo de Thiele para la especie I
Φ_R	Módulo de Thiele para la especie R
μ_L	Viscosidad del líquido
ρ	Posición radial en la partícula de catalizador, adimensional
ρ_D	Densidad de los depósitos
ρ_L	Densidad del fluido
τ	Tiempo de utilización del catalizador
ν_O	Flujo volumétrico del líquido a la entrada del reactor
Ψ	Concentración adimensional
ζ	Variable adimensional para la posición axial en el lecho catalítico
Ω	Área superficial externa de la partícula catalítica

AGRADECIMIENTOS

M. Morales agradece a CONACyT-México por la beca otorgada para sus estudios de maestría (CVU: 962256) y al programa PIFI-IPN. Los autores agradecen el apoyo brindado a través de los proyectos SIP-IPN 20202042, 20201705, 20200787 y 20200772.

REFERENCIAS

- Ancheyta, J. (2016). *Deactivation of heavy oil hydroprocessing catalysts: Fundamentals and modeling*. USA: John Wiley & Sons.
- Baltus, R.E. & Anderson, J.L. (1983). Hindered diffusion of asphaltenes through microporous membranes. *Chem. Eng. Sci.*, 38(12), 1959-1969.
- Elizalde, I. & Ancheyta, J. (2014a). Modeling catalyst deactivation during hydrocracking of atmospheric residue by using the continuous kinetic lumping model. *Fuel Process. Technol.*, 123, 114-121.
- Elizalde, I. & Ancheyta, J. (2014b). Modeling the deactivation by metal deposition of heavy oil hydrotreating catalyst. *Catal. Today*, 220-222, 221-227.
- Elizalde, I. & Ancheyta, J. (2014c). Application of a three-stage approach for modeling the complete period of catalyst deactivation during hydrotreating of heavy oil. *Fuel*, 138, 45-51.
- Froment, G.F., Bischoff, K.B. & de Wilde, J. (2010). *Chemical reactor analysis and design*. USA: John Wiley & Sons.
- <http://www.executivebs.org/publishing.cl/>

- Furimsky, E. & Massoth, F. E. (1999). Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catal. Today*, 52(4), 381-495.
- Hirsch, R.L. (2006). *Peaking of world oil production*. [Slides]. <http://unknown.shambalayogi.net/vipreports/hirschpeakingatlanticcouncil06.pdf>
- Hughes, L. & Rudolph, J. (2011). Future world oil production: Growth, plateau, or peak? *Curr. Op. Envir. Sust.*, 3(4), 225-234.
- Janssens, J.P., de Deugd, R.M., van Langeveld, A.D., Sie, S.T. & Moulijn, J.A. (1997). *On the metal deposition process during the hydrometallation of vanadyl-tetraphenylporphyrin*. 283-294. In *Catalyst Deactivation 1997*, CH Bartholomew, GA Fuentes (editors). Elsevier.
- Keil, F.J. (1999). Diffusion and reaction in porous networks. *Catal. Today*, 53(2), 245-258.
- Kohli, K., Prajapati, R., Maity, S.K., Sau, M. & Garg, M.O. (2016). Deactivation of hydrotreating catalyst by metals in resin and asphaltene parts of heavy oil and residues. *Fuel*, 175, 264-273.
- Liu, Y., Gao, L., Wen, L. & Zong, B. (2009). Recent advances in heavy oil hydroprocessing technologies. *Rec. Pat. Chem. Eng.*, 2, 22-36.
- Marafi, A., Stanislaus, A. & Furimsky, E. (2010). Kinetics and modeling of petroleum residues hydroprocessing. *Catal. Reviews*, 52(2), 204-324.
- MATLAB. 9.7.0.1190202 (2019). Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc.; 2019.
- Mederos, F.S., Elizalde, I. & Ancheyta, J. (2009). Steady-state and dynamic reactor models for hydrotreatment of oil fractions: A review. *Catal. Reviews*, 51(4), 485-607.
- Rana, M., Ancheyta, J., Maity, S. & Marroquin, G. (2008). Comparison between refinery processes for heavy oil upgrading: a future fuel demand. *Int. J. Oil, Gas Coal Technol.*, 1(3) 250-282.
- Rana, M.S., Sámano, V., Ancheyta, J. & Diaz, J.A.I. (2007). A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 86(9), 1216-1231.
- Rodríguez, E., Félix, G., Ancheyta, J. & Trejo, F. (2018). Modeling of hydrotreating catalyst deactivation for heavy oil hydrocarbons. *Fuel*, 225, 118-133.
- Sadighi, S., Ahmad, A. & Seif Mohaddecy, S.R. (2010). 6-lump kinetic model for a commercial vacuum gas oil hydrocracker. *Int. J. Chem. React. Eng.*, 8(1), A1.
- Sámano, V., Rana, M.S. & Ancheyta, J. (2020). An easy approach based on textural properties to evaluate catalyst deactivation during heavy oil hydrotreating. *Catal. Comm.*, 133, 105823.
- Torres, P., Rayo, P., Ancheyta, J., Marroquín, G., Centeno, G. & Alonso, F. (2014). Catalyst deactivation pattern along a residue hydrotreating bench-scale reactor. *Catal. Today*, 220-222, 153-158.
- Torres, P., Ancheyta, J. & Martínez, J. (2018). Deactivation of a hydrotreating catalyst in a bench-scale continuous stirred tank reactor at different operating conditions. *Fuel*, 234, 326-334.
- Vogelaar, B.M., Berger, R.J., Bezemer, B., Janssens, J.P., van Langeveld, A.D., Eijssbouts, S., *et al.* (2006). Simulation of coke and metal deposition in catalyst pellets using a non-steady state fixed bed reactor model. *Chem. Eng. Sci.*, 61(22), 7463-7478.