



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



**DESARROLLO DE UN PROGRAMA PARA PREDECIR EL RENDIMIENTO DE
LOS PRODUCTOS Y EL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR DE
UNA PLANTA DE AQUACONVERSION®.**

Tutor Académico
NIÑO, Zulay

Tutor Industrial
ROJAS, José

Autora
Mottola, Zoraida

Valencia; Abril de 2008



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



**DESARROLLO DE UN PROGRAMA PARA PREDECIR EL RENDIMIENTO DE
LOS PRODUCTOS Y EL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR DE
UNA PLANTA DE AQUACONVERSION®.**

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO PRESENTADO ANTE LA ILUSTRE
UNIVERSIDAD DE CARABOBO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

Tutor Académico
NIÑO, Zulay

Tutor Industrial
ROJAS, José

Autora
Mottola, Zoraida

Valencia; Abril de 2008



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



CONSTANCIA DE APROBACIÓN

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado para estudiar el Trabajo Especial de Grado titulado: "DESARROLLO DE UN PROGRAMA PARA PREDECIR EL RENDIMIENTO DE LOS PRODUCTOS Y EL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR DE UNA PLANTA DE AQUACONVERSION[®]", realizado por la bachiller Zoraida C. Mottola M., C.I. 17.284.398, hacemos constar que hemos revisado y aprobado dicho trabajo y que no nos hacemos responsables de su contenido pero lo encontramos excelente en su forma y presentación.

Prof. Zulay Niño
Presidente

Prof. Juan C. García
Jurado

Prof. Hugo Hernández
Jurado

VALENCIA, ABRIL DE 2008

DEDICATORIA

A Dios, por darme la vida a su imagen y semejanza, por toda la sabiduría, por iluminarme y por darme la fortaleza para culminar mi carrera.

A mi madre Zoraida de Mottola y a mi padre Antonio Mottola, por inculcarme el amor a los estudios, gracias al ejemplo que ustedes mismos me dieron siendo ingenieros y luchadores durante toda su vida para hacerme una persona de bien y entender que los estudios es lo más importante para mi vida como profesional y emprendedora.

A mi hermana por tener la paciencia de soportarme durante todo este tiempo en la elaboración de este trabajo.

A mi nonno y abuelo que se que desde el cielo me protegen y me dan su bendición.

A mi nonna y abuela por su firmeza en orientar a mis padres, creándole responsabilidad que han influido en mi para lograr mis metas.

A mi novio por su gran apoyo y comprensión en esta ultima etapa de mi carrera.

A todos mis amigos que me acompañaron durante la carrera por haberme tenido paciencia, por haberme ayudado en los momentos más difíciles y que nunca me dejaron sola y por haberme apoyado en cada uno de los retos que decidí enfrentar, los quiero mucho!!!!

Zoraida Mottola

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Carabobo: Profesores, compañeros, personal obrero y administrativo. Por su apoyo y colaboración a lo largo de nuestra carrera.

A PDVSA-Intevep por permitirme realizar este trabajo en sus instalaciones y entregarnos una gran experiencia.

A mis padres, familia y amigos por ofrecernos el apoyo incondicional y porque siempre han estado ahí cuando mas los necesitaba.

A mis tutores Zulay Niño y José Daniel Rojas por su valiosa orientación y asesoría en la realización de este trabajo.

Al Ing. Jimmy Contreras por sus conocimientos impartidos en el transcurso de mi estadía en Intevep, que fueron parte esencial en la elaboración y culminación de esta tesis de grado.

A José Tang por su asesoramiento y colaboración en la realización de este trabajo especial de grado.

A Ricardo Sardella, Alexander Medina, Dietrich Mendoza, José España, Edgar, Adriana, Ángel, Javier, Olga, Alexis, Henry, Iván Machín, Luis Aquino y demás personas que laboran en el departamento de procesamientos de residuales y crudos pesados quienes son un excelente grupo de trabajo que me entrego mucho apoyo y confianza.

Le doy mis más sinceras gracias al profesor Ángel Almarza junto con los demás profesores, técnicos y preparadores que trabajan en el departamento de computación, por sus grandes consejos y apoyo en mi etapa universitaria.

Muchas gracias también a mis grandes amigos Javier, María Alejandra, Manuel, Hepsy, Marcel, Rebeca, Michele, Ana, Joana, Cristina, Dalber por ser mis amigos incondicionales, los quiero mucho.

Y a todos aquellos que de una u otra manera hicieron posibles que este momento llegara

Zoraida



RESUMEN

El objetivo general del presente trabajo es desarrollar un programa para predecir el rendimiento de los productos y el comportamiento del reactor de la planta C modo AQUACONVERSION[®], con la finalidad de disponer de una herramienta predictiva capaz de evaluar cargas y condiciones de operación a bajo costo y mayor rapidez. Para ello es necesario modelar matemáticamente el comportamiento del reactor a fin de establecer una estrategia de calculo, codificar el modelo, validar los resultados y crear una interfaz grafica entre el usuario el programa.

Para lograr los objetivos, se determino el modelo matemático escrito en función de parámetros cinéticos que representara el comportamiento del reactor. Para ello, la alimentación se caracterizó y se agrupó en familias de compuestos de acuerdo a los puntos de ebullición de mayor interés para el estudio. Estas, están formadas por los compuestos con punto de ebullición mayor a 500°C (RV por residuo de vacío), las que poseen puntos de ebullición entre 350 y 500°C (GV por gasóleo de vacío), las que se encuentran entre 210 y 350°C (diesel), las que están por debajo de 210°C (Nafta) y finalmente los gases. Posteriormente se planteó el sistema de reacción, se realizo el balance de materia de cada componente en el reactor, se tomó en cuenta la termodinámica dentro del reactor (equilibrio líquido-vapor) y mediante un programa codificado en una herramienta de programación como matlab, se resolvió las ecuaciones planteadas, se optimizo las constantes de velocidad cinéticas y se validó el programa con data experimental. Finalmente se ejecuto el programa con un conjunto de datos para verificar el flujo correcto de la información a través de la interfaz.

Unos de los mas importantes logros de este trabajo fue haber desarrollado un programa que a partir de modelos matemáticos expresados en parámetros cinéticos como energía de activación, constante de velocidad y temperatura, reproducen los valores de rendimientos y composiciones de los productos



obtenidos experimentalmente con desviaciones aceptables, en el tratamiento del residuo bajo el proceso de AQUACONVERSION.

En conclusión, se obtuvo un modelo cinético sencillo basado en pseudocomponentes y que representa de forma satisfactoria las reacciones de los cortes de destilación simulada RV, GV, diesel, nafta y gases cuando se aplica el proceso de AQUACONVERSION al residuo de vacío de un crudo pesado venezolano. Además La interfaz grafica presentada permite al usuario un fácil manejo de los módulos que componente el programa.

Es recomendable, familiarizarse con el manejo del programa principal, de tal manera que se pueda entender adecuadamente el funcionamiento del mismo para usarlo en forma correcta, así como Simular el resto de la planta a fin de contar con una herramienta de análisis, predicción y operación de la instalación en conjunto y poder determinar la mejor capacidad de operación de la misma.

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Pag
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	2
1.1 Formulación del problema	6
1.1.1 Situación actual.....	7
1.1.2 Situación deseada	7
1.2 Objetivos.....	8
1.2.1 Objetivo general.....	8
1.2.2 Objetivos específicos	8
1.3 Justificación	8
1.4 Limitaciones.....	9
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	10
2.1 Antecedentes	10
2.2 El petróleo	13
2.3 Refinación	15
2.3.1 Destilación fraccionada.....	16
2.3.1.1. Destilación atmosférica y de vacío	18
2.3.2 Craqueo.....	18
2.4 Residuo de vacío.....	19
2.4.1 Características fundamentales de las fracciones pesadas	19
2.4.1.1 Valor P	20
2.4.1.2 Carbón Conradson	20
2.4.1.3 V50	20
2.4.1.4 Asfaltenos	21
2.4.2 Análisis químico de los crudos	22
2.4.2.1 SARA.....	22
2.4.2.2 Destilación simulada.....	22
2.5 Tecnologías para el tratamiento de fracciones pesadas de crudo.....	22
2.5.1 Viscorreducción	24

2.5.1.1 Definición y generalidades.....	24
2.5.2 AQUACONVERSION	28
2.5.2.1 Origen.....	28
2.5.2.2 Características del proceso	30
2.5.2.3 Aplicaciones	31
2.6 Cinética química.....	32
2.6.1 Velocidad de reacción	33
2.6.2 Factores que influyen en la rapidez de reacción	34
2.6.2.1 Concentración	34
2.6.2.2 Temperatura	35
2.6.2.3 Catálisis y catalizadores	37
2.7 Reactores químicos.....	39
2.7.1 Clasificación de reactores.....	39
2.7.1.1 Reactor mezcla completa	41
2.7.1.2 Reactor tipo columna de burbujeo.....	41
2.8 Procesos de separación: Flash	42
2.9 Simulación de procesos químicos	44
CAPÍTULO III. MODELOS MATEMÁTICOS	46
3.1 Diagrama de bloque a seguir para la obtención de los modelos	46
3.2 Consideraciones preliminares	46
3.3 Pseudocomponentes del modelo	48
3.4 Esquema de reacción.....	49
3.5 Construcción del modelo matemático.....	50
3.5.1 Tipo de reactor	51
3.5.2 Volumen de reacción.....	52
3.5.2.1. Fracción volumétrica de gas (Hold-Up)	52
3.6 Suposiciones iniciales para modelar el flash	55
3.7 Modelos matemáticos que describen un flash.....	55
3.8 Cálculo de las propiedades físicas de los pseudocomponentes	59
3.8.1 Propiedades críticas iniciales.....	59
3.8.1.1 Temperatura crítica inicial.....	59

3.8.1.2 Volumen crítico inicial	60
3.8.1.3 Presión crítica inicial	60
3.8.1.4 Gravedad específica inicial	60
3.8.2 Propiedades críticas finales	61
3.8.2.1 Temperatura crítica.....	61
3.8.2.2 Volumen crítico	61
3.8.2.3 Presión crítica	62
3.8.2.4 Densidad relativa	62
3.8.3 Peso molecular	62
3.8.4 Factor acéntrico	63
3.9 Cálculo de las propiedades de los gases y demás componentes	63
3.10 Estimación de propiedades termodinámicas	64
3.11 Modelos cinéticos-termodinámicos del reactor	70
3.12 Determinación de las constantes de velocidad	73
3.13 Rendimiento de los productos	76
3.13.1 Separador caliente	76
3.13.2 Rendimientos globales	76
3.13.3 Rendimientos por componente.....	77
CAPÍTULO IV. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y VALIDACIÓN	80
4.1 Constantes cinéticas del proceso AQUACONVERSION	80
4.2 Validación del modelo	82
4.3 Balances de masa	93
4.4 Efecto de la temperatura en los productos finales	96
4.5 Cambios en la presión de operación.....	100
CAPÍTULO IV. INTERFAZ GRÁFICA.....	103
5.1 Presentación	103
5.2 Suministro de datos.....	107
5.2.1 Flujos másicos.....	107
5.2.2 Composiciones iniciales	108
5.2.3 Parámetros del reactor	109
5.2.4 Constantes cinéticas	111

5.3 Ejecución del programa.....	112
5.4 Presentación de resultados	113
5.4.1 Composiciones y Flujos másicos.....	114
5.4.2 Rendimientos.....	114
5.4.3 Reactor	116
CONCLUSIONES	117
RECOMENDACIONES	118
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
APÉNDICES	126
Apéndice A. Tablas de datos.....	127
Apéndice B. Análisis químico	131
Apéndice C. Gravedad específica	133
Apéndice D. Tablas bibliográficas	135
Apéndice E. Linealización de Arrhenius	138
Apéndice F. Código de Matlab	143
Apéndice G. Glosario	158

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Contenido	Pag
2.1	Características del crudo Furrial y el crudo morichal.....	14
2.2	Tecnologías para la conversión y/o mejoramiento de crudos pesados y residuos.....	25
2.3	Condiciones de operación típica en AQUACONVERSION.....	29
3.1	Pseudocomponentes utilizados en el estudio cinético de la alimentación..	49
3.2	Datos de L, M y N para la función generalizada de alfa utilizando la ecuación d TST	69
4.1	Constantes cinéticas obtenidas en los ensayos realizados.....	80
4.2	Constantes cinéticas a partir de la linealización de Arrhenius.....	81
4.3	Comparación del flujo másico del fondo del separador entre los resultados experimentales y los arrojados por el programa.....	85
4.4	Comparación del flujo másico del tope del separador caliente entre los resultados experimentales y los arrojados por el programa	86
4.5	Comparación de los flujos másicos de cada componente a la salida del reactor entre los resultados experimentales y del programa	87
4.6	Comparación de las composiciones másicas de cada componente del fondo del separador entre los resultados experimentales y del programa..	88
4.7	Comparación de las composiciones másicas de cada componente del tope del separador entre los resultados experimentales y del programa....	89
4.8	Comparación del flujo másico del agua entre los resultados experimentales y los arrojados por el programa.....	94
4.9	Balances globales y por componentes arrojados por el programa	94
4.10	Conversión del corte 500°C+ experimental y el arrojado por el programa .	97
4.11	Composiciones másicas arrojadas por el programa a la salida del reactor	99
A.1	Datos experimentales arrojados por la planta c de la tecnología AQUACONVERSION®	127
A.2	Composiciones experimentales de cada pseudocomponente en el fondo del separador	128

A.3	Composiciones experimentales de cada pseudocomponente en el fondo del separador	129
A.4	Características del crudo alimentado	130
C.1	Gravedad específica a 60 °F para cada corte del crudo.....	134
D.1	Propiedades críticas y factor acéntrico de varios compuestos	136
D.2	Pesos moleculares de los gases de reacción.....	137

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Contenido	Pag
1.1.	Ubicación de la faja petrolífera del Orinoco	4
1.2.	Proceso de AQUACONVERSION®	5
2.1.	Destilación del crudo.	17
2.2.	Relación hidrógeno/carbono para diferentes productos	24
2.3.	Esquema ejemplificado de una unidad Viscorreductora	27
2.4	Competitividad actual entre varias tecnologías	30
2.5.	Diagrama de flujo del proceso AQUACONVERSIÓN® aplicado a boca de pozo.....	32
2.6.	Variación de la constante cinética de velocidad con la temperatura	35
2.7.	Linealización de la expresión de arrhenius.....	36
2.8.	Reactor tipo columna de burbujeo.....	42
3.1.	Diagrama de flujo para la obtención de los modelos cinéticos	47
3.2.	Flash a la entrada del reactor	54
3.3.	Diagrama de flujo para el cálculo del separador flash	71
3.4.	Procedimiento a seguir para llegar a estado estacionario, trabajando en estado estacionario.	74
3.5.	Diagrama de bloque que representa la secuencia del programa	78
3.6.	Diagrama del proceso simulado	79
4.1.	Flujos máscicos de cada componente a la salida del reactor obtenidos experimentalmente y los arrojados por el programa.....	82
4.2.	Composiciones máscicas de cada componente en el fondo del separador obtenidos experimentalmente y los arrojados por el programa.	83
4.3.	Composiciones máscicas de cada componente en el tope del separador obtenidos experimentalmente y los arrojados por el programa	83
4.4.	Flujo máscico del fondo del separador obtenido experimentalmente y los arrojados por el programa	84

4.5.	Flujo másico del tope del separador obtenido experimentalmente y los arrojados por el programa	84
4.6.	Estadística aplicada a los flujos másicos de residuo de vacío experimentales y los arrojados por el programa.....	91
4.7.	Estadística aplicada a los flujos másicos de gasóleo de vacío experimentales y los arrojados por el programa.....	92
4.8.	Estadística aplicada a los flujos másicos de diesel experimentales y los arrojados por el programa	92
4.9.	Estadística aplicada a los flujos másicos de diesel experimentales y los arrojados por el programa	93
4.10.	Rendimientos del tope, fondo y de los gases arrojados por el programa	
4.11.	Conversión del corte 500°C+ en función de la temperatura, resultados arrojados por el programa.	97
4.12.	Composiciones másicas arrojadas por el programa a la salida del reactor	98
4.13.	Rendimientos arrojados por el programa a la salida del reactor.....	99
4.14.	Comparación de los flujos de tope y fondo a diferentes presiones.....	100
4.15.	Comparación de las composiciones del fondo a diferentes presiones.	101
4.16.	Comparación de las composiciones del tope a diferentes presiones.	101
5.1.	Ventana de presentación del programa.....	104
5.2.	Ventana de menú del programa	104
5.3.	Ventana que muestra la barra de opciones	105
5.4.	Ventana de ayuda del programa	105
5.5.	Ventana que muestra la opción de archivo.....	106
5.6.	Ventana del proceso a ejecutar	106
5.7.	Ventana para almacenar los flujos másicos	107
5.8.	Ventana de ayuda para suministrar los flujos másicos.....	108
5.9.	Ventana para introducir las composiciones iniciales	109
5.10.	Ventana de ayuda para suministrar las composiciones iniciales	110
5.11.	Ventana para introducir los parámetros del reactor.....	110
5.12.	Ventana para introducir las constantes cinéticas.....	111

5.13.	Ventana de ayuda para suministrar las constantes cinéticas.	112
5.14.	Ventana que muestra cuando la simulación fue exitosa.....	113
5.15.	Ventana que muestra los resultados tanto por el tope como el fondo.	114
5.16.	Ventana que muestra las composiciones y flujos másicos de resultados.	115
5.17.	Ventana que muestra los rendimientos de los productos.	115
5.18.	Ventana que muestra la conversión del corte 500°C+.....	116
B.1.	Reporte de la destilación simulada de la alimentación	132
E.1	Linealización de Arrhenius para k1.....	139
E.2	Linealización de Arrhenius para k2.....	140
E.3	Linealización de Arrhenius para k3.....	140
E.4	Linealización de Arrhenius para k4.....	141
E.5	Linealización de Arrhenius para k5.....	141
E.6	Linealización de Arrhenius para k6.....	142
E.7	Linealización de Arrhenius para k7.....	142



INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo de grado se lleva a cabo el desarrollo de un programa predictivo de los rendimientos de los productos y el comportamiento del reactor de una planta de AQUACONVERSION (AQC). Este programa se construye a partir de modelos matemáticos que describen el comportamiento cinético del proceso de AQC para un residuo de vacío.

Para ello, se plantea un esquema de reacción sencillo a partir de pseudocomponentes. Se plantean los modelos y posteriormente se desarrolla las rutinas del programa utilizando la herramienta matemática MATLAB, se resuelven las ecuaciones planteadas y se optimiza las constantes cinéticas. Finalmente se valida la data simulada utilizando datos experimentales arrojados por la planta y se implementa una interfaz grafica intuitiva y amigable para el usuario.

El siguiente trabajo de grado esta compuesto por cinco capítulos. En el primer capitulo se expone el planteamiento del problema, la situación actual, lo que se quiere lograr con la investigación, los objetivos, justificación y limitaciones. En el segundo se exponen los antecedentes y las bases teóricas que sirven de sustento para la investigación. En el capítulo III, se describe los modelos matemáticos y algoritmos empleados en el desarrollo del modulo de calculo. En el capitulo IV se presentan los resultados y la discusión de los mismos y finalmente en el quinto capitulo se muestra el manejo de la interfaz para la introducción de los datos y la obtención de resultados. Posteriormente se señalan las conclusiones y las recomendaciones obtenidas durante su desarrollo.

Este trabajo a desarrollar es de gran importancia para la empresa ya que constituye un aporte que permite conocer aun mas el proceso de AQC ya que se podrán realizar ensayos de las variables de control involucradas, observar los posibles resultados y evaluar periódicamente la operación del reactor ahorrando tiempo y dinero.



I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A continuación se presentará el problema en estudio, su situación actual y deseada, así como el objetivo general y los específicos de la investigación.

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La energía es la fuerza vital de nuestra sociedad. De ella dependen la iluminación de interiores y exteriores, el calentamiento y refrigeración de nuestras casas, el transporte de personas y mercancías, la obtención de alimento y su preparación, el funcionamiento de las fábricas, etc. En el pasado, hace aproximadamente más de un siglo las principales fuentes de energía eran la fuerza de los animales y la de los hombres y el calor obtenido al quemar la madera. Después de esto el ingenio humano pudo desarrollar algunos mecanismos que aprovechaban la fuerza hidráulica tales como, moler los cereales o preparar el hierro en las herrerías, o la fuerza del viento en los barcos de vela o los molinos de viento. Pero la gran revolución vino con la máquina de vapor, y desde entonces, el gran desarrollo de la industria y la tecnología han cambiado, drásticamente, las fuentes de energía que mueven la moderna sociedad. Ahora, el desarrollo de un país está ligado a un creciente consumo de energía de combustibles fósiles como el petróleo, carbón y gas natural (Echarri, 1998).

De la energía mundial actual el 38% proviene del petróleo; 22% es del gas natural equivalente a 46 millones de barriles; 26% de la energía proviene del carbón; 7% de la energía nuclear; y el otro 7% proviene de energías alternas como la energía hidráulica, solar, eólica, entre otras. El 20% de toda la energía la consume el sector del transporte en el mundo; más del 30% se destina para la iluminación, refrigeración, calefacción, transmisión y recepción de información, uso domestico, comercios y edificios públicos. El resto es para la industria especialmente de acero, cemento, vidrio, química, aluminio, celulosa y papel, principalmente (Castro, 2002).

La demanda mundial por el petróleo sigue en ascenso a medida que, los países crecen y se desarrollan, aún más rápido cuando copian modelos de desarrollo como el



occidental. Se estima que para el 2025. China y los EU, estén consumiendo la misma cantidad de petróleo: 10.000.000 Barriles-día. Siempre se pensó que había suficiente petróleo en el mundo para satisfacer a los consumidores, pero la realidad es otra: Las reservas se agotan y, lo mas grave que; los flujos de extracción están dejando de mermer en muchos yacimientos (Castro, 2002).

En un capítulo aparte, Venezuela se inicia en la industria petrolera durante los últimos años del régimen de Cipriano Castro, con el otorgamiento de concesiones para explorar el territorio y explotar los yacimientos que se encontraran en él.

El petróleo produce cambios profundos en la sociedad venezolana, acelera abruptamente su paso de sociedad rural a urbana, y se convierte en un factor decisivo en la construcción del Estado rico y poderoso, cuyos rasgos definirán la sociedad y la cultura política que caracteriza a la nación hasta el presente (Hernández, 2002).

Venezuela actualmente es un país petrolero, el cual ocupa el primer lugar en el mundo en reservas petroleras con la aparición de la faja petrolífera del Orinoco. La misma se ubica al sur de los Estados, Guárico, Anzoátegui, Monagas y Delta Amacuro, paralela al curso del río Orinoco. Abarca una extensión de 600 km de este a oeste y 70 km en dirección Norte Sur, con un área aproximada de 55.314 km² Se estima que la Faja Petrolífera del Orinoco contiene 236.000 millones de barriles de crudo extra pesado. Está dividida en cuatro zonas de exploración y producción como son Boyacá (antiguamente conocida como Machete), Junín (antes Zuata), Ayacucho (antiguo Hamaca); y Carabobo (antes Cerro Negro) (PDVSA, 2005). Ver figura 1.1:

En el pasado la disponibilidad de reservas favorecían a los crudos livianos y medianos, pero en la actualidad, con la aparición de dicha faja, ya se vislumbra, que en un futuro muy próximo, esa situación cambiará.



FIGURA 1.1. Ubicación de la faja petrolífera del Orinoco

Fuente: PDVSA, 2005.

Por la fuerte demanda petrolera descrita anteriormente y por las grandes reservas de petróleo no convencional (pesados y extrapesados) que se poseen en suelos venezolanos, nace una creciente necesidad en PDVSA de desarrollar tecnologías para su tratamiento, de manera de convertir fracciones pesadas en más livianas con mayor potencial comercial.

Por esto PDVSA crea una filial (INTEVEP, Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo que se encuentra ubicado en la ciudad de Los Teques, Estado Miranda) que a lo largo de 32 años de existencia ha hecho grandes aportes en el área de procesamiento de crudos pesados y residuales para obtener productos finales que cumplan los exigentes estándares de calidad requeridos por un mercado mundial (PDVSA, 2005).

AQUACONVERSION[®] (AQC) es una de las tecnologías novedosas que actualmente se han desarrollado en PDVSA-Intevep (probada a escala comercial en la refinería Isla de Curazao) para dar una respuesta tecnológica al problema asociado con el transporte y procesamiento de los crudos pesados y extrapesados. Esta tecnología plantea la intervención adecuada de los procesos térmicos a fin de inhibir las

reacciones de condensación y polimerización que conducen a la producción de un sólido carbonoso. La misma se conoce como un proceso de vapocraqueo termocatalítico (Pereira, 1998).

El proceso emplea vapor de agua para mejorar el crudo extrapesado, a pesar de su baja capacidad de hidrogenación, pero la presencia del vapor, aporta como ventaja apreciable su capacidad de vapocraquear, transfiriendo el hidrogeno necesario para saturar los enlaces que rompen en el procesamiento y producir por tanto, fracciones livianas.

El esquema del proceso se muestra a continuación:

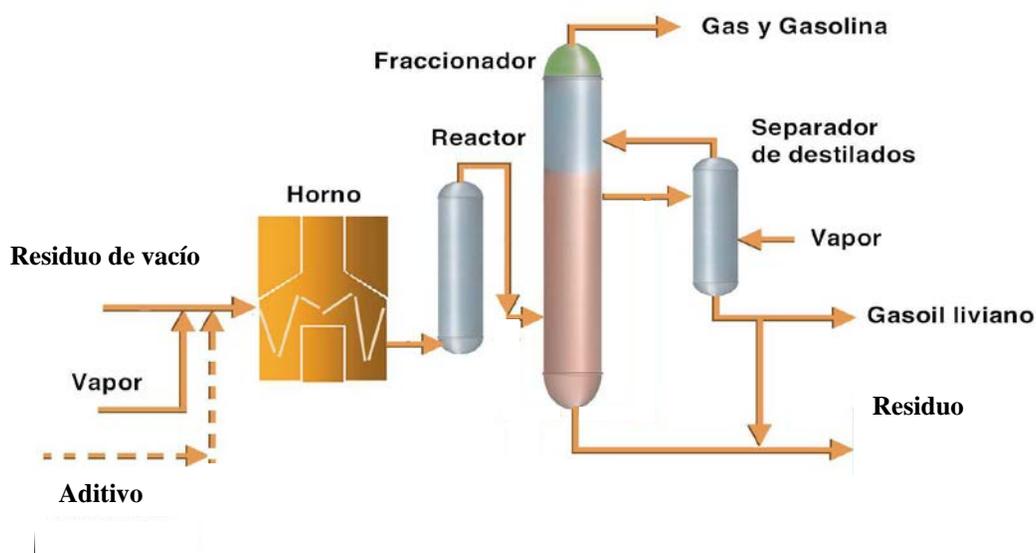


Figura 1.2. Proceso de AQUACONVERSION®

Fuente: Sanchez, 2004.

En primer lugar, la carga de la unidad o residuo al vacío proveniente de las unidades de fraccionamiento, es bombeado al sistema de mezcla donde se pone en contacto con el sistema catalítico que es bombeado desde su respectivo tanque. El



residuo y el catalizador entran en un sistema de mezclado eficiente para luego ser enviado a un sistema de precalentamiento para alcanzar una temperatura adecuada antes de ser alimentado al sistema de reacción.

Seguidamente en este precalentamiento, es mezclado en línea el vapor de agua con el residuo y el catalizador para luego entrar al horno. Posteriormente la corriente de salida del horno, a través de la línea de transferencia, entra al reactor donde se realiza la conversión a los productos de reacción.

Los efluentes que salen del reactor entran a un sistema de separación donde se obtiene un producto pesado de fondo y un producto de tope que es enviado a un segundo separador donde se obtiene los productos livianos (Sardella, 2001).

Para la tecnología descrita anteriormente, en PDVSA-Intevep se ubican 3 plantas para el estudio de esta tecnología. La primera es una escala banco (planta A) con una capacidad de 0,1 barriles-día y la operación de la misma puede durar aproximadamente 24 horas por corrida. La segunda es a escala piloto (planta B) con una capacidad de 0,5 barriles-día y el tiempo de operación por corrida es de aproximadamente 1 semana. Y una escala de mayor capacidad (planta C) con 6 barriles-día y su tiempo de operación por corrida es de aproximadamente 45 días. Esta última planta, además de su tiempo de operación, presenta otro inconveniente, no se dispone los 365 días del año. Por lo que, si se quieren evaluar distintas cargas de alimentación o condiciones de operación específicas, para determinar y evaluar diversas características de los productos obtenidos, se llevaría mucho tiempo.

1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Actualmente PDVSA-Intevep ha venido desarrollando diferentes tecnologías orientadas al procesamiento del crudo pesado y extrapesado (CP/XP) con la finalidad de incrementar el valor económico propio de estos recursos. Uno de estos se denomina AQUACONVERSION[®], la cual necesita numerosos estudios tanto teóricos como



experimentales para su completo desarrollo, que conlleva a numerosas pruebas tales como análisis de resultados, optimización de recursos iniciales, en fin, evaluar cargas y condiciones de operación a bajo costo y mayor rapidez.

Es por ello que se requiere de una herramienta de programación práctica que permita, calcular a partir de ciertos datos de entrada de procesos para diferentes cargas, el análisis de los resultados obtenidos maximizando la producción y las horas hombre.

1.2.1 Situación actual

En PDVSA-Intevep, en la planta C de la tecnología de AQUACONVERSION[®] no dispone de un ambiente interactivo que permita predecir las condiciones operacionales del reactor termocatalítico. De no tomarse medidas para estos problemas traería consecuencias como:

- No disponibilidad de un simulador que permita predecir el comportamiento del reactor termocatalítico.
- Mayor inversión de tiempo y dinero para poder operar la planta y así evaluar las distintas cargas y condiciones de operación.

1.2.2 Situación deseada

La planta C de la tecnología de AQUACONVERSION[®] quiere contar con una herramienta de programación predictiva del reactor termocatalítico, en el cual, a través de datos de entrada (termodinámicos y cinéticos) de ciertas cargas, así como diversas condiciones de operación específicas, se pueda predecir los resultados obtenidos, ahorrando de esta manera tiempo y dinero (recursos energéticos, materiales, entre otros), además de analizar de manera mas rápida los resultados para así implementar cambios favorables a la tecnología de AQUACONVERSION[®].



1.3 OBJETIVOS

Objetivo General:

Desarrollar un programa para predecir el rendimiento de los productos y el comportamiento del reactor de la planta C modo AQUACONVERSION[®], con la finalidad de disponer de una herramienta predictiva capaz de evaluar cargas y condiciones de operación a bajo costo y mayor rapidez.

Objetivos Específicos:

1. Plantear mejoras a los modelos matemáticos existentes para la tecnología AQUACONVERSION[®] que en conjunto con los balances de masa aplicados al reactor permitan obtener la ecuación matemática que relacionan las principales variables.
2. Predecir el comportamiento del reactor desarrollando rutinas de cálculo que permitan resolver el conjunto de modelos matemáticos planteados en el objetivo anterior.
3. Validar los módulos de cálculo con datos experimentales con el fin de ajustar los resultados arrojados por el programa.
4. Desarrollar una interfaz gráfica que permita el uso interactivo del programa de cálculo, así como también una mejor visualización de los resultados obtenidos.

1.4 JUSTIFICACIÓN

Este trabajo es de gran importancia para la empresa ya que se podrán realizar ensayos de las variables de control involucradas en el proceso y observar los posibles



resultados cambiando los valores, y de esta forma se podrían implementar cambios favorables a la tecnología de Aquaconversion, tales como, optimizar la operación respecto a los insumos, así como también evaluar periódicamente la operación del reactor ahorrando tiempo y dinero.

En de gran relevancia para la Universidad de Carabobo, ya que permitirá ampliar conocimientos referentes a la simulación de procesos químicos que puede resultar de gran interés para investigaciones futuras.

A nivel ambiental es posible disminuir el uso de recursos como: agua, materia prima, electricidad, etc, mediante el uso de herramientas de simulación que permitan obtener un estudio rápido y preciso de los posibles resultados.

En cuanto a las implicaciones prácticas se plantea una solución a la necesidad de desarrollar un ambiente interactivo que prediga el comportamiento del reactor catalítico.

Al realizar este trabajo, permitirá a su autor cumplir con el último requisito académico exigido para la obtención del título de Ingeniero Químico, además de adquirir y reforzar conocimientos y habilidades adquiridas durante la carrera universitaria y de ofrecer una experiencia en el ámbito laboral e industrial.

1.5 LIMITACIONES

Entre las limitaciones que se pudieran encontrar están:

- La necesidad de la empresa de tener esta herramienta, por lo cual limita el tiempo de culminación de la misma.
- La confidencialidad de los licenciantes es una limitante muy importante, debida que habrá información que no aparecerá en el trabajo de grado.
- La necesidad de aprender nuevas herramientas para la programación de los modelos matemáticos, así como del ambiente interactivo.



II. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta una breve descripción de los aspectos teóricos en los que se fundamenta el desarrollo de este trabajo, así como los antecedentes que lo sustentan.

2.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

Los inicios del vapocraqueo catalítico en Venezuela, se remontan a 1982 (Higuerey, 2001), en la Universidad de los Andes con un proyecto financiado por el CONICIT. A través de este proyecto, se pretendía orientar la búsqueda de la activación catalítica del agua para aplicarla en la reformación catalítica selectiva con vapor de agua de hidrocarburos alquil y polialquil aromáticos. Posteriormente en 1991, teniendo como base los resultados académicos realizados en la ULA, se inicia un proyecto en PDVSA-Intevep a través del cual se continúan los trabajos con moléculas sonda, se optimizan las formulaciones catalíticas y se llevan a cabo pruebas con crudos pesados desde ese año hasta la presente fecha.

Durante 1995, el vapocraqueo catalítico fue probado con éxito a escala piloto en las instalaciones de PDVSA-Intevep. A partir de estas pruebas, fue posible establecer las condiciones operacionales del proceso y compararlas con las de la viscorreducción convencional en función de los niveles de conversión y de la calidad de los productos (Sanchez, 2004).

A continuación se describen las investigaciones previas que se realizaron en PDVSA-Intevep:

Rivas en 1994, realizó un estudio para determinar la factibilidad termodinámica de varias reacciones de vapocraqueo catalítico de las moléculas tolueno, tiofeno, mercaptanos, indol y fenol entre 600 y 900 K, a su vez, probó la reactividad de las mismas experimentalmente a escala laboratorio, además, propuso probables esquemas de reacción para los sistemas evaluados. El autor, centró su estudio experimental a



400°C y a presión atmosférica sobre un catalizador metálico soportado. Las moléculas fueron seleccionadas a partir de su representatividad de los compuestos orgánicos que se encuentran presentes en fracciones de hidrocarburos. Se encontró, que el dibenzotiofeno, el tiofeno, el fenol y el tolueno, son menos reactivos que el indol y el 1-butanotiol; también verificó, que en las condiciones empleadas, ocurre desulfuración del dibenzotiofeno, del tiofeno y del 1-butanotiol, lo cual no fue así.

Solano en 1995, estudió la cinética de las reacciones de vapocraqueo catalítico del indol y del tolueno. En este trabajo, se concluye que en condiciones isotérmicas, la ecuación de velocidad de reacción para el sistema tolueno-agua, no depende de la concentración de agua, y, además encontró que el orden de la reacción respecto al tolueno fue de 1.6.

Higuerey en el 2001, realizó un estudio comparativo de la distribución de los productos de las reacciones de craqueo térmico y vapocraqueo termocatalítico del residuo Tía Juana pesado. Determinó, que las familias que sufren mayores modificaciones por la presencia de vapor de agua y catalizador durante el proceso térmico fueron las resinas, los asfaltenos, y los aromáticos. A diferencia de la viscorreducción, el producto convertido por vapocraqueo termocatalítico tiene menos tendencia a formar sólidos indeseables.

Sardella y Rosales en el 2001, desarrollaron modelos cinéticos con los cuales pudieron concluir, que el vapocraqueo termocatalítico en el tratamiento del residuo de vacío Cerro Negro, le otorga mayor estabilidad al producto líquido en contraste con el resultado obtenido por la viscorreducción. De esta manera, se logra trabajar a temperaturas más altas y por ende obtener mayores conversiones del residuo de vacío.

Sanchez en el 2004 en su trabajo “Estudio cinético del proceso de vapocraqueo catalítico aplicado a un residuo atmosférico de un crudo pesado venezolano”, determinó las ecuaciones que rigen la rapidez de las reacciones además de los parámetros de activación de algunas familias químicas cuando se aplica el proceso de vapocraqueo



catalítico a un residuo atmosférico de un crudo pesado venezolano. Concluyendo que la estabilidad del producto disminuye con el aumento de la conversión del Residuo de Vacío y de la severidad del proceso, además que el proceso de vapocraqueo catalítico aplicado a un residuo atmosférico logra mejorar las propiedades de este, en cuanto a viscosidad y gravedad API se refiere.

En cuanto a las investigaciones referentes a la simulación de los procesos, se tomaron en consideración los siguientes:

En el 2000 Camejo Simuló el convertidor catalítico de la planta II de ácido sulfúrico de Pequiven-Morón. Este trabajo de investigación se basó en desarrollar un modelo de simulación en Aspen Plus para el convertidor catalítico y los equipos asociados, que sirva como herramienta de análisis, predicción y control de su operación, teniendo como objetivos específicos definir el conjunto de variables involucradas en la operación del convertidor catalítico a ser reportadas por el programa de simulación. Actualmente se cuenta con un modelo de alta precisión y gran flexibilidad, que puede ser aplicado en el rango de 910 a 1100 TMD para predecir las variables de operación del proceso tales como temperatura de entrada y salida de cada etapa, producción de la planta y nivel de emisiones de azufre al ambiente.

En 2001 Arias realizó una simulación de un convertidor catalítico de la planta I de ácido sulfúrico de SERVIFÉRTIL. Este trabajo de investigación se basó en desarrollar un programa para simular el convertidor catalítico de SO_2 de la planta de ácido sulfúrico de contacto simple basado en un modelo cinético ajustado con datos de planta, y utilizando como plataforma de programación al programa Microsoft Excel, con el fin de tener una herramienta predictiva que permita evaluar el efecto de las variables del proceso sobre la conversión del reactor. Se logró obtener un modelo cinético para cada una de las etapas del convertidor, a partir de lo cual se conformó un modelo de simulación integrado para el convertidor y sus equipos asociados. El máximo error que arrojó este modelo para el rango de una capacidad probado (250-180 TMD de Azufre) fue de 4,6% con respecto al valor real.



En el 2007 Builes *simuló reactores químicos basado en Excel*. El objetivo de esa investigación fue el estudio de los reactores de tanque agitado; en el cual se modeló matemáticamente con base en los balances de materia y energía. En esta investigación se seleccionó la ecuación de estado de Patel-Teja con la regla de mezclado de Wong-Sandler como modelo termodinámico, la ecuación de Bureš para calcular las capacidades caloríficas y los métodos de Brent y de Runge-Kutta de cuarto orden para solucionar el sistema de ecuaciones algebraico-diferencial resultante del modelo planteado. Para solucionar dicho sistema se creó un algoritmo que contiene una modificación del método de Brent desarrollada por los autores de este trabajo de grado, que optimiza el tiempo de cálculo. Finalmente, se elaboró una guía para la utilización del simulador y se compararon sus resultados con datos experimentales donde se permitió afirmar que este simulador cuenta con una precisión de 98% en la simulación de reactores de tipo tanque agitado.

A continuación se presentan algunas definiciones de interés para el lector para lograr una mejor comprensión del trabajo desarrollado:

2.2 EL PETROLEO

El petróleo es una mezcla oleaginosa natural, inflamable, cuyo color varía desde amarillo hasta negro, de densidad igual o menor al agua y dependiendo de su origen, puede tener un amplio rango de viscosidades. En su estado natural el petróleo se encuentra constituido por una serie completa de hidrocarburos sólidos, líquidos y gaseosos. Estos hidrocarburos son moléculas que consisten de átomos de carbono e hidrogeno, los cuales varían tanto en la relación porcentual carbono-hidrogeno, como en la estructura molecular. Al mismo tiempo, poseen en menor proporción elementos inorgánicos tales como: oxígeno (O), azufre (S), nitrógeno (N), vanadio (V), hierro (Fe), níquel (Ni), en forma de grupos funcionales como fenoles, cresoles, mercaptanos, tiofenos, sulfuros, disulfuros y compuestos órgano-metalicos, los cuales influyen en la calidad de los derivados del petróleo. En la tabla 2.1 se puede apreciar la composición porcentual y otras características de 2 crudos venezolanos:



TABLA 2.1
Características del crudo Furrial y el crudo Morichal

PROPIEDADES	Furrial	Morichal
°API	22.9	8.5
Azufre %p	1.13	3.96
Nitrógeno %p	0.22	0.73
C ₇ Asfaltenos %p	2.0	10.2
CCo %p	4.76	15.8
Vanadio ppm	49	488
Níquel ppm	11	105
TAN (mg KOH/g)	0.36	2.27
Viscosidad cSt		
@ 50°C	7.4	14257
@ 60°C	5.9	5533
Rendimientos (% Vol.)		
350°C+	52	88
520°C+	21	56

Fuente: Pereira, 1998

Los criterios de clasificación del petróleo mas usados son gravimétricos y químicos. El primero de ellos toma en consideración la gravedad API (densidad relativa), la cual se calcula mediante la ecuación 2.1 (Perry, 2001):

$$\text{Grados API} = \frac{141,5}{\text{Densidad Relativa}} - 131,5 \quad (2.1)$$

Donde la densidad relativa viene dada por (Perry, 2001):



$$\text{DensidadRelativa} = \frac{\text{Densidad del líquido}}{\text{Densidad del Agua}} \text{ (a } 60^{\circ}\text{F)} \quad (2.2)$$

De acuerdo a la gravedad API, el petróleo puede clasificarse de la siguiente manera:

- Extrapesados, menos de 10°
- Pesados $10,0 - 21,9^{\circ}$
- Medianos $22,0 - 29,9^{\circ}$
- Livianos 30° y más.

El segundo criterio toma en consideración el Factor de Caracterización K de UOP. El Factor de Caracterización se calcula a partir de la temperatura promedio de ebullición del crudo y de la densidad relativa.

De acuerdo al factor K de UOP, el petróleo puede clasificarse de la siguiente manera:

- Parafínicos $>11,5$ K (UOP)
- Nafténicos $10,5-11,5$ K (UOP)
- Aromáticos $<10,5$ K (UOP)

2.3 REFINACION

Al conjunto de procesos físicos y químicos que permiten transformar un crudo en productos útiles se denomina refinación. La refinación consiste en el empleo de calor, presión y/o sustancias químicas para separar y combinar los tipos básicos de moléculas de hidrocarburos que se hallan de forma natural en el petróleo, transformándolos en grupos de moléculas similares.



En la mayoría de los casos, las propiedades de los productos resultantes de la refinación del petróleo y sus fracciones están directamente relacionadas con las características del hidrocarburo que se pretende separar o convertir. Es por ello, que el factor más significativo del proceso no necesariamente es el tipo de compuesto químico que se emplea como medio de separación o reacción, sino el tipo de hidrocarburo presente en el crudo. En términos generales, en la refinación del petróleo se pueden distinguir tres procesos u operaciones básicas: proceso de separación, proceso de conversión y proceso de hidrotratamiento o purificación.

El proceso de separación consiste en la división del crudo en diferentes fracciones sin producir alteraciones en la estructura base del compuesto.

Los procesos de conversión se fundamentan en la transformación de la estructura base del compuesto. Los procesos de conversión se fundamentan en la transformación de la estructura molecular de los componentes del petróleo, generalmente por la acción de calor y/o con el uso de catalizadores.

Por su parte, los procesos de hidrotratamiento o purificación utilizan hidrógeno como insumo principal, el cual reacciona y remueve los compuestos de azufre, nitrógeno, metales y oxígeno presentes en los hidrocarburos. Esta operación se realiza con el fin de alcanzar las especificaciones comerciales de los combustibles, las cuales están relacionadas con el aspecto ambiental.

2.3.1 Destilación fraccionada

Luego de la desalación del petróleo que consiste en la remoción de las pequeñas cantidades de sales inorgánicas que generalmente quedan disueltas en el agua remanente, mediante la adición de una corriente de agua fresca a la corriente de petróleo deshidratado, la destilación es el primer proceso que aparece en un esquema clásico de refinación. Consiste en vaporizar un líquido o mezcla de líquidos, condensar

el vapor y coleccionar él o los componentes concentrándolos en otro recipiente (Oropeza, 2004)

La destilación fraccionada es el proceso utilizado en la refinación del petróleo para separar sus diversos componentes. Para que ocurra la separación de cada uno de los componentes, se debe alcanzar el equilibrio entre las fases liquido-vapor, ya que de esta manera los componentes más livianos o de menor peso molecular se concentran en la fase de vapor, y por el contrario, los de mayor peso molecular predominan en la fase líquida. Estos componentes se denominan fracciones y se obtienen en forma de corrientes laterales líquidas al destilar el petróleo en una columna, denominada torre de fraccionamiento. Tomando como referencia la volatilidad, las mismas se pueden clasificar en orden descendiente en: gases, destilados ligeros, destilados intermedios, gasóleos y residuos, en la figura 2.1 se aprecia un esquema de destilación del crudo:

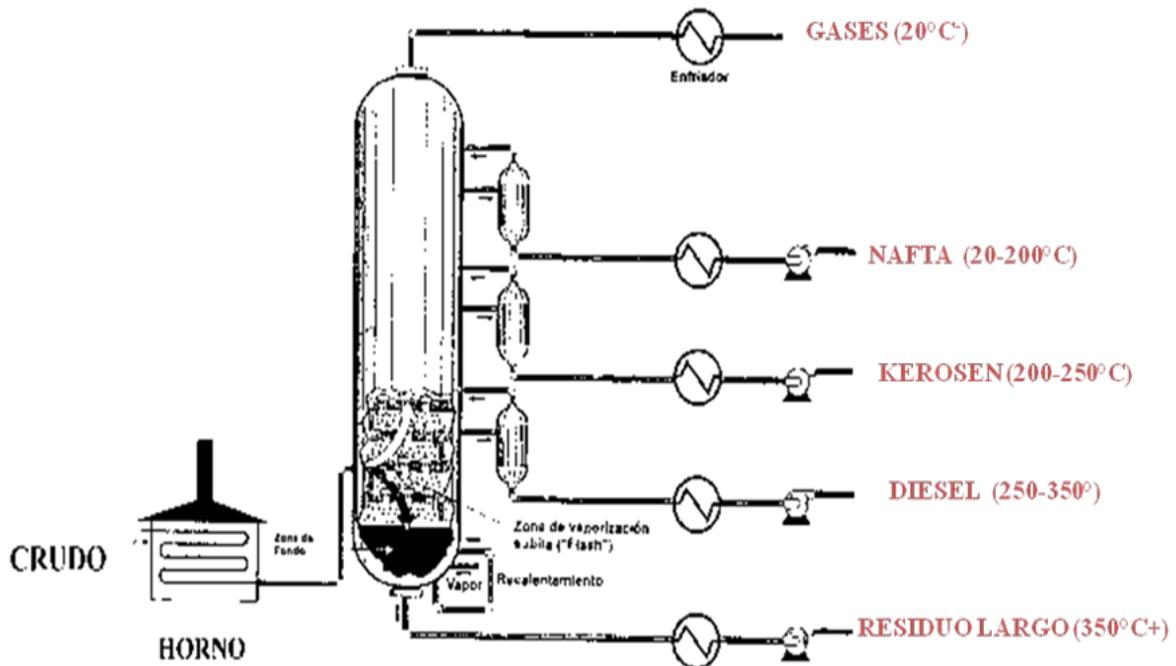


FIGURA 2.1. Principales productos de la destilación del crudo.

Fuente: Lopez, 1996



2.3.1.1 Destilación atmosférica y de vacío

El petróleo desalado es precalentado utilizando calor recuperado del proceso, luego es transferido a un calentador de carga de crudo de caldeo directo y desde allí a una torre o columna de destilación vertical que opera a temperaturas alrededor de 340°C y a presión atmosférica. En este equipo se logra la separación física de distintas fracciones de destilación directa, que incluye gas licuado de petróleo, nafta, kerosen, gasóleo liviano, gasóleo pesado y un residuo que no alcanza a evaporarse, dado que hierve por encima de los 340°C (Oropeza, 2004).

Debido a que la mayor parte de los hidrocarburos contenidos en el residuo de la destilación atmosférica comienzan a reaccionar por encima de los 350°C, lo cual altera la estructura molecular del hidrocarburo que se pretende separar, el mismo se bombea a una segunda columna que opera a condiciones de vacío proporcionando la presión reducida necesaria para evitar el craqueo térmico. Las reacciones de craqueo térmico son indeseables en los procesos de separación, ya que generan obstrucciones en las tuberías de descarga de los destilados, así como la obstrucción en los internos de los equipos. La carga con que se alimenta el proceso al vacío proviene del fondo de la torre de destilación atmosférica.

2.3.2 Craqueo

Luego de la destilación, los cortes o fracciones del crudo son sometidos a condiciones establecidas con el propósito de alterar las estructuras moleculares de las fracciones alimentadas, a estos sistemas se le denominan procesos de conversión. Entre ellos se ubica el craqueo, el cual es una reacción que consiste esencialmente en romper o descomponer las moléculas largas de hidrocarburos, de peso molecular elevado y de alto punto de ebullición para convertirlo en hidrocarburo de menor masa molecular. Esta reacción espontánea es de alta energía de activación, implicando que para que ocurra es necesario calor y/o la presencia de catalizadores. La utilidad del craqueo radica en la gran importancia que tienen las fracciones más ligeras del



petróleo, principalmente para la obtención de combustibles y material base para su subsiguiente procesamiento.

Los procesos de craqueo se clasifican en dos tipos según la presencia o no de catalizadores. El primero es conocido como craqueo térmico, en el cual la energía requerida para la ruptura de los enlaces químicos es provista únicamente por una fuente externa de calor. Por otra parte, el craqueo catalítico además del calor emplea una o más sustancias denominadas catalizadores, capaces de acelerar o retardar en cierta medida la reacción química que se lleva a cabo (Oropeza, 2004)

2.4 RESIDUO DE VACIO

Como se dijo en la sección 2.3, después que el crudo es procesado por medio de una destilación a presión atmosférica, el producto recogido por el fondo es denominado fracción pesada del crudo, el cual es un corte obtenido a partir de 350°C de temperatura aproximadamente. Posterior a esto y para su mejor separación, se procede a someter esta fracción a una unidad de destilación que opera bajo una presión de vacío; por el tope de la unidad se obtiene una fracción con un rango de temperatura comprendido entre 350 y 500°C aproximadamente, denominado Gasóleo de Vacío (GOV), por el fondo se obtiene un producto denominado Residuo de Vacío (RV), cortado a partir de 500°C de temperatura. [López Iván, 1996]. Los residuos contienen las moléculas más pesadas del crudo y las más difíciles de tratar.

2.4.1 Características fundamentales de las fracciones pesadas de crudos

Las características físicas y químicas de los gasóleos y residuos de vacío se las otorga el crudo de procedencia. Entre las características principales que definen la calidad de las fracciones pesadas de crudos, además de los grados API explicados anteriormente, están:



2.4.1.1 Valor P

Es un parámetro que indica estabilidad del producto (350°C+), y se define como la relación entre la capacidad de peptización y floculación (precipitación) de un sistema conformado por asfáltenos y maltenos (Zacarias, 1996). El poder de peptización (Po) se define como la habilidad de un medio aceitoso de mantener los asfáltenos suspendidos y la relación de floculación (FR) es la cantidad mínima de hidrocarburos aromáticos que permiten que los asfáltenos permanezcan disueltos en el medio que los rodea (Rodríguez, 1978). Se dice que un residuo es estable cuando el valor P está por encima de la unidad. (López, 1996).

La expresión que define el valor P, es:

$$\text{ValorP} = \frac{Po}{FR} \quad (2.3)$$

2.4.1.2 Carbón Conradson

Es un parámetro medido en porcentaje másico y es indicativo de los precursores de coque presentes en la muestra cuando es sometida a un craqueo térmico. El residuo de carbón (Speight, 1991), es una propiedad que puede ser relacionada con la gravedad API del crudo y con el contenido asfáltico del petróleo

2.4.1.3 V50

Es bien conocido que la viscosidad de una mezcla no puede ser fácilmente calculada a partir de la viscosidad de sus componentes. Para minimizar este error la empresa "Shell" utiliza una regla de conversión, la cual convierte cada viscosidad de los componentes en unidades V50, esto permite calcular en forma lineal la viscosidad V50, basado en un balance de masa. Luego este valor de V50 puede ser convertido a



unidades de viscosidad comercial (Zacarias, 1996)]; (Rodríguez, 1978]. Por definición el V50 se expresa como:

$$V50 = 19.2 + 33.5 * \text{Log}[\text{Log}(\mu + 0.85)] + 115 * \text{Log}\left(\frac{T_{\mu} + 273}{323}\right) \quad (2.4)$$

Donde:

T = temperatura de determinación de μ (°C)

μ = viscosidad cinemática (cstokes)

2.4.1.4 Asfaltenos

Los asfaltenos, pueden ser interpretados como anillos aromáticos policondensados con una cadena lateral parafínica corta, mientras que los mismos compuestos con una cadena larga pueden ser considerados como aromáticos. La relación H/C experimental de los asfaltenos confirma la naturaleza aromática de esta especie química. Los asfaltenos son sólidos de aspecto marrón oscuro a negro que no poseen un punto de ebullición definido y, normalmente, en presencia de calor, se descomponen dejando un residuo carbonoso (coque).

Durante la pirólisis, los aromáticos son descompuestos y por lo tanto, el contenido de asfaltenos en el residuo aumenta. La mezcla final, compuesta por aromáticos, asfaltenos, olefinas, diolefinas y parafinas, entre otros, es una típica solución coloidal. En esta, los asfaltenos pueden unirse y flocular o precipitar generando sólidos carbonáceo. En el caso de los procesos que trabajan bajo el concepto del craqueo de hidrocarburos como viscorreducción y el vapocraqueo catalítico, este factor limita la severidad del proceso.



2.4.2 Análisis químico de los crudos

Para conocer la naturaleza química de las diferentes fracciones del crudo, existen muchos análisis químicos que se pueden aplicar, entre los que se encuentran los siguientes:

2.4.2.1 SARA

Aplicado a la fracción más pesada del crudo 350 °C+, correspondiente a los cortes conocido como gasóleo y residuo de vacío, para cuantificar el porcentaje en masa de las familias de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos.

2.4.2.2 Destilación Simulada

Se denomina destilación simulada, al conjunto de métodos que utilizan la técnica de cromatografía de gases para la determinación del intervalo y distribución de puntos de ebullición de los hidrocarburos. Los métodos de destilación simulada se fundamentan en la separación cromatográfica de los hidrocarburos en el orden de sus puntos de ebullición, cuando se usa una columna empacada o impregnada con una fase líquida no polar y se ejecuta un programa lineal de la temperatura del horno, permitiendo obtener el porcentaje en peso de producto existente en el rango de temperatura del mismo. Este ensayo se realiza siguiendo la metodología propuesta por la prueba ASTM – D2887/D5307. [Lubkowitz, 1996].

2.5 TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE FRACCIONES PESADAS DE CRUDO

Los hidrocarburos pesados y extrapesados poseen dos características que limitan su aprovechamiento comercial, una es la carencia de fracciones livianas o de baja gravedad específica, que se traduce en un bajo valor agregado dentro del



mercado, y la otra es que poseen valores de viscosidad elevados, lo cual dificulta el transporte hacia las refinerías.

Las vías tecnológicas que se han producido para el mejoramiento de los crudos pesados y extrapesados se basan en que éstos poseen ya sea un exceso de carbono o un defecto de hidrógeno, lo que ha llevado al desarrollo de dos tecnologías: las tecnologías de rechazo del carbón (coquificación retardada y *flexicoking*) que se caracterizan por generar fracciones pesadas del crudo con una relación hidrógeno/carbono (H/C) menor a la relación de origen, y las tecnologías sin rechazo del carbón, entre las que se encuentran: térmicas como la viscorreducción, la hidrogenación y el hidrocrqueo. Estas tecnologías tienen la ventaja de generar productos más limpios que los de tecnologías de rechazo del carbón y disminuyen potencialmente los subproductos no deseados como el azufre, los metales y el coque, en ellas involucran los procesos en donde el crudo reacciona con alguna fuente externa de hidrógeno, de tal forma, que se genere un producto con una relación H/C mayor a la relación H/C del compuesto de partida. (Pereira y col., 1999)

Pereira y col.(1999) plantea que el contenido de hidrógeno que requieren los hidrocarburos pesados y extrapesados para convertirse en hidrocarburos más convencionales es relativamente pequeño, debido a que requieren la incorporación de menos de dos moléculas de hidrógeno a una molécula promedio de 25 átomos de carbono, razón por la cual se emplea agua como reactivo para transferir su hidrógeno a los hidrocarburos pesados, de manera de hacerlos más convencionales. HDHPLUS[®] y AQUACONVERSIÓN[®] son algunas de las técnicas en desarrollo para el mejoramiento de crudos pesados y extrapesados desarrolladas por PDVSA-Intevep. En la figura 2.2 se puede apreciar la relación hidrogeno-carbono para diferentes productos:

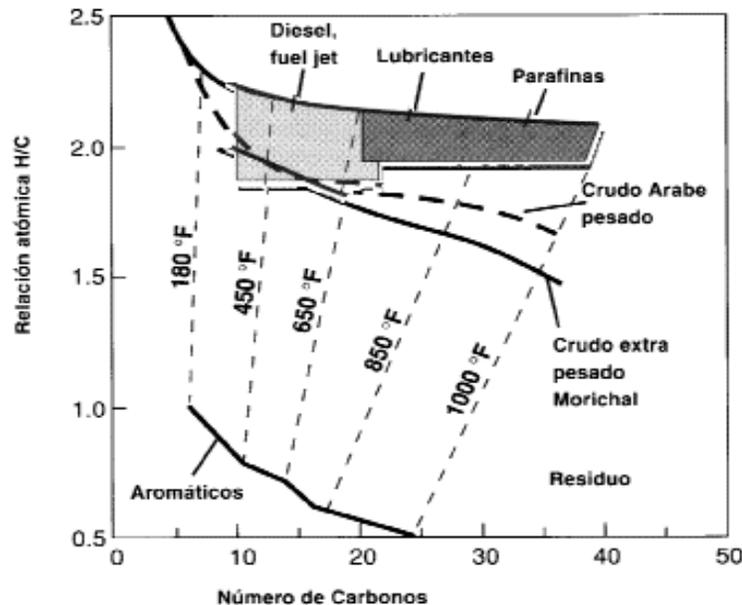


FIGURA 2.2. Relación hidrógeno/carbono para diferentes productos.

Fuente: Pereira, 1998

De igual forma, los procesos para procurar la mejora de un crudo pueden clasificarse como térmicos, catalíticos, termocatalíticos o físicos. En la tabla 2.2, se pueden visualizar algunos de los procesos que trabajan bajo las premisas de cada una de las dos categorías.

A continuación se explicaran las 2 tecnologías que se consideraron importantes para el desarrollo de este trabajo:

2.5.1 Viscorreducción

2.5.1.1 Definición y Generalidades

En el proceso de viscorreducción, el objetivo principal es reducir el consumo de diluyente mezclado con el combustible líquido residual, para lograr las especificaciones de dicho producto. Existen dos versiones de este proceso: la viscorreducción con



horno, donde se trabaja a altas temperaturas (entre 480 y 490 °C) y poco tiempo de residencia (de uno a dos minutos), y la viscorreducción con “soaker” (remojo), en el cual la temperatura de operación es menor (de 440 a 460 °C), y el tiempo de residencia es mayor (entre 10 y 20 minutos).

TABLA 2.2

Tecnologías para la conversión y/o mejoramiento de crudos pesados y residuos.

TIPO DE PROCESO		TECNOLOGÍA
TÉRMICOS (RECHAZO DE CARBÓN)		Viscorreducción Coquificación (fluida y retardada) Pirólisis Asphalt Coking Tech (ascot) Cherry-P Tervahl Eureka Craqueo Térmico Fluidizado (FTC) High Conversion Soaker Cracking (HSC) Hidroviscorreducción (con adición de H ₂)
CATALÍTICOS	Sin adición de Hidrógeno (craqueo)	Fluid catalytic craking (FCC) Deduced Crude Oil Conversion (RCC) Asphalt residual treating (ART) Residue Fluid Catalytic (HOC) Heavy oil treating (HOT)
	Con adición de Hidrógeno (Hidrocrqueo/Hidrotratamiento)	HDH Asphaltenis bottom craking (ABC) CANMET hydrocracking Residum and Vacum Residum desulfurization (RDS/VRDS) H-Oil Hyval F LC-FinnigMicrocat-RC Isocracking RCD Unibon (BOC) Residfining Resid Hydroconversion (RCH) Unicracking/HSD Veba Combi-Cracking (VCC)
Desafaltación con solventes (Rechazo de carbón)		Desafaltación profunda Demex Solvahl Residum oil supercritical extraction (ROSE)

Fuente: Higuerey, 2001.

La viscorreducción con “soaker” se caracteriza por la utilización de hornos más pequeños y menos sensibles a los cambios operacionales, la reducción del consumo de



combustible (del 30 al 35 %) y un aumento en el tiempo de las corridas. Este tipo de proceso presenta un residuo viscorreducido (utilizado para preparar combustible residual) muy inestable, además de una disminución en la cantidad de destilado en el separador primario, por lo que su uso se ha visto disminuido.

Entre los productos obtenidos de la viscorreducción se pueden mencionar: gases livianos utilizados en el LPG (gas licuado de petróleo) o como fuente de olefinas a alquilación, gasóleo de vacío el cual es utilizado como alimentación a unidades de craqueo catalítico, gasolina con un contenido de olefinas entre 40 y 50 %, y gasóleo con un alto contenido de aromáticos, el cual es utilizado en las refinerías como diluyente del combustible residual, o al pool de gasoil.

La viscorreducción es uno de los procesos más simples y económicos empleados para disminuir la producción de residuales e incrementar el rendimiento de destilados. Como su nombre lo indica, es un proceso que permite reducir la viscosidad de residuos (atmosféricos y de vacío) a través de reacciones de craqueo térmico de severidad moderada, con la finalidad de mejorar su manipulación como combustible y facilitar su transporte a través de las tuberías.

Los residuos generados en las unidades viscorreductoras, algunas veces, deben ser diluidos con cortes más livianos para producir combustibles (fuel oils) de viscosidades aceptables. El propósito primordial de la Viscorreducción es, en consecuencia, reducir la viscosidad de la carga tanto como sea posible para disminuir el consumo de estos cortes livianos, los cuales tienen un mayor valor agregado y pueden ser destinados a otros fines más rentables. Sin embargo, la extensión de la viscorreducción está limitada por la estabilidad del residuo generado, el cual también debe reunir ciertas especificaciones comerciales que garanticen su integridad durante el almacenamiento, uso y transporte. Por otra parte, aunque la economía del proceso aumenta con la severidad y con la conversión a productos líquidos, éstas últimas también están limitadas por la formación de coque, el cual causa taponamientos en los

equipos y las líneas, además de originar problemas operacionales en las plantas viscorreductoras.

En principio, la tecnología del proceso es simple, y las reacciones térmicas proceden a bajas presiones, sin catalizador. En la Figura 2.3 se muestra un esquema simplificado de una de las versiones tipo “soaker” (Remojo) de las unidades viscorreductoras más modernas.

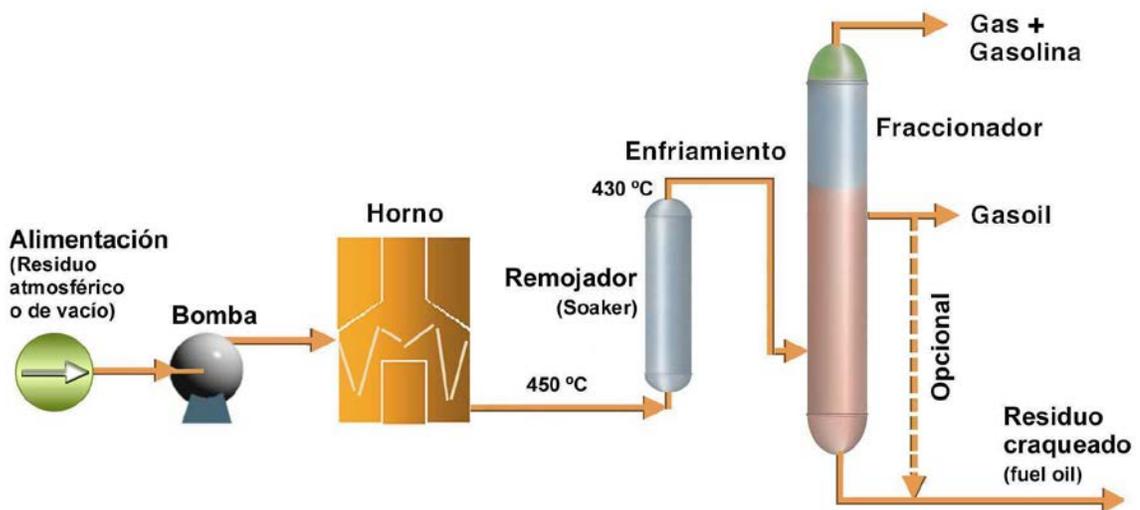


FIGURA 2.3. Esquema ejemplificado de una unidad Viscorreductora.

Fuente: Sardella, 2002

Como puede observarse en la figura 2.3, este tipo de unidad viscorreductora consta básicamente de un horno, una zona de reacción y de una sección de fraccionamiento. La carga pasa a través del horno, donde comienzan las reacciones de craqueo térmico. El efluente del horno es enfriado y posteriormente separado en la sección de fraccionamiento para obtener los cortes de gas y nafta, gasoil y residuo viscorreducido (fuel oil).

En la mayoría de los casos, una parte o la fracción completa del gasoil es mezclada nuevamente con el fluido viscorreducido para obtener un fuel oil de



viscosidad deseada. La relación entre la cantidad de gasoil empleado para esta dilución y la cantidad del residuo producido se conoce como ganancia de combustible o “fuel gain”. Esta relación es empleada como un indicador económico del proceso. Mientras menor sea el volumen de destilados medios utilizados en esta mezcla, la ganancia de combustible del proceso es mayor.

2.5.2 AQUACONVERSION®

2.5.2.1 Origen

El desarrollo de esta tecnología se debe a la necesidad de generar u optimizar procesos para el mejoramiento de la extensa reserva de bitúmenes o crudos extrapesados (CXP) que posee Venezuela, los cuales poseen características muy limitantes para su aprovechamiento comercial, como lo son la carencia de fracciones livianas o de baja gravedad específica, y los valores de viscosidad elevados, que generan un elevado costo en su transporte y les condena a un bajo valor de mercado (Pereira, 1998).

La tecnología Aquaconversion®, plantea la intervención adecuada de los procesos térmicos a fin de inhibir las reacciones de condensación y polimerización que conducen a la producción de un sólido carbonoso (Pereira, 1998).

Aquaconversion o vapocraqueo catalítico se puede definir como un proceso de conversión moderada de residuos de destilación atmosférica o de vacío y de crudos pesados, en el cual la generación de Hidrógeno se realiza a bajas presiones a través de, probablemente, la disociación catalítica del agua o por medio de la deshidrogenación de la misma carga. Como su nombre lo indica, el proceso se basa en reacciones de rompimiento de los enlaces C-C, primordialmente alifáticos o alquílicos, por vía térmica que se llevan a cabo en presencia de vapor de agua y catalizadores.



El empleo de vapor de agua, que en teoría, se utiliza como fuente de Hidrógeno, y, el uso de catalizadores soportados o ultradispersos, permiten incrementar la conversión del proceso térmico conocido como viscorreducción y mantener o mejorar la estabilidad del crudo o del residuo, dando como resultado productos de mejor calidad gracias al rompimiento de los enlaces C-C por vía térmica y, en teoría, por hidrogenación de la carga.

Se supone que el vapocraqueo catalítico es una suma de varios procesos químicos que ocurren en el sistema, estos procesos son los siguientes:

1. Rompimiento de los enlaces C-C por vía térmica o comúnmente llamado craqueo (*thermal cracking*).
2. Reformado catalítico selectivo con vapor de agua (*catalytic selective steam reforming*).
3. Deshidrogenación del hidrocarburo o generación de olefinas.
4. Transferencia de Hidrógeno

En la tabla 2.3 se pueden observar las condiciones típicas de este proceso:

TABLA 2.3
Condiciones de operación típica en AQUACONVERSION

Variables de operación	Valores típicos
Temperaturas (°C)	400 – 460
Presiones (psig)	100 – 200
% p de Vapor respecto a la carga	< 15
Catalizador	Preparado a partir de precursores catalíticos solubles en la carga.

Fuente: Higuerey, 2001

Dado que las condiciones de operación de AQUACONVERSION resultaron ser muy próximas a las de Viscorreducción, potencialmente se podría lograr una conversión



mas profunda de este proceso al incorporarle el catalizador y el vapor de agua. Por tanto puede considerar que Aquaconversion es una versión catalítica de la viscorreducción, que opera en presencia de vapor de agua. En la figura 2.4 se hace la comparación del proceso de AQUACONVERSION con el de la viscorreduccion en materia de rendimientos y grados API.

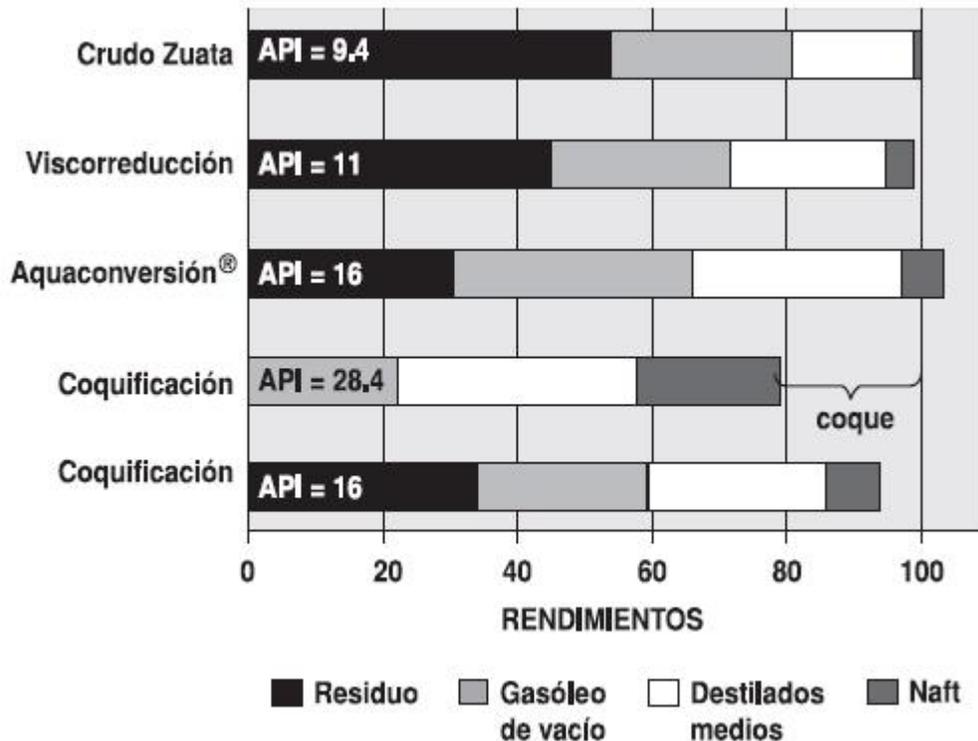


FIGURA 2.4 Competitividad actual entre varias tecnologías.

Fuente: Pereira, 1998

2.5.2.2 Características del Proceso

El proceso AQC®, emplea vapor de agua para mejorar el crudo extra pesado, a pesar de su baja capacidad de hidrogenación, pero la presencia del vapor, aporta como ventaja apreciable su capacidad de vapocraquear, transfiriendo el hidrógeno necesario para saturar los enlaces que rompen en el procesamiento y producir por tanto, fracciones livianas.



PDVSA-Intevep, desarrolló un nuevo sistema catalítico dual consistente en dos metales no nobles, uno de ellos promueve la formación de radicales libres de hidrógeno proveniente del agua y el segundo catalizador minimiza las reacciones de condensación, facilitando la adición de hidrógeno a los radicales olefinicos y aromáticos (Galiasso, 1998).

Es importante señalar que a las condiciones de presión y temperatura en que se desarrollan las reacciones de AQUACONVERSION[®], coexisten las reacciones de radical del craqueo térmico de hidrocarburos. Por lo tanto, se aprovecha la formación térmica de esos radicales para desviar parcialmente, mediante la producción de radicales provenientes de la disociación del agua, el craqueo térmico hacia la formación de una mayor cantidad de compuestos de menor peso molecular y evitar así la aparición temprana de productos condensados asfálticos potencialmente inestables. (Galiasso, 1998).

Para minimizar las limitaciones de acceso a los sitios activos del catalizador, debido al tamaño de las macromoléculas a convertir, se planteó que en vez de llevar la molécula al sitio catalítico, sea este último el que llegue a la molécula, por medio de un catalizador ultradisperso. Esto solo es posible mediante un proceso de “un solo paso” (once through), donde el catalizador es arrastrado por la carga a convertir y sacado continuamente del reactor (Galiasso, 1998).

2.5.2.3 Aplicaciones

La tecnología puede ser aplicada a boca de pozo, en el área de la producción de crudos extrapesado para su mejoramiento en cuanto a sus características físicas, viscosidad y densidad, con un esquema de proceso que se muestra en la figura 2.4. (Pereira, 1998)

La tecnología también puede ser aplicada en refinería para las fracciones pesadas de crudos, ya sea en residuo o gasóleo de vacío. La tecnología

AQUACONVERSIÓN[®] es utilizada para gasóleo de vacío, como proceso selectivo hacia destilados medios, como la nafta, kerosene (jet fuel) y diesel, empleando el catalizador dual ya mencionado, en un reactor tubular de lecho fijo en flujo ascendente, para condiciones moderadas de operación, con el uso de agua como medio hidrogenante. En la figura 2.5 se muestra el proceso de AQC aplicado a boca de pozo:

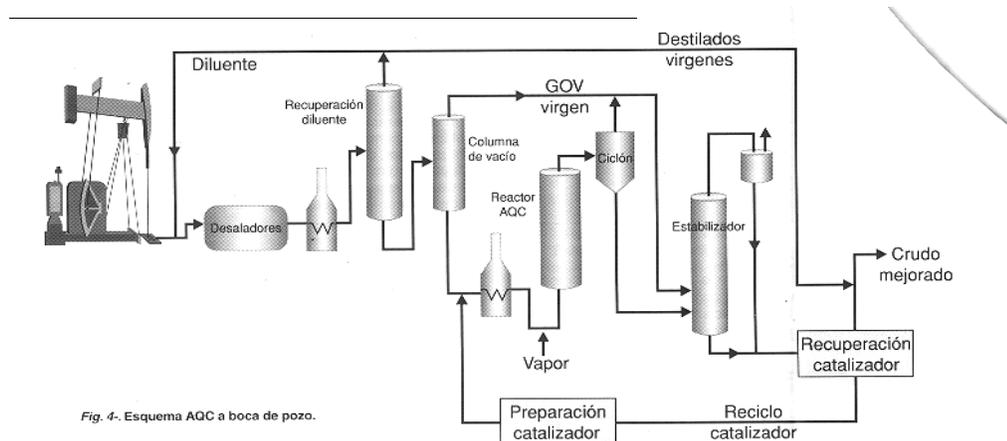


FIGURA 2.5. Diagrama de flujo del proceso AQUACONVERSIÓN[®] aplicado a boca de pozo. Fuente: Pereira, 1998

2.6 CINÉTICA QUÍMICA

La cinética química (Smith, 1981), es el estudio de la velocidad y de los mecanismos bajo los cuales una especie química es convertida en otra. La velocidad, es la masa en moles, de un producto generado o de un reactante consumido por unidad de tiempo. El mecanismo, es una secuencia de eventos químicos individuales, cuyo resultado, es el producto observado de la reacción.

No es estrictamente necesario conocer el mecanismo de una reacción para llevar a cabo el diseño de un reactor (Smith, 1981). Lo que si es realmente necesario, es una ecuación que satisfaga el evento estudiado.



Es muy importante resaltar que la cinética química es hoy por hoy un estudio puramente empírico y experimental, pues a pesar de la gran cantidad de conocimientos sobre química cuántica que se conocen, siguen siendo insuficientes para predecir ni siquiera por aproximación la velocidad de una reacción química. Por lo que la velocidad de cada reacción se determina experimentalmente.

2.6.1 Velocidad de reacción

Se define la velocidad de una reacción química como la cantidad de sustancia formada (si se toma como referencia un producto) o transformada (si se toma como referencia un reactivo) por unidad de tiempo. La velocidad de reacción no es constante. Al principio, cuando la concentración de reactivos es mayor, también es mayor la probabilidad de que se den choques entre las moléculas de reactivo, y la velocidad es mayor. A medida que la reacción avanza, al ir disminuyendo la concentración de los reactivos, disminuye la probabilidad de choques y con ella la velocidad de la reacción. La medida de la velocidad de reacción implica la medida de la concentración de uno de los reactivos o productos a lo largo del tiempo, esto es, para medir la velocidad de una reacción se necesita medir, bien la cantidad de reactivo que desaparece por unidad de tiempo, o bien la cantidad de producto que aparece por unidad de tiempo.

La velocidad de reacción (r_A) es la cantidad de un componente seleccionado, A, que se convierte o produce por unidad de tiempo, por cantidad unitaria de una variable de referencia, y , en un sistema que reacciona químicamente. Se define de la siguiente manera (Perry, 2001):

$$r_A = \frac{1}{y} \cdot \frac{dNa}{d\theta} \quad (2.5)$$

Por definición, r_A es negativa, si A se refiere a un reactivo, en tanto que será positiva, si A se refiere a un producto de la reacción. Aunque siempre se utilicen unidades molares para medir cantidades convertidas del componente, también se



emplean unidades de masa. La variable de referencia y , en reacciones de fluidos homogéneos es casi siempre el volumen del fluido reaccionante V o del reactor V_r .

Cuando el volumen del sistema de fluido reaccionante se mantiene constante, la ecuación (2.5), se simplifica a (Perry, 1992):

$$r_A = \frac{dC_A}{d\theta} \quad (2.6)$$

En donde C_A es la concentración del componente A y θ es el tiempo. Se puede escribir una expresión general de velocidad para el componente i , como sigue (Perry, 1992):

$$r_A = f(C, T, P, m) \quad (2.7)$$

En este caso, C representa las concentraciones de los reactivos, T es la temperatura, P es la presión total y m incluye otros parámetros, como por ejemplo la concentración del catalizador en reacciones catalizadas. [Levine I. 1985]

2.6.2 Factores que influyen en la rapidez de reacción

Existen varios factores que afectan la velocidad de una reacción química: la concentración de los reactivos, la temperatura, la existencia de catalizadores.

2.6.2.1 Concentración

Los primeros estudios en cinética (Smith, 1981), determinaron, que existe una relación muy simple entre la velocidad de reacción y las concentraciones de los reactantes. Por lo que, en lo que respecta a las concentraciones de los reactivos A, B, C, E, la expresión de velocidad para una reacción irreversible simple es:



$$r_A = k.C_A^a.C_B^b.C_C^c.....C_E^e \quad (2.8)$$

Donde k, a,b,c...e son constantes. La constante k, es la constante de velocidad de la reacción, o la velocidad específica de la reacción, ya que k es la velocidad si todas las concentraciones son unitarias. En general, la constante de velocidad depende de la temperatura y la presión.

Las otras constantes, son el orden de la reacción respecto a cada una de las reactantes A, B, C,...E. No es necesario que el orden y el coeficiente estequiométrico de la especie siempre sean iguales.

El orden de la reacción total es la suma de los exponentes de la ecuación (2.8), determinados empíricamente, y no necesariamente son números enteros. (Smith, 1984).

2.6.2.2 Temperatura

Con muy pocas excepciones, la velocidad de las reacciones aumenta con la temperatura. Ver figura 2.6:

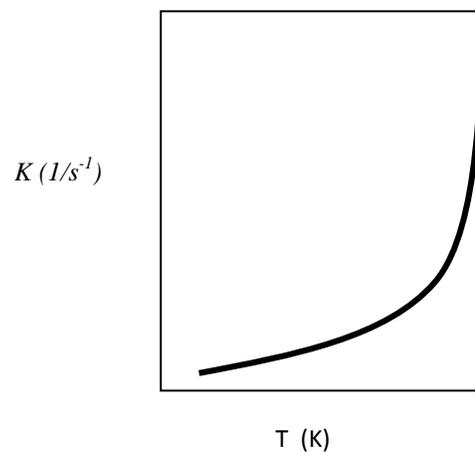


FIGURA 2.6. Variación de la constante cinética de velocidad con la temperatura

Fuente: LEVINE, 1985



En 1889, Arrhenius demostró que los datos de la constantes $k(T)$ para muchas reacciones podían ajustarse por la expresión (PERRY, 2001):

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.9)$$

Donde A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases ideales y T es la temperatura. Aplicándole el logaritmo natural a la ecuación 2.9, esta queda (CASTELLAN, 1987):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.10)$$

Es evidente, que determinando el valor de k a varias temperaturas y representando en un gráfico el $\ln(k)$ en función al inverso de la temperatura $1/T$ y trazando la mejor recta, se obtendrá la energía de activación determinando la pendiente de la recta la cual es E_a/R y el factor de frecuencia “ A ” sería el corte con el eje de la ordenada. (Ver figura 2.7):

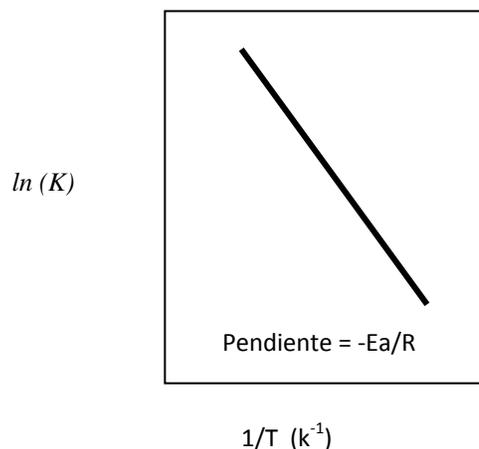


FIGURA 2.7. Linealización de la expresión de Arrhenius

Fuente: Perry 2001



Se ha verificado empíricamente (Fogler, 2001), que la ecuación de Arrhenius da el comportamiento con la temperatura de la mayoría de las constantes de velocidad de reacción hasta donde permite la precisión experimental, dentro de intervalos de temperatura relativamente amplios.

La energía de activación (Fogler, 2001), se ha considerado como la energía mínima que deben poseer las moléculas de los reactivos para que ocurra la reacción. Según la teoría cinética de los gases, el factor $\text{EXP}(-E_a/RT)$ da la fracción de las colisiones entre moléculas que juntas tienen esta energía mínima E_a . Aunque esta podría ser una explicación elemental aceptable, otras teorías (teoría del estado de transición, teoría de las colisiones) sugieren que E_a no es más que un parámetro empírico que correlaciona la velocidad de reacción específica con la temperatura.

La interpretación del factor de frecuencia A (Laidler, 1950), es que para reacciones de orden mayor de uno, es igual a la frecuencia de las colisiones entre las moléculas de los reactantes. Sin embargo, algunos autores, sugieren que el nombre “factor de frecuencia” no es muy preciso ya que solamente en el caso de reacciones unimoleculares el valor de “ A ” posee dimensiones de frecuencia (s^{-1}). La ecuación de Arrhenius es una de tres variantes de una ecuación más general que representa la dependencia de la constante cinética con la temperatura. Las otras dos variantes que le dan una interpretación a la ecuación general son la teoría de colisiones y la teoría de Eyring o teoría del complejo activado o teoría de la velocidad absoluta.

2.6.2.3 Catálisis y catalizadores

La catálisis es el proceso a través del cual se incrementa la velocidad de reacción química. El proceso de catálisis implica la presencia de una sustancia denominada catalizador.

Un catalizador (Cavani, 1997), es una sustancia o una mezcla de sustancias, que bien como se dijo anteriormente incrementa la velocidad de una reacción química. Esto



lo logra, proveyendo a la reacción un camino alternativo mucho más rápido sin la modificación de los factores termodinámicos gracias a la disminución de la barrera energética o disminución de la energía de activación de la reacción (E_a). Los catalizadores mejoran la selectividad del proceso, reduciendo la obtención de productos no deseados. Otra característica importante de los catalizadores, es que al final del proceso catalítico, este se encuentra en la misma cantidad y, generalmente inalterado en sus propiedades físicas y químicas.

Existen catalizadores homogéneos, que se encuentran en la misma fase que los reactivos (por ejemplo, el hierro III en la descomposición del peróxido de hidrógeno), catalizadores heterogéneos, que se encuentran en distinta fase (por ejemplo la malla de platino en las reacciones de hidrogenación) y catalizadores dispersos.

El uso de catalizadores dispersos, ofrece una solución interesante en el área de mejoramiento de crudos pesados y de residuos (Panariti, 2000). De hecho, este tipo de catálisis ofrece las ventajas de los procesos en “*slurry*” con las ventajas de los procesos de conversión por rechazo de carbón en términos de flexibilidad y alto desempeño, lo cual es característico en los procesos de adición de hidrógeno.

Grandes niveles de dispersión del catalizador, lo cual promueve enormemente la adición de hidrógeno en la carga, pueden ser alcanzados mediante la introducción a la alimentación de polvos finamente divididos o de compuestos solubles en agua o en aceite.

La especie activa del catalizador, normalmente es un metal sulfurado, en donde este, se genera in situ mediante descomposición térmica del precursor catalítico. En la hidroconversión de crudos pesados o residuales, el uso de la catálisis dispersa, generalmente requiere altas temperaturas y presiones. De hecho, la actividad catalítica de estos catalizadores y/o aditivos usados en esta clase de procesos, no va más allá de las reacciones de craqueo.



2.7 REACTORES QUÍMICOS

El término reactor químico es aplicado a cualquier equipo que sirva para llevar a cabo una reacción química, en otras palabras, para convertir compuestos moleculares en otros compuestos moleculares. Sin embargo, esta terminología se limita al caso en que se lleva a cabo una conversión química con el propósito de producir uno o más compuestos químicos predeterminados o remover uno o más compuestos de una mezcla. Por otra parte, esta definición excluye sistemas que llevan a cabo reacciones químicas con otros propósitos, como la generación de energía, por ejemplo.

Al realizar un intento de identificar el equipo específico utilizado para llevar a cabo una conversión química, resultaría sorprendente la variedad de formas y tamaños existentes. A primera vista, pareciera que todo intento de clasificar los reactores químicos es inútil y que cada unidad encontrada en la práctica puede ser considerada como un caso especial.

Sin embargo, todas las unidades tienen una función en común que es la de llevar a cabo una transformación química. Por lo tanto, al referirse a las principales características de una reacción química, se está en capacidad de definir ciertos criterios que sirvan de base para la clasificación. De hecho, ningún análisis sistemático de la operación de estas unidades puede ser realizado sin que primero se les clasifique en un número de tipos claramente caracterizados, con los que las unidades industriales puedan ser identificados (Trambouze, 1988).

2.7.1 Clasificación de reactores

La característica más aparente a escala macroscópica es la referida al tipo de fases presentes en el reactor. Esto permite realizar una distinción preliminar entre los siguientes casos:

- **Sistemas Homogéneos** (monofásicos).



El medio de reacción consiste en una fase gaseosa o líquida.

- **Sistemas Heterogéneos** (multifásicos).

Se pueden encontrar varias fases.

Un segundo criterio para la clasificación está en cierto grado determinado por las demandas prácticas de operación de los procesos químicos. De esta manera se puede distinguir entre operaciones discontinuas (batch) y continuas. La operación discontinua implica la alimentación de los reactantes al reactor adecuado y dejar que la conversión química tenga lugar en función del tiempo. Estas unidades son catalogadas como sistemas cerrados, porque, en el intervalo de tiempo en que la reacción ocurre, no entra ni sale material del sistema. En contraste, las unidades continuas, catalogadas como sistemas abiertos, están equipadas con una o más entradas para introducir los reactantes, y una o más salidas a través de las cuales los productos son removidos.

Considerando una operación continua, las distintas fases involucradas fluyen dentro del reactor, desde los puntos de entrada hasta los puntos de salida. Este flujo interno puede asumir varias formas, evidentemente dependiendo de la forma del equipo. Esto conlleva a la definición de tipos de flujo característicos, con los cuales los casos encontrados en la práctica pueden ser comparados y algunas veces identificados. Estos flujos característicos, que deben ser catalogados como modelos ideales, son de dos tipos:

- **Flujo pistón**, como el que se obtiene cuando un fluido no viscoso se hace pasar a través de un tubo a alta velocidad.
- Flujo a través de un tanque **perfectamente mezclado**.

Estos dos modelos de flujo, que son muy distintos en términos de estructura, influyen el progreso de una transformación química en un reactor de maneras substancialmente diferentes. Considerando los cambios ocurridos a un compuesto químico que entra a un reactor modelo de cada tipo de flujo. En el caso de un reactor



tubular, el compuesto químico avanza simultáneamente con su entorno a lo largo del tubo, y es progresivamente convertido. Esto implica el establecimiento de un perfil decreciente de concentración del reactante entre la entrada y la salida del reactor.

En contraste, en el caso de un **tanque perfectamente mezclado**, el reactante que entra al reactor es inmediatamente insertado en un entorno (medio de reacción) que tiene una composición idéntica a la de la corriente de salida del reactor.

2.7.1.1 Reactores mezcla completa

Debido a que este estudio se llevó a cabo en un reactor de este tipo, entonces, se procederá a enfocarse en el estudio de esta clase de reactores. El reactor mezcla completa (Fogler, 2001), es un reactor, que normalmente trabaja en régimen de flujo continuo y en estado estacionario, de modo tal, que siempre se encuentre muy bien mezclado. Como resultado de esto, el RMC se modela sin variaciones espaciales en la concentración, temperatura o velocidad de reacción en todos los puntos del recipiente.

Puesto que la temperatura y la concentración son idénticas en todo el interior del recipiente de reacción, son también las mismas en el punto de salida. Así pues, la temperatura y la concentración en el flujo de salida, se modelan como iguales a las que imperan en el interior del reactor. En los sistemas en los que el mezclado se aleja mucho de la idealidad, el modelado bien mezclado no es apropiado y hay que recurrir a otras técnicas de modelado, como distribuciones de tiempo de residencia, para obtener resultados significativos.

2.7.1.2 Reactores tipo Columna de Burbujeo

En los rectores tipo columna de burbujeo (lecho ebullente), el gas es dispersado a través de una columna de líquido que puede contener partículas suspendidas de catalizador. En estos reactores, el momento es transferido a la fase líquida por el movimiento de las burbujas de gas. Usualmente se utilizan partículas de catalizador

finamente divididas. La operación es llevada a cabo usualmente en columnas con relaciones L/D (Longitud/Diámetro) de 4 -10. El reactor debe ser operado de manera semi-continua para la conversión de un reactante líquido o de manera continua para la reacción entre reactantes gaseosos y líquidos (Martinez Max, 2006).

Las grandes plantas continuas no pueden operar con el volumen que puede manejar el impulsor de un reactor agitado y de ahí que se utilicen reactores cilíndricos con el líquido siendo agitado por el gas (Ramachandran, **1983**). Este tipo de reactores es comúnmente empleado en procesos de mejoramiento de crudos pesados debido a que en estos se pueden alcanzar tiempos de residencia suficientemente altos. En estos procesos el catalizador puede ser un sólido o una emulsión miscible en el crudo. La figura 2.7 muestra el diagrama esquemático de un reactor tipo columna de burbujeo empleado para mejoramiento de crudos pesados

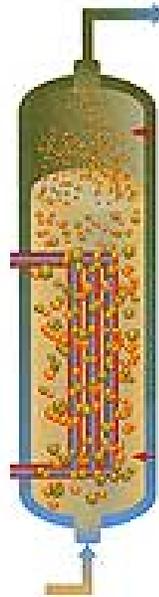


FIGURA 2.8. Reactor tipo columna de burbujeo

2.8 PROCESOS DE SEPARACION: FLASH

En la mayoría de los procesos químicas, se utilizan o se producen mezclas que deben ser separadas en sus componentes puros, bien sea porque estos tengan mayor



valor o porque alguno de ellos sean perjudiciales o inconvenientes. Así, la finalidad de los procesos de separación es purificar soluciones y existe una cantidad limitada de métodos para lograrlo (Treybal, 2001).

Según la forma en la que se realiza la separación, hay varios tipos de destilación: operación en una sola etapa o evaporación instantánea, destilación diferencial y destilación de múltiples etapas donde el equipo corresponde bien sea a columnas de platos, los cuales se consideran como etapas, y columnas empacadas, donde la altura del empaque es equivalente a un número de etapas imaginarias. A continuación se explicará detalladamente la evaporación instantánea por ser esta el foco de atención del trabajo.

La evaporación instantánea (Flash), es una operación de una sola etapa en donde se evapora parcialmente una mezcla líquida, se permite que el vapor alcance el equilibrio con el líquido residual y se separan y eliminan del aparato las fases vapor y líquido resultante.

Con relación a la naturaleza y estado de las sustancias que se quieren separar, es conveniente mencionar que, la mezcla puede estar en estado líquido o gaseoso, y puede estar conformada por dos o más componentes, por lo cual es imprescindible analizar previamente la relación líquido-vapor de los componentes de la mezcla, de tal manera que se puedan definir las condiciones de operación necesarias para lograr la separación.

Los cálculos Flash se requieren para determinar el estado de cualquier corriente de proceso luego de una transformación física o química. Esto ocurre después de la remoción o adición de calor, un cambio en la presión o en la composición debido a una reacción. Por consiguiente, han surgido modelos matemáticos que describen el comportamiento de esta unidad (Lorenz, 1997).



2.9 SIMULACIÓN DE PROCESOS QUÍMICOS

La optimización y el control de sistemas de proceso comúnmente requieren un modelo que describa apropiadamente el comportamiento del proceso. Para elaborar estos modelos se puede partir de las leyes fundamentales para hallar un sistema de ecuaciones que describa el comportamiento del sistema o emplear una aproximación lineal del sistema que lo describa en las cercanías de los puntos normales de operación. Los primeros pueden ser difíciles de desarrollar si no se entiende a la perfección el proceso que se quiere modelar, adicionalmente el modelo resultante puede llegar a ser altamente complejo y puede tener varios parámetros cuyo valor se desconoce. Los segundos, en cambio, pueden ser desarrollados fácilmente, aunque su descripción del sistema puede ser insuficiente para los objetivos de diseño o de control buscados.

Para simular operaciones unitarias se utilizaron inicialmente modelos macroscópicos que solo relacionaban las condiciones de operación del equipo, los cuales tenían la enorme dificultad de no brindar ninguna información de sus dimensiones físicas, por lo cual sirven en la actualidad únicamente para el diseño conceptual. Los modelos de parámetro distribuido o de gradiente múltiple se basan en leyes de conservación y emplean balances de materia y energía en volúmenes de control diferenciales dentro del equipo. Los balances son ecuaciones diferenciales parciales que involucran las dimensiones físicas de las unidades de proceso en forma de límites de integración y por ello este tipo de modelos se emplea para el diseño detallado de equipos. (Kulikov, 2005)

La simulación en estado estacionario ha sido útil para el diseño y la evaluación de equipos de proceso e incluso plantas completas y en ocasiones se extiende su aplicación a condiciones de operación que pueden estar cambiando en el tiempo. Sin embargo esta extensión no es posible cuando se tratan procesos por lotes o semilotes porque la variación temporal de las condiciones de operación hace necesaria la simulación dinámica. Este tipo de simulación fue evadida durante largo tiempo porque



era percibida como una herramienta difícil de emplear que requería de equipos de alta tecnología para realizarla y resultaba difícil justificar económicamente su utilización. Sin embargo, las nuevas generaciones de simuladores dinámicos para computadores personales han puesto en las manos de los ingenieros químicos una herramienta fácil de configurar que es rápida y confiable, aunque en ocasiones sus licencias tienen un elevado costo. (Kulikov, 2005)

La modelación dinámica de cualquier operación unitaria que emplee fluidos por lo general genera el mismo tipo de ecuaciones: los balances de materia y energía, algunas relaciones adicionales del proceso, obtenidas a partir de relaciones termodinámicas, y unas restricciones dependiendo de la seguridad del proceso o de los requerimientos en las corrientes de producto, lo cual da como resultado un sistema de ecuaciones algebraico-diferenciales. Al integrar estas ecuaciones a un proceso completo la dimensión del sistema de ecuaciones se incrementa aunque no el tipo de ecuaciones, debido a que todas ellas provienen de los mismos balances.

La simulación permite observar el comportamiento de equipos bajo condiciones que podrían ser peligrosas o que se cree podrían serlo, así permite reconocer la mejor forma de evitar o solucionar potenciales situaciones de riesgo, verificar rangos y condiciones de operación de los que se dudaba (por provenir quizás de normas heurísticas) y además permite ajustar puntos de control más cercanos a los límites reales del proceso.



III. MODELOS MATEMÁTICOS

Con el propósito de describir la cinética de AQC, se debe obtener un modelo matemático expresado con las variables propias de la cinética de las reacciones químicas, como concentración y temperatura de reacción. Una vez definido el modelo se deben obtener las constantes de velocidad y energías de activación de las reacciones involucradas.

A continuación se presentan los modelos matemáticos empleados en la programación del reactor, así como los correspondientes algoritmos de cálculo para la resolución del modelo.

3.1 DIAGRAMA DE BLOQUE A SEGUIR PARA LA OBTENCIÓN DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS.

Para obtener los modelos matemáticos, se va a seguir una serie de pasos como: definir la alimentación y los pseudocomponentes, proponer un sistema de reacción, construir los modelos matemáticos, optimizar las constantes, validar los resultados. En la figura 3.1 se muestra un diagrama de bloques simplificado con cada uno de esos pasos.

3.2 CONSIDERACIONES PRELIMINARES

Con el fin de obtener un modelo cinético simplificado para el proceso fueron tomadas las siguientes consideraciones:

1. El reactor mezcla completa funciona bajo condiciones ideales, esto implica que todos los cálculos de los parámetros cinéticos absorben los errores que significa suponer ideal un RMC.
2. Reactor isotérmico.

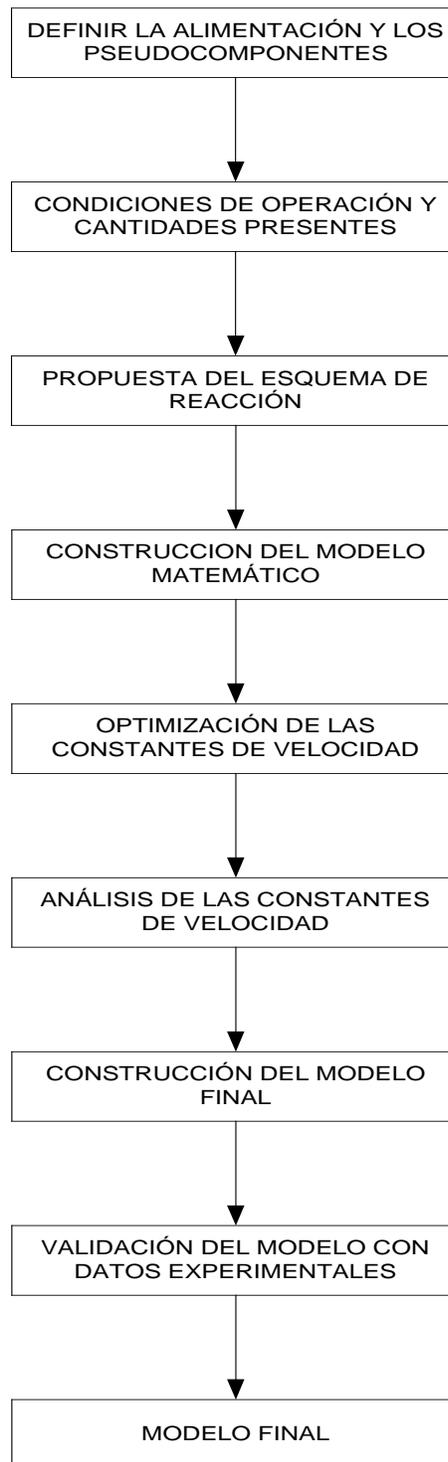


FIGURA 3.1. Diagrama de flujo para la obtención de los modelos cinéticos

Fuente: propia.



3. Volumen constante en el sistema de reacción.
4. Se trabajó con pseudocomponentes basados en los cortes de destilación simulada.
5. El orden de las reacciones se fija desde un principio como pseudoprimer orden.
6. Reacciones irreversibles.
7. Equilibrio de fases.
8. El sistema opera en forma continua.
9. Las reacciones consideradas se producen en la fase líquida debido a que, a las condiciones de operación, los hidrocarburos se encuentran principalmente en esta fase.

3.3 PSEUDOCOMPONENTES DEL MODELO

Como se dijo en el capítulo I, los crudos son mezcla de millones de compuestos, lo cual implica, que si se desea caracterizar cada uno de ellos, el investigador se enfrentara con una tarea prácticamente imposible. Por lo cual, se utilizan análisis que se realizan para caracterizar un crudo por familias químicas presentes en este.

En este caso el análisis utilizado es el de la destilación simulada. Con esta prueba, las familias químicas se toman de acuerdo a su punto de ebullición; es decir, el número cercano a infinito de componentes puede ser representado como una mezcla multicomponente que contiene un número finito de pseudocomponentes.

A partir de la información experimental, de la teoría y de estudios anteriores se realiza la selección adecuada del número y tipo de pseudocomponentes a utilizar y se proponen el conjunto de reacciones en serie y/o paralelo factibles que permitan



describir la cinética del proceso. Para definir los pseudocomponentes, se realiza una clasificación a nivel de proceso donde se obtiene producto líquido y gas, el primero de ellos se puede fraccionar según la curva de destilación en componente común de los hidrocarburos. En la tabla 3.1 se muestran los pseudocomponentes empleados para la carga del proceso. En el apéndice A y B se pueden observar las características de la alimentación (residuo de vacío, tabla A.4) y el análisis de destilación simulada respectivamente (tabla B.1).

TABLA 3.1

Pseudocomponentes utilizados en el estudio cinético de la alimentación

NOMBRE	RANGO DE EBULLICIÓN
Residuo de vacío	500°C ⁺
Gasóleo de vacío	350-500°C
Diesel	210-350°C
Nafta	IBP-210°C
Gases	IBP ⁻

A partir de los pseudocomponentes seleccionados se proponen el conjunto de reacciones posibles a fin de establecer un esquema de reacción.

3.4 ESQUEMA DE REACCIÓN

La alimentación del proceso es un residuo de vacío. Dicha carga se obtiene de un corte a una temperatura de 480°C⁺. A dicha temperatura y siguiendo los rangos de ebullición presentados en la tabla 3.1, se plantea como reactivos los pseudocomponentes de residuo de vacío y de gasóleo de vacío aunque este último se encuentra en una pequeña proporción. Las reacciones se plantearon siguiendo un estudio anterior, el cual arrojó buenos resultados (Sardella, 2002):



Residuo de vacío	$\xrightarrow{k_1}$	a*Gasóleo de vacío
Residuo de vacío	$\xrightarrow{k_2}$	b*Diesel
Residuo de vacío	$\xrightarrow{k_3}$	c*Nafta
Residuo de vacío	$\xrightarrow{k_4}$	d*Gases
Gasóleo de vacío	$\xrightarrow{k_5}$	e*Diesel
Gasóleo de vacío	$\xrightarrow{k_6}$	f*Nafta
Gasóleo de vacío	$\xrightarrow{k_7}$	g*Gases

Donde:

$k_1, k_2, k_3, \dots, k_j$: representan las constantes de velocidad de las reacciones

a, b, c, d, e, f, g: coeficientes estequiométricos.

Además del residuo de vacío, se alimenta al sistema vapor de agua, nitrógeno y un catalizador disperso para acelerar la reacción.

3.5 CONSTRUCCIÓN DE LA EXPRESIÓN MATEMÁTICA

Para el conjunto de pseudocomponentes, se plantea la velocidad de reacción de cada compuesto presente en el modelo, de la siguiente manera (Fogler, 2001):

$$r_i = \sum k_j * C_i * \alpha \quad (3.1)$$

Donde:

r_i : velocidad de reacción de cada pseudocomponente (mol/h*L).

C_i : concentración de cada reactivo que se esta consumiendo (mol/L).

α : Coeficiente estequiométrico.

Por lo cual, para cada pseudocomponente, siguiendo las reacciones anteriores, la velocidad de reacción queda expresada de la siguiente manera:

$$r_1 = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4) * C_1 \quad (3.2)$$



$$r_2 = a * k_1 * C_1 - (k_5 + k_6 + k_7) * C_2 \quad (3.3)$$

$$r_3 = b * k_2 * C_1 + e * k_5 * C_2 \quad (3.4)$$

$$r_4 = c * k_3 * C_1 + f * k_6 * C_2 \quad (3.5)$$

$$r_5 = d * k_4 * C_1 + g * k_7 * C_2 \quad (3.6)$$

Los números que se aprecian como sub-índices representan los siguientes compuestos:

- 1: Residuo de vacío.
- 2: Gasóleo de vacío.
- 3: Diesel.
- 4: Nafta.
- 5: Gases.
- 6: Agua.
- 7: Nitrógeno

3.5.1 Tipo de reactor

En PDVSA-Intevep se realizó un estudio detallado referente al reactor que se encuentra en la plata C de AQUACONVERSION (Paiva, 2007). El mismo consistió en determinar el comportamiento de dicho equipo. Como resultado se obtuvo que el reactor es de mezcla completa de tipo burbuja, siendo su ecuación de diseño la siguiente (Fogler, 2001):

$$V_L = \frac{f_{i0} - f_i}{r_i} \quad (3.7)$$

Donde:

V_L : volumen de reacción en fase líquida (L).

f_{j0} : flujo molar de i hacia el sistema (mol/h).

f_j : flujo molar de i que sale del sistema (mol/h).



El flujo molar no es más que el producto de la concentración de la especie j y el flujo volumétrico (Fogler, 2001):

$$f_i = C_i * Q_L \quad (3.8)$$

Donde:

C_i : concentración del componente i (moles/L).

Q_L : Flujo volumétrico en fase líquida (L/h).

3.5.2 Volumen de reacción

Como las reacciones ocurren en fase líquida, se necesita determinar el volumen en dicha fase que se encuentra en el reactor. Para ello se utiliza la siguiente expresión:

$$V_L = V_T * (1 - \varepsilon) \quad (3.9)$$

Donde:

V_T : volumen total del reactor (L).

ε : Fracción Volumétrica de Gas (*Hold up*)

3.5.2.1 Fracción Volumétrica de Gas (*Hold up*)

La fracción volumétrica de gas se define como el porcentaje por volumen de gas en la mezcla de dos fases dentro de columna, es decir, es la fracción de gas en el reactor. Tiene dos aplicaciones principales, una es que da a conocer la fracción volúmica de las fases presentes en el reactor y por ende el tiempo de residencia, y la otra es que permite el cálculo del área interfacial y la tasa de transferencia de masa de la fase líquida y gaseosa, esto siempre que se conozca el diámetro de la burbuja. La fracción volumétrica de gas depende principalmente de la velocidad superficial del gas y



frecuentemente es muy sensible a las propiedades físicas del líquido. (Shah y col., 1982)

Se han propuesto numerosos modelos empíricos y teóricos para la predicción de la retención de gas. Para este trabajo se utilizó una correlación determinada en el estudio fluido-dinámico que realizó Paiva y compañía en el 2007 a partir de datos experimentales arrojados por el mismo reactor (Paiva, 2007):

$$\varepsilon = \frac{a * U_g}{1 + 0.1679 * b} \quad (3.10)$$

Donde:

U_g : velocidad superficial del gas (cm/s).

a, b: Constantes de la correlación de Hold Up.

Para la velocidad del gas:

$$U_g = \frac{Q_g}{\frac{\pi}{4} * (dr)^2} * ctt3 \quad (3.11)$$

Donde:

Q_g : Flujo volumétrico del gas (L/h).

dr: Diámetro del reactor (m).

ctt3: Constante que permite obtener una velocidad en cm/s. $ctt3 = 2.77 * 10^{-5}$

Seguidamente se sustituyen las ecuaciones 3.8 y 3.9 en la 3.7 y además se agrupan con las velocidades de reacción para cada componente (3.2-3.6), obteniendo las expresiones matemáticas que rigen al reactor:

$$\frac{(C_{1_0} - C_1) * Q_L}{V_T * (1 - \varepsilon)} + [-(k_1 + k_2 + k_3 + k_4) * C_1] = 0 \quad (3.12)$$



$$\frac{(C_{2_0} - C_2) * Q_L}{V_T * (1 - \varepsilon)} + [a * k_1 * C_1 - (k_5 + k_6 + k_7) * C_2] = 0 \quad (3.13)$$

$$\frac{(C_{3_0} - C_3) * Q_L}{V_T * (1 - \varepsilon)} + [b * k_2 * C_1 + e * k_5 * C_2] = 0 \quad (3.14)$$

$$\frac{(C_{4_0} - C_4) * Q_L}{V_T * (1 - \varepsilon)} + [c * k_3 * C_1 + f * k_6 * C_2] = 0 \quad (3.15)$$

$$\frac{(C_{5_0} - C_5) * Q_L}{V_T * (1 - \varepsilon)} + [d * k_4 * C_1 + g * k_7 * C_2] = 0 \quad (3.16)$$

Para determinar las concentraciones de cada pseudocomponente, así como el flujo volumétrico en fase líquida, es necesario conocer con exactitud dichos valores en esa fase. Como la alimentación es una mezcla en fase vapor-liquido se asumió un flash a la entrada del reactor, ya que una de las funciones de dicho equipo es determinar o separar las fases. En la figura 3.2 se puede observar la función que realiza el flash a la entrada del reactor. Para ello es necesario buscar los modelos matemáticos necesarios para representar el funcionamiento de un flash.

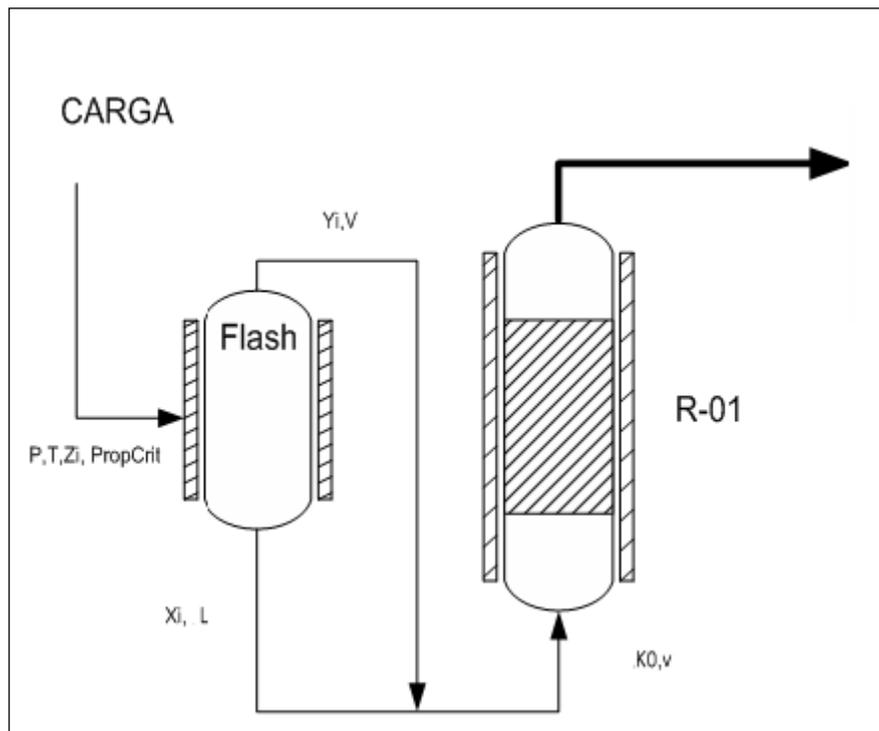


FIGURA 3.2. Esquema del flash a la entrada del reactor



3.6 SUPOSICIONES INICIALES PARA MODELAR EL FLASH

Se presentan a continuación las distintas suposiciones que se consideraron necesarias para delimitar la modelación del separador flash:

1. La temperatura interna es uniforme porque el sistema esta en equilibrio dinámico.
2. Las perdidas de calor al ambiente son despreciables.
3. Opera en estado estacionario; es decir, la masa que entra es igual a la masa que sale.
4. Se conoce como datos de entrada, la composición y condición de la alimentación al separador, así como la temperatura y presión del sistema, y se desea determinar las composiciones, condiciones y flujos de las corrientes efluentes de vapor y líquido.

3.7 MODELOS MATEMÁTICOS QUE DESCRIBEN EL COMPORTAMIENTO DE UN FLASH

Existen numerosos modelos en la bibliografía creados para describir el comportamiento de los separadores. Entre los que se encuentra el algoritmo descrito por Michelsen (1981), el de Gani y Col (1985) y el de eckert y kubicek (1993). Sin embargo, algunos de ellos corresponden originalmente a la representación de columnas de destilación por etapas y la descripción del comportamiento dinámico, por lo que las técnicas y metodologías de resolución difieren en las requeridas para simular un flash.

Uno de los principales modelos utilizados para simular un flash en estado estacionario, es el publicado por Boston y Britt en 1978. En su trabajo consideraron los posibles tipos de problemas que se pueden estudiar tomando en cuenta los datos especificados, definieron el algoritmo de resolución y se enfocaron en la selección de las variables de iteración y el procedimiento de convergencia.

Para la resolución de los flash, se toma como punto de partida un conjunto de ecuaciones que describen completamente el equipo. Es importante tomar en cuenta



que cuando se trabaja en estado estacionario, las variables empleadas se mantiene constantes en el tiempo, por lo que, si se realiza un balance de materia a un volumen de control determinado, se obtendrá que la cantidad de masa que sale es igual a la que entró, de tal manera que no hay posibilidad de acumulación de materia en el interior del volumen de control. Al aplicar estas restricciones se tiene que el conjunto de ecuaciones que determinan el comportamiento del flash se muestran a continuación:

- Balance global de materia

$$F = V + L \quad (3.17)$$

Donde:

F: flujo molar de la alimentación (mol/h).

L: flujo molar de líquido en la corriente de salida (mol/h).

V: flujo molar de vapor en la corriente de salida (mol/h).

- Balance de materia para cada componente:

$$F * z_i = V * y_i + L * x_i, \quad i = 1, \dots, N_i \quad (3.18)$$

Donde:

z: Composición molar de la alimentación.

x: Composición molar de la fase líquida.

y: Composición molar de la fase vapor.

i: Componente de la mezcla.

N: numero de componente de la mezcla.

- Relación de equilibrio

$$y_i = K e_i * x_i, \quad i = 1, \dots, N_i \quad (3.19)$$



Donde:

Ke: constante de equilibrio.

- Constitutivas

$$\sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad (3.20)$$

Para resolver este conjunto de ecuaciones existen numerosos esquemas de procedimiento que pueden seguirse. En la mayoría de los algoritmos no utilizan las ecuaciones descritas anteriormente directamente en su forma primitiva, sino que hacen algunos arreglos, tal es el caso de la variable normalizada:

$$\beta = V/F \quad (3.21)$$

Que al combinar con las ecuaciones 3.18, 3.19 y 3.21, se obtiene expresiones convenientes de las fracciones molares de líquido y vapor que facilitan el proceso iterativo.

Se utilizo el esquema de Rachford-Rice ya que presenta una útil forma particular de calcular el equilibrio líquido vapor en los sistemas de vaporización flash de hidrocarburos (Rachford-Rice, 1952). Siguiendo con este esquema y combinando las ecuaciones 3.18, 3.19 y 3.21 como se dijo anteriormente, se obtiene la siguiente expresión:

$$x_i = \frac{z_i}{Ke * \beta + 1 - \beta_i} \quad (3.22)$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{Ke * \beta + 1 - \beta_i} \quad (3.23)$$



Posteriormente si se agrupan las ecuaciones 3.20, 3.22 y 3.23 queda una función que relaciona las composiciones molares de ambas fases:

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i}{Ke^* \beta + 1 - \beta_i} = 1 \quad \sum_{i=1}^N \frac{K_i z_i}{Ke^* \beta + 1 - \beta_i} = 1 \quad (3.24)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i}{Ke^* \beta + 1 - \beta_i} - \sum_{i=1}^N \frac{K_i z_i}{Ke^* \beta + 1 - \beta_i} = 0 \quad (3.25)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i * (1 - K_i)}{Ke^* \beta + 1 - \beta_i} = 0 \quad (3.26)$$

El esquema que se planteó (ver mas adelante, figura 3.2), supone valores iniciales de K_i y con el valor de Z_i como dato se obtiene el valor de β utilizando la ecuación 3.26. Para resolver esta ecuación, se utilizó el programa matlab y se hizo uso de una función denominada **fzero**. El algoritmo usa una combinación de los métodos de bisección, secante e interpolación cuadrática y se basa en la publicación de Forsythe, 1976.

Para suponer los valores de Ke iniciales se empleo la correlación de Wilson, la cual no depende de la composición, sino de las propiedades críticas y el factor acéntrico:

$$Ke_i = \frac{Pc_i}{P} * e^{5.37 * (1 - w_i) * \left(1 - \frac{Tc_i}{T}\right)} \quad (3.27)$$

Conocido el valor de β y a partir de las ecuaciones 3.22 y 3.23 se obtienen los valores de X e Y.

Como estos valores son resultados de datos supuestos, los mismos se deben actualizar a través de un proceso iterativo que resuelva consecutivamente ecuaciones que permitan obtener valores de Ke hasta que la diferencia sea inferior a un error



preestablecido. Con este procedimiento se garantiza que los resultados son suficientemente confiables para resolver los cálculos posteriores.

3.8 CÁLCULO DE PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS PSEUDOCOMPONENTES.

Cuando se realiza la división de la muestra de crudo destilada, cada uno de los cortes que se realizaron corresponde a un grupo de compuestos que se denominan SCN (Single Carbon Number), que significa compuestos con el mismo número de átomos de carbono. Para estimar las propiedades físicas de este grupo de compuestos, se han usado a lo largo de los años varias correlaciones basadas en la temperatura de ebullición y la densidad relativa de los SCN.

En este trabajo se utilizaron las correlaciones propuestas por Chorng Twu en 1984, ya que las mismas actualmente se encuentran ampliamente utilizados en las industrias de refinación. En 1991 Vougaris publicó que estas correlaciones eran uno de los mejores métodos para la estimación de las propiedades críticas de compuestos puros, fracciones de petróleo y para carbón líquido. Las mismas consisten en calcular unas propiedades críticas iniciales a partir del punto normal de ebullición y luego son modificadas a partir de otras correlaciones que dependen de la densidad relativa:

3.8.1 Propiedades críticas iniciales

3.8.1.1 Temperatura crítica inicial (Chorng, 1984)

$$Tc^0 = \frac{Tb}{0.5332 + 0.1910 * 10^{-3} * Tb + 0.7796 * 10^{-7} * Tb^2 - 0.2843 * 10^{-10} * Tb^3 + \frac{0.9594 * 10^{28}}{Tb^{13}}} \quad (3.28)$$



Donde:

Tb: temperatura normal de ebullición (R).

Tc°: temperatura crítica inicial (R).

3.8.1.2 Volumen crítico inicial (Chorng, 1984)

$$Vc^0 = [1 - (0.419 - 0.5058 * \alpha - 1.56436 * \alpha^3 - 9481.7 * \alpha^{14})]^{-8} \quad (3.29)$$

Donde:

Vc°: volumen crítico inicial (pie³/lb.mol).

$$\alpha = 1 - Tb/Tc^0$$

3.8.1.3 Presión crítica inicial (Chorng, 1984)

$$Pc^0 = (3.83354 + 1.19629 * \alpha^{1/2} + 34.888 * \alpha + 36.1952 * \alpha^2 + 104.193 * \alpha^4)^2 \quad (3.30)$$

Donde:

Pc°: Presión crítica inicial (psi).

3.8.1.4 Densidad relativa inicial (Chorng, 1984)

$$SG^0 = 0.8435 - 0.1286 * \alpha - 3.3615 * \alpha^3 - 13749.5 * \alpha^{12} \quad (3.31)$$

Donde:

SG°: Gravedad específica inicial.

3.8.2 Propiedades críticas finales

3.8.2.1 Temperatura crítica (Chorng, 1984)

$$T_c = \left(T_c^0 * \left[\frac{(1 + 2 * f_t)}{(1 - 2 * f_t)} \right]^2 \right) * CTT1 \quad (3.32)$$

$$f_t = \Delta SG_t * \left[-\frac{0.3624}{T_b^{1/2}} + \left(0.03982 - \frac{0.94812}{T_b^{1/2}} \right) * \Delta SG_t \right] \quad (3.33)$$

$$\Delta SG_t = \exp[5 * (SG^0 - SG)] - 1 \quad (3.34)$$

Donde:

T_c: temperatura crítica (K).

SG: Densidad relativa a 60 °F.

CTT1= 5/9. Constante que convierte la temperatura critica de R a K.

3.8.2.2 Volumen crítico (Chorng, 1984)

$$V_c = V_c^0 * \left[\frac{(1 + 2 * f_v)}{(1 - 2 * f_v)} \right]^2 \quad (3.35)$$

$$f_v = \Delta SG_v * \left[\frac{0.4665}{T_b^{1/2}} + \left(-0.1824 + \frac{3.0172}{T_b^{1/2}} \right) * \Delta SG_v \right] \quad (3.36)$$

$$\Delta SG_v = \exp[4 * (SG^{0^2} - SG^2)] - 1 \quad (3.37)$$

Donde:

V_c: volumen crítico (pie³/lb.mol).



3.8.2.3 Presión crítica (Chorng, 1984)

$$P_c = \left(P_c^0 * \left(\frac{T_c}{T_c^0} \right) * \left(\frac{V_c^0}{V_c} \right) * \left[\frac{(1 + 2 * f_p)}{(1 - 2 * f_p)} \right]^2 \right) * CTT2 \quad (3.38)$$

$$f_p = \Delta SG_p * \left[\left(2.532 - \frac{46.195}{T_b^{1/2}} - 0.00127 * T_b \right) + \left(-11.427 + \frac{252.14}{T_b^{1/2}} + 0.0023 * T_b \right) * \Delta SG_p \right] \quad (3.39)$$

$$\Delta SG_p = \exp[0.5 * (SG^0 - SG)] - 1 \quad (3.40)$$

Donde:

P_c: Presión crítica (bar).

CTT2= 0.0689478. Constante que convierte la presión crítica de psi a bar.

3.8.2.4 Densidad relativa

La densidad relativa 60 °F se cálculo mediante un ajuste de curva de los datos experimentales arrojados por el proceso que se quiere programar (gravedad específica vs temperatura normal de ebullición de diversos cortes del mismo crudo). Dichos datos experimentales están expuestos en la tabla C.1 del apéndice C.

La ecuación que se obtuvo fue la siguiente:

$$SG = 0,347 * (T_b)^{0.169} \quad (3.41)$$

3.8.3 Peso molecular

Para el cálculo de los pesos moleculares se utilizó una correlación que depende de igual manera del punto normal de ebullición y de la gravedad específica (IFP,2006):



$$PM = 5.805 * 10^{-5} * \frac{Tb^{2.3776}}{SG^{0.9371}} \quad (3.42)$$

Donde

PM: peso molecular del pseudocomponente (g/mol).

3.8.4 Factor acéntrico

El factor acéntrico se calculo a través de la correlación de Lee-Kesler (1976):

$$w = \frac{\ln(P_{bR}) - 5.921 + \frac{6.0964}{Tb_R} + 1.2886 * \ln(Tb_R) - 0.1693 * Tb_R^6}{15.251 - \frac{15.687}{Tb_R} - 13.472 * \ln(Tb_R) + 0.4357 * Tb_R^6} \quad (3.43)$$

Donde:

W: factor acéntrico.

P_{bR}: Presión de saturación reducida.

Tbr=Tb/Tc. Temperatura reducida.

3.9 CÁLCULO DE PROPIEDADES FÍSICAS PARA LOS GASES Y DEMÁS COMPONENTES

Los gases son una mezcla de varios componentes por lo cual las propiedades no se pueden obtener de tablas porque las mezclas no son compuestos puros. Para obtener las condiciones críticas se parte de la composición de la mezcla y de las propiedades críticas de cada uno de los componentes de la mezcla. En las tablas D.1 y D.2 del apéndice D se pueden apreciar las propiedades críticas y los peso moleculares de cada uno de los gases.



Seguidamente se aplicó el procedimiento de Kay (Himmelblaud, 1997) para obtener las propiedades de la mezcla. El procedimiento de Kay es el siguiente:

$$P_c = \sum X_i * P_{c_i} \quad (3.44)$$

$$T_c = \sum X_i * T_{c_i} \quad (3.45)$$

$$PM = \sum X_i * PM_i \quad (3.46)$$

$$w = \sum X_i * w_i \quad (3.47)$$

Donde:

P_c : presión crítica de los gases.

T_c : temperatura crítica de los gases.

PM: peso molecular de los gases.

W: factor acéntrico de los gases.

x_i : fracción molar de cada componente de los gases.

P_{c_i} : presión crítica de cada componente de los gases.

T_{c_i} : temperatura crítica de cada componente de los gases.

PM_i : peso molecular de cada componente de los gases.

w_i : factor acéntrico de cada componente de los gases.

Las propiedades del agua y del nitrógeno se pueden apreciar en la tabla D.1 en el apéndice D.

3.10 ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Las ecuaciones involucradas en la resolución del sistema de evaporación instantánea están estrechamente relacionadas con diversas propiedades



termodinámicas de los componentes de la mezcla en estado líquido y de vapor, por lo que se describirán los principios que se utilizan para determinar dichos parámetros.

Uno de los objetivos de la termodinámica es el desarrollo de expresiones que establezcan las condiciones de equilibrio de un sistema. De manera rigurosa el equilibrio se puede establecer en función de propiedades termodinámicas extensivas como la energía interna, la entalpía, la energía de Gibbs y las fugacidades. La condición necesaria y suficiente para que un sistema cerrado, multicomponente y heterogéneo se encuentre en equilibrio es que, a presión y temperatura constante, la energía de Gibbs total sea mínima.

Es decir, para un sistema de m fases que se encuentran a la misma T y P , la condición de equilibrio se satisface cuando el potencial químico de cada especie es el mismo en todas las fases. Habitualmente, el potencial químico se expresa en términos de alguna función termodinámica con las magnitudes medibles experimentalmente como puede ser la fugacidad.

La fugacidad del componente i en una fase α , f_i^m , esta directamente relacionada con su potencial químico mediante la ecuación (Smith, 2000):

$$u_i^m = R * T * \ln f_i^m + C \quad (3.48)$$

Donde:

R: Constante del los gases ideales.

f_i : fugacidad del componente i .

C: parámetro dependiente de la temperatura y la naturaleza del componente.

Con lo dicho anteriormente y admitiendo el equilibrio térmico, se deduce una nueva formulación del criterio de equilibrio en función de las fugacidades:



$$f_i^1 = f_i^2 = \dots = f_i^m \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (3.49)$$

Este último criterio para el equilibrio de fases requiere que, para que un sistema de m fases a la misma T y P , se encuentre en equilibrio, la fugacidad de cada componente debe ser la misma en todas las fases. Para nuestro caso, un sistema formado por una fase líquida y otra de vapor, el estado de equilibrio se puede expresar (Smith, 2000):

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (3.50)$$

La fugacidad del vapor y del líquido puede definirse como una presión parcial corregida, dada por las ecuaciones:

$$\hat{f}_i^V = y_i * \hat{\Phi}_i^V * P \quad (3.51)$$

$$\hat{f}_i^L = x_i * \hat{\Phi}_i^L * P \quad (3.52)$$

Donde:

$\hat{\Phi}_i$: Componente de fugacidad del componente i en la fase vapor y líquida respectivamente.

En el cual, la desviación con respecto a la idealidad de las fases viene caracterizada por los coeficientes de fugacidad.

Combinando las ecuaciones 3.42, 3.50, 3.51 y 3.52 se tiene:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\Phi}_i^L * P}{\hat{\Phi}_i^V * P} = \frac{\hat{\Phi}_i^L}{\hat{\Phi}_i^V} \quad (3.53)$$



El coeficiente de fugacidad de un componente en una fase (líquida o vapor) puede determinarse a partir de las propiedades volumétricas de la fase, disponiendo de una ecuación de estado a partir del cual se pueda hallar el volumen.

En este trabajo en particular se utilizó la correlación de Twu-Sim-Tassone (TST) (Twu, 2002), ya que se adapta al problema, debido a que predice densidad de líquidos de hidrocarburos pesados y componentes polares mejor que las ecuaciones SRK (Redlich-Kwong) o PR (Peng Robinson). Twu Sim y Tassone explican en su paper (2002) que “la SRK es la ecuación ideal para la predicción de la densidad de líquidos de metano y PR es mejor para n-pentano hasta el n-heptano, pero la TST es superior para la predicción de n-octano y compuestos de mayor número de carbono, así como para los componentes polares”. Además se ha comprobado en estudios anteriores que los valores del factor de compresibilidad obtenidos de TST son los más próximos al valor real para la mayoría de las sustancias. Adicionalmente, los valores que generan son adecuados para presiones bajas y moderadas.

La correlación TST se expresa a continuación:

$$P = \frac{R^*T}{v-b} - \frac{a}{(v+u*b)*(v+w*b)} \quad (3.54)$$

Donde:

P: Presión del sistema (atm).

v: Densidad molar (L/mol).

u y w: Son constantes con los valores de -0.5 y 3.0 respectivamente.

a y b: Parámetros que se calculan a través de las siguientes ecuaciones:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_i^{0.5} a_j^{0.5} \quad (3.55)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.56)$$



$$a_i = a(Tc) * \alpha(Tr, w) \quad (3.57)$$

$$b_i = b(Tc) \quad (3.58)$$

$$a(Tc) = 0.45724 * \frac{R^2 * Tc^2}{Pc} \quad (3.59)$$

$$b(Tc) = 0.07780 * \frac{R * Tc}{Pc} \quad (3.60)$$

Donde:

x_i : composiciones en la fase liquida o vapor según sea el caso.

$\alpha(Tr, w)$: se calculan a través de las siguientes correlaciones:

$$\alpha = \alpha^{(0)} + w(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (3.61)$$

$$\alpha^{(0)} = Tr^{N^{(0)} * (M^{(0)} - 1)} * e^{L^{(0)} * (1 - Tr^{N^{(0)} * M^{(0)}})} \quad (3.62)$$

$$\alpha^{(1)} = Tr^{N^{(1)} * (M^{(1)} - 1)} * e^{L^{(1)} * (1 - Tr^{N^{(1)} * M^{(1)}})} \quad (3.63)$$

Los parámetros N, M y L se obtienen a partir de la tabla 3.2:

Como se puede observar, todas las ecuaciones son solo función de las propiedades críticas de los componentes: temperatura, presión; mientras que algunas utilizan adicionalmente, parámetros como el factor acéntrico, la constante de los gases ideales y las composiciones en vapor y liquido según sea el caso.



TABLA 3.2
Datos de L, M y N para la función generalizada de alfa utilizando la ecuación de TST

Parametro	Tr ≤ 1		Tr > 1	
	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$
L	0.196545	0.704001	0.358826	0.0206444
M	0.906437	0.790407	4.23478	1.22942
N	1.26251	2.13086	-0.2000	-8.000

Fuente: Twu, 2002.

Luego de sustituir los datos en la ecuación 3.54, se puede conocer el valor de las densidades molares y a partir de la siguiente ecuación se obtienen el factor de compresibilidad:

$$Z_v = \frac{v^* P}{R^* T} \quad (3.64)$$

Finalmente los coeficientes de fugacidad se calculan a través de la siguiente ecuación:

$$\ln \Phi_k = \frac{b_k}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{3.5 * B} * \left(\frac{2 \sum_i x_i * a_i^{0.5} a_k^{0.5}}{a} - \frac{b_k}{b} \right) * \ln \left(\frac{Z + 3 * B}{Z - 0.5 * B} \right) \quad (3.65)$$

El coeficiente de fugacidad en estado líquido se calcula de igual manera que el coeficiente de fugacidad en estado gaseoso. La diferencia es que se utilizan las composiciones en líquido, determinando así la densidad y el factor de compresibilidad y finalmente el coeficiente de fugacidad en dicha fase.



Una vez que se conoce los coeficientes de fugacidad de vapor y líquido respectivamente, se procede a calcular la K de equilibrio y a su vez compararla con la K de equilibrio inicial y si su diferencia es mayor a un error preestablecido, se comienza un proceso iterativo. Para su mejor entendimiento la figura 3.3 muestra un diagrama simplificado de los pasos empleados para la determinación del equilibrio líquido-vapor de un evaporador flash.

Seguidamente con la relación de β y la ecuación 3.40 se determinan los flujos molares tanto en fase líquida (L) como en fase de vapor (V) y de esta forma, quedan definidas todas las ecuaciones que permiten calcular las variables de salida de un separador flash isotérmico en estado estacionario.

Finalmente se calculan las concentraciones iniciales del reactor y el flujo volumétrico inicial en fase líquida y en fase de vapor:

$$C_i = \frac{x_i}{v_L} \quad (3.66)$$

$$Q_L = L * v_L \quad (3.67)$$

$$Q_g = V * v_v \quad (3.68)$$

3.11 MODELOS CINÉTICOS-TERMODINÁMICOS DEL REACTOR

Los Estudios cinéticos de sistemas en gas-líquido son a menudo complicados por la falta de comportamiento ideal de los reactivos y/o productos que son divididos entre la fase líquida y la fase de vapor, siendo necesario, en estos casos, el estudio de los equilibrios líquido-vapor (VLE) junto a la cinética. Es decir, es importante que los resultados estén ajustados tanto a la cinética del reactor como al equilibrio líquido vapor presente en la mezcla.

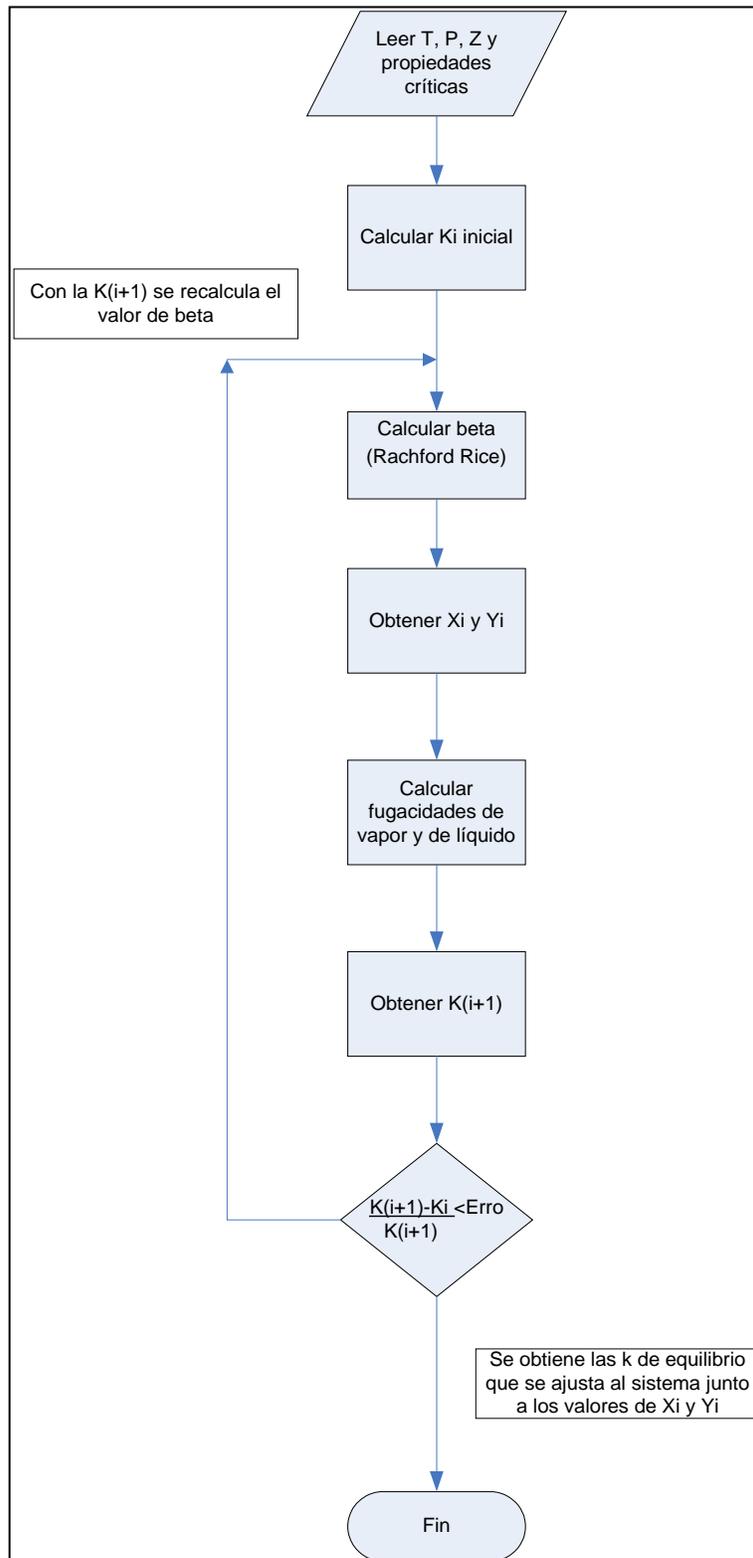


FIGURA 3.3. Diagrama de flujo para el calculo del separador flash



Una de las vías para estudiar la cinética junto a la termodinámica, es suponer que dentro del reactor se encuentra acoplado un flash. Para ello, en las ecuaciones cinéticas se toman en cuenta la fase vapor y se agrupan con las ecuaciones de Rachford Rice obteniéndose un sistema de n ecuaciones con n incógnitas, pero por esta vía es de difícil desarrollo y convergencia. Por esta razón en este trabajo se independizo la termodinámica de la cinética de la siguiente manera:

1. Se estudia el reactor en estado transitorio. Para ello, se debe tomar en cuenta el termino de acumulación, por lo que, las ecuaciones de la 3.12 a la 3.16 quedan expresadas de la siguiente manera:

$$\frac{(C_{1_0} - C_1) * Q_L}{V_T * (1 - \varepsilon)} + [-(k_1 + k_2 + k_3 + k_4) * C_1] = \frac{dC_1}{dt} \quad (3.69)$$

$$\frac{(C_{2_0} - C_2) * Q_L}{V_T * (1 - \varepsilon)} + [a * k_1 * C_1 - (k_5 + k_6 + k_7) * C_2] = \frac{dC_2}{dt} \quad (3.70)$$

$$\frac{(C_{3_0} - C_3) * Q_L}{V_T * (1 - \varepsilon)} + [b * k_2 * C_1 + e * k_5 * C_2] = \frac{dC_3}{dt} \quad (3.71)$$

$$\frac{(C_{4_0} - C_4) * Q_L}{V_T * (1 - \varepsilon)} + [c * k_3 * C_1 + f * k_6 * C_2] = \frac{dC_4}{dt} \quad (3.72)$$

$$\frac{(C_{5_0} - C_5) * Q_L}{V_T * (1 - \varepsilon)} + [d * k_4 * C_1 + g * k_7 * C_2] = \frac{dC_5}{dt} \quad (3.73)$$

2. Para resolver los modelos matemáticos planteados anteriormente se utilizan unas técnicas de cálculo basadas en el análisis numérico.

El método de Euler y los métodos de Runge-Kutta son los más utilizados para la resolución de ecuaciones diferenciales, sin embargo una desventaja fundamental de los métodos de Euler consiste en que los órdenes de precisión son bajos. Esta desventaja tiene dos facetas: para mantener una alta precisión se necesita un intervalo de integración, h pequeño, lo que aumenta el tiempo de cálculo y provoca errores de redondeo. En los métodos de Runge Kutta, el orden de precisión se



incrementa al utilizar puntos intermedios en cada intervalo. Una mayor precisión implica además que los errores decrecen más rápido al reducir h , en comparación con los métodos de precisión baja. Es por eso que se eligió trabajar con el método de Runge Kutta de 4to orden.

3. Se toma en cuenta la termodinámica en el reactor.

Para lograr esto, se asumió un separador flash en cada paso del tiempo del método de Runge kutta, hasta que, las concentraciones a la entrada del reactor en cada paso fuesen constantes; es decir, la diferencia entre las concentraciones de dos iteraciones consecutivas fue menor a un error preestablecido, porque solo así se garantizó que se llegó a estado estacionario. Para una mejor apreciación del procedimiento planteado, ver figura 3.4.

3.12 DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD

Para determinar las constantes de velocidad de reacción se utilizó las ecuaciones 2.9 y 2.10 del capítulo II.

Para obtener los valores de K para cada temperatura, se utilizó una herramienta de optimización, la cual, variaba los valores de las constantes de velocidad hasta que la diferencia entre los flujos másicos calculados por el modelo matemático (FlujosCal) y los flujos másicos experimentales (FlujosExp) fueran menor a un error deseado.

El ajuste se hizo comparando los flujos másicos debido a que por ser AQUACONVERSION un proceso que presenta un equilibrio líquido-vapor no se puede tomar muestras a la salida del reactor, sino que los mismos son obtenidos después que pasa por un proceso de separación en donde se obtiene un tope (productos livianos, agua y gases), y un fondo (productos pesados).



Por el principio de conservación de materia, la masa que entra al separador es la misma que sale. Por lo que, se suman dichas corrientes y se multiplica por la composición de cada pseudocomponente para así obtener los flujos experimentales de cada pseudocomponente a la entrada del flash; es decir, a la salida del reactor, que como se dijo anteriormente se necesitan para ajustarlo con los datos arrojados por el programa:

$$FlujoExp_i = (X_{exp_i} * flujoF_{exp}) + (Y_{exp_i} * flujoT_{exp}) \quad (3.74)$$

Donde:

FlujoExp_i: flujo másico total de cada pseudocomponente a la salida del reactor (g/h)

flujoF_{exp}: flujo másico total de la corriente que sale por el fondo del separador (g/h).

flujoT_{exp}: flujo másico total de la corriente que sale por el tope del separador (g/h).

X_{exp_i}: composición líquida del componente i que sale por el fondo del separador.

Y_{exp_i}: composición de vapor del componente i que sale por el tope del separador.

La herramienta de optimización utilizada, fue un paquete que ofrece el programa Matlab, dicha herramienta lleva por nombre **lsqnonlin** en el cual utiliza el método de mínimos cuadrados, el método de Newton descrito en los papers de Coleman, T.F. and Y. Li, de 1994 y 1996.

Para determinar si el ajuste fue bueno, se usaron los siguientes criterios:

1. El ajuste final del modelo debe tener la menor desviación posible con respecto a los datos experimentales.
2. Las energías de activación para las reacciones propuestas deben estar comprendidas entre 0-100 Kcal/mol, el cual es el rango de valores reportado en la literatura para el craqueo de hidrocarburos.



Una vez que se obtuvo los valores de k en función de la temperatura (ver capítulo IV), los parámetros de activación (A y E_a) se determinaron graficando $\ln(k)$ vs $1/T$ de acuerdo a la teoría de Arrhenius. El punto de corte con el eje de la ordenada de la recta que se obtiene a partir de esta linealización, corresponde al factor pre-exponencial ($y_0 = \ln(k_0)$), y, la pendiente de esta recta, representa el valor de la energía de activación (E_a) dividido entre la constante universal de los gases ideales (R), ($m = E_a/R$). La linealización de Arrhenius se puede observar en el apéndice E.

3.13 RENDIMIENTO DE LOS PRODUCTOS.

Una vez obtenidos los modelos matemáticos, con sus respectivas constantes cinéticas (factor pre exponencial y energía de activación) se procede a ejecutar el programa y validarlo con data experimental. La secuencia del programa se puede apreciar en el diagrama de bloque mostrado en la figura 3.5.

3.13.1 SEPARADOR CALIENTE

Como se aprecia en el diagrama de bloque anterior, a la salida del reactor, se encuentra un separador caliente que cumple la función de separar las fracciones más livianas por un tope (productos livianos, agua y gases), y las más pesadas por el fondo (productos pesados).

Para resolver este equipo, se utilizaron las mismas ecuaciones y el mismo procedimiento del flash. Finalmente se calculan los rendimientos en el tope y fondo de cada compuesto y los rendimientos globales.

3.13.2 Rendimientos globales

$$Ren_{Global} = \frac{(masa_{Tope} + masa_{Fondo} + masa_{Gas})}{Masa_{RV} + masa_{Cat}} * 100 \quad (3.75)$$

Donde:

RenGlobal: rendimiento global (%).

MasaTope: flujo másico que sale por el tope (g/h).

MasaFondo: flujo másico que sale por el fondo (g/h).

masaGas: flujo másico de gas a la salida (g/h).

MasaRV: flujo másico de residuo de vacío alimentado (g/h).

masaCat: flujo másico de catalizador alimentado(g/h).

$$RenH2O = \frac{masaAguaFinal}{MasaAguaInicial} * 100 \quad (3.76)$$

Donde:

RenAgual: rendimiento total de agua (%).

MasaAguaFinal: flujo másico de agua a la salida (g/h).

MasaAgualnicial: flujo másico de agua a la entrada (g/h).

3.13.3 Rendimientos por componente

$$RenComp = \frac{masaCompFinal}{MasaRV + masaCat} * 100 \quad (3.77)$$

Donde:

RenComp: rendimiento de cada componente (%).

MasaCompFinal: flujo másico de cada componente ya sea por tope o fondo (g/h).

En la figura 3.6 se puede apreciar el diagrama de flujo del proceso simulado.

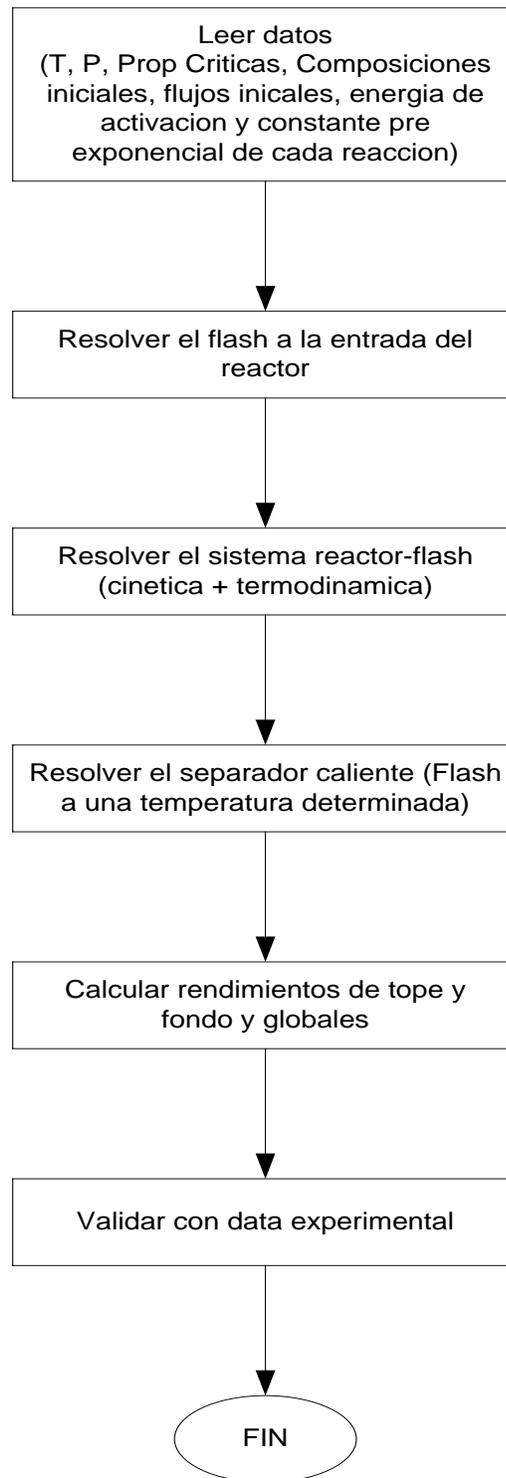


FIGURA 3.5. Diagrama de bloque que representa la secuencia del programa

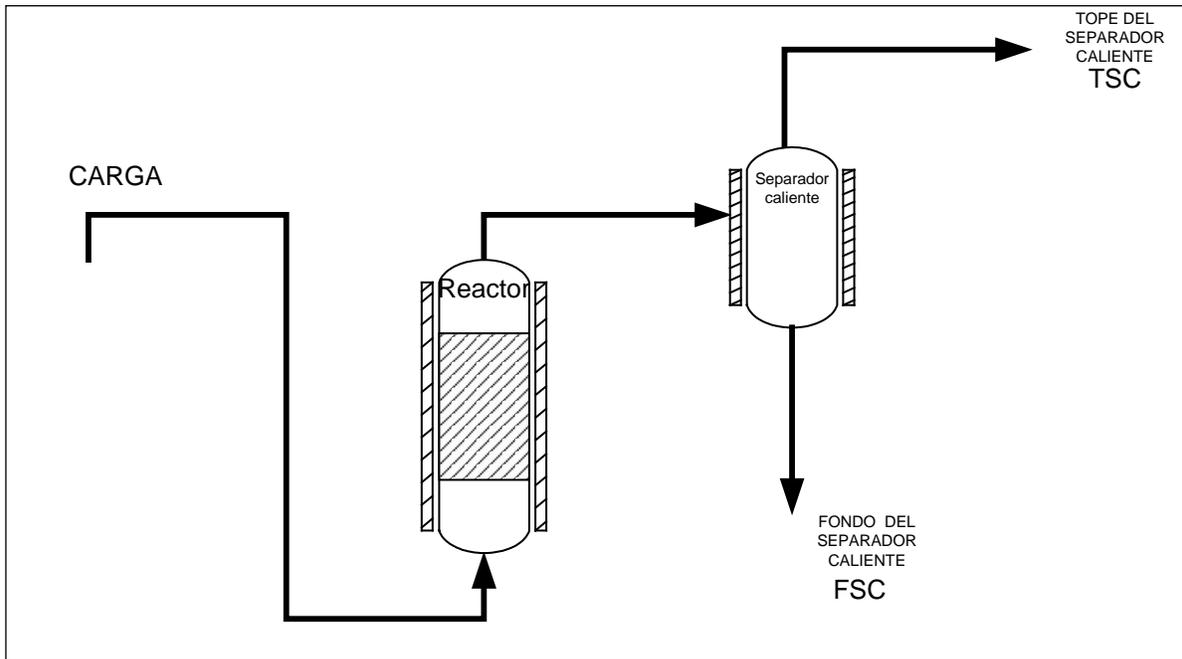


FIGURA 3.6. Diagrama del proceso simulado



IV. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y VALIDACIÓN

En este capítulo se presentan las tablas de resultados arrojados por el programa, así como la comparación de los mismos con los obtenidos experimentalmente.

4.1 RESULTADOS DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS DEL PROCESO DE AQUACONVERSION®

Los resultados de las constantes cinéticas de velocidad obtenidas para el proceso de AQC se presentan en la tabla 4.1. En este modelo, la influencia de la presión parcial del vapor de agua la absorbe la constante cinética, esto significa que la constante de velocidad, no solamente va a depender de la temperatura sino también de la presión, entre otras. Lo anterior implica, que la constante cinética obtenida es una constante aparente, y, por lo tanto, entre otras razones, la energía de activación determinada es aparente.

TABLA 4.1
Constantes cinéticas obtenidas en los ensayos realizados

Balance	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7
1	0,5904	0,323	0,1474	0,0573	0,1212	0,0736	0,363
2	0,7909	0,3832	0,1245	0,0739	0,0869	0,0788	0,2123
3	0,4462	0,2466	0,128	0,0633	0,1281	0,0548	0,3142
4	0,4444	0,2618	0,1312	0,0072	0,1367	0,0463	0,1933
5	0,434	0,2473	0,124	0,0056	0,1482	0,0623	0,3335
6	0,5052	0,2921	0,1331	0,0026	0,141	0,0481	0,2646
7	0,3511	0,2547	0,1595	0,0057	0,1591	0,0627	0,1345
8	0,4341	0,2519	0,1347	0,0091	0,1501	0,0531	0,1494
9	0,4902	0,327	0,1777	0,0069	0,1591	0,056	0,2269
10	0,4185	0,3123	0,1902	0,0028	0,1657	0,0594	0,1473
11	0,479	0,2884	0,1541	0,0061	0,1654	0,0591	0,2589
12	0,4454	0,2271	0,1309	0,0058	0,1629	0,0638	0,2967
13	0,554	0,3141	0,1576	0,0185	0,1582	0,0491	0,2306
14	0,417	0,299	0,1588	0,0033	0,1723	0,0677	0,2641



Tal como se puede observar en la tabla 4.1, la magnitud de las constantes de velocidad cinética presentan una relación respecto a la productos generados a partir de la conversión del residuo de vacio, es decir, la conversión de residuo de vacio forma mas gasóleo de vacio, diesel, nafta y por ultimo gas, debido a que la $K1 > K2 > K3 > K4$, relación que se mantiene en el consumo de gasóleo de vacio.

La linealización de Arrhenius de cada una de las reacciones propuestas, se muestra en el apéndice E, observándose que las mismas presentan buen ajuste. Con la expresión de Arrhenius se puede determinar la energía de activación y el valor pre-exponencial para cada reacción. En la tabla 4.2 se pueden apreciar dichas constantes cinéticas e incluye las reacciones más contribuyentes, lo que permite verificar cuales reacciones son más significativas en el proceso. Las reacciones del RV hacia el GV y los destilados medios poseen menor energía de activación que las reacciones de consumo del GV, por lo tanto se producen en mayor cantidad. Las energías de activación aparentes resultaron dentro del rango de craqueo de hidrocarburos.

TABLA 4.2
Constantes cinéticas a partir de la liberalización de Arrhenius

Reacciones	Factor pre-exponencial A (g/L*h)	Energía de activación Ea (Kcal/mol)
RV → GV	25,32	2,59E+07
RV → Diesel	30,37	5,20E+08
RV → Nafta	28,91	1,00E+08
RV → Gases	31,41	2,18E+07
GV → Diesel	34,24	4,24E+09
GV → Nafta	15,64	3,54E+03
GV → Gases	34,98	1,12E+10



4.2 VALIDACIÓN DEL MODELO

El programa desarrollado en este trabajo describe el comportamiento del reactor de una planta de AQUACONVERSION® que opera en forma continua (a partir de ciertos datos de entrada, como los flujos másicos, y las constantes cinéticas; es decir, la energía de activación y el factor pre-exponencial. Para verificar el grado de confiabilidad de los resultados generados, los mismos se compararon con los resultados experimentales a las mismas condiciones de entrada.

Con los datos de entrada del apéndice B, se ejecuto el programa y los resultados obtenidos y sus desviaciones con los experimentales se presentan a continuación en forma grafica, (figura 4.1 hasta figura 4.5):

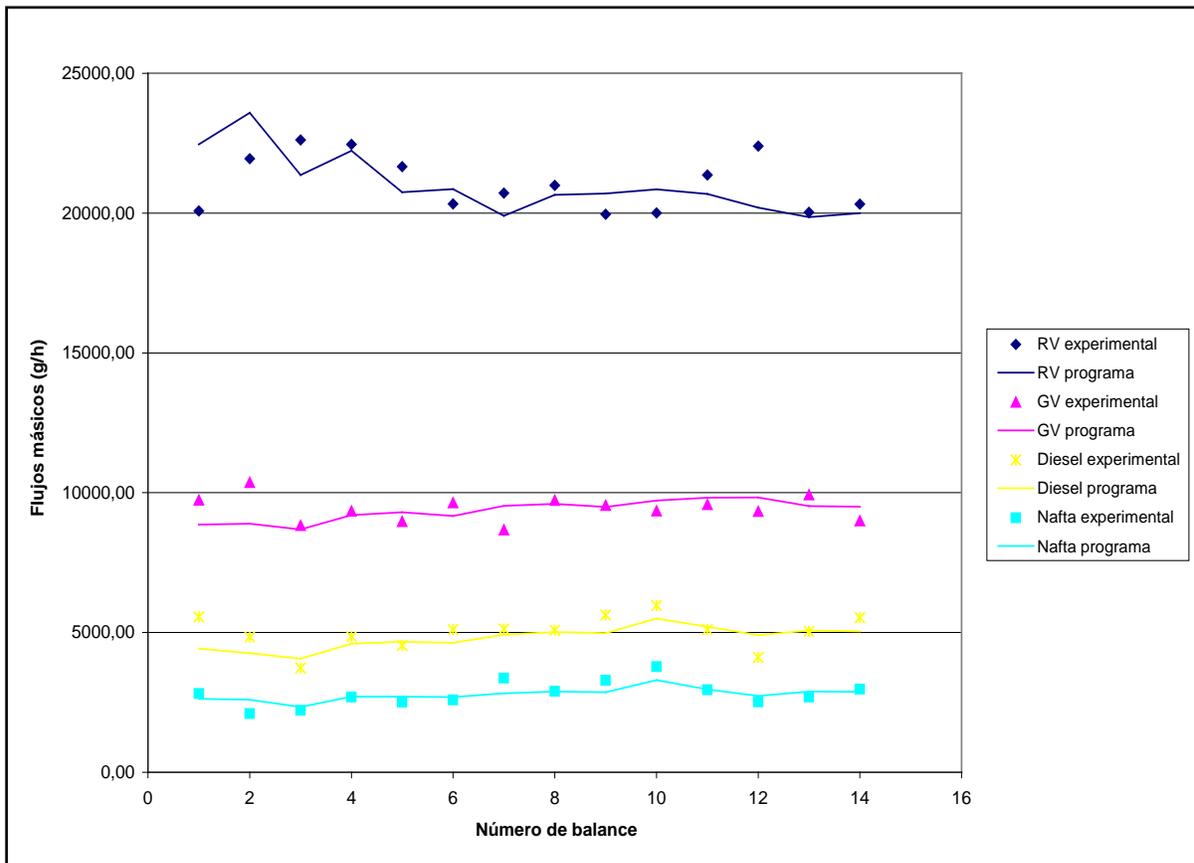


FIGURA 4.1. Comparación de los flujos másicos de cada componente a la salida del reactor, a partir de los calculados experimentalmente.

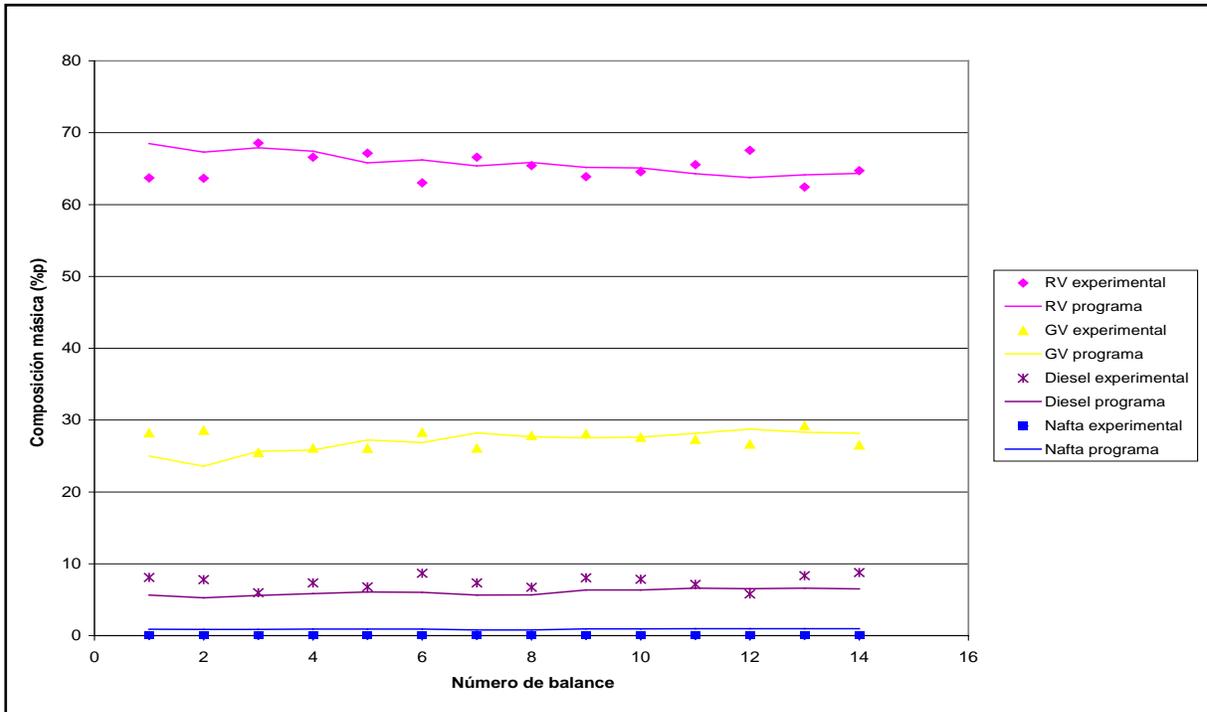


FIGURA 4.2. Comparación de las composiciones másicas de cada componente en el fondo del separador, a partir de los calculados experimentalmente.

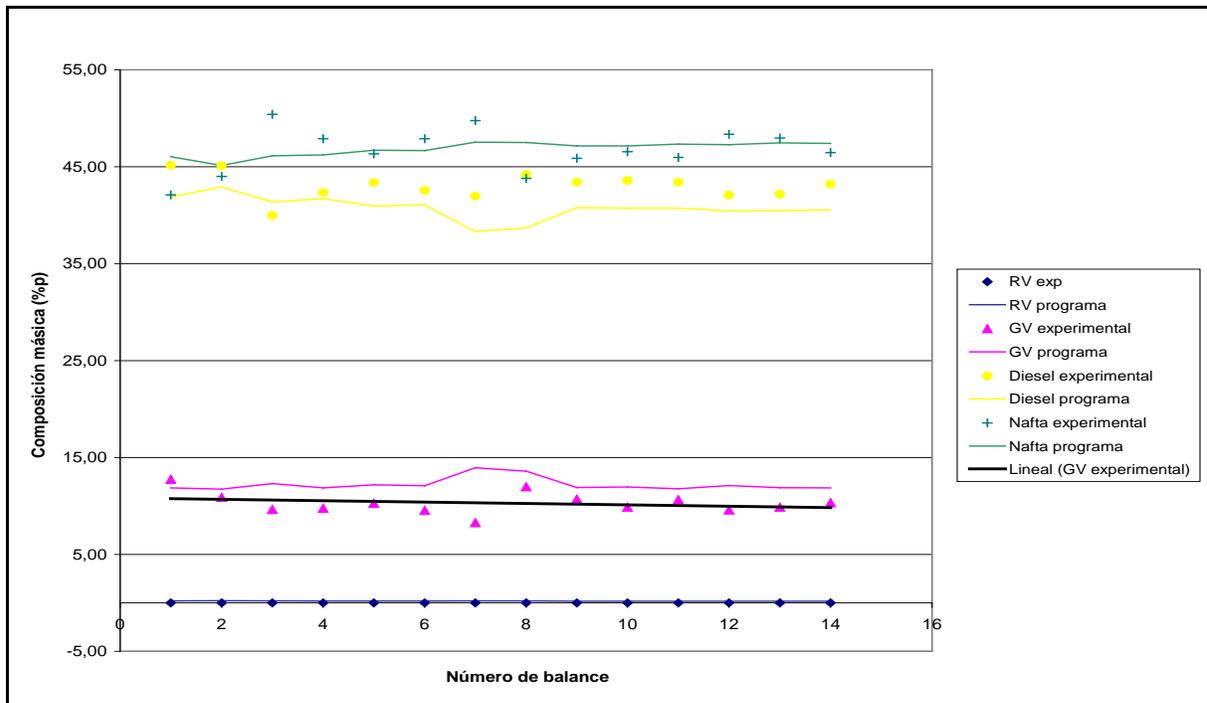


FIGURA 4.3. Comparación de las composiciones másicas de cada componente en el tope del separador, a partir de los calculados experimentalmente.

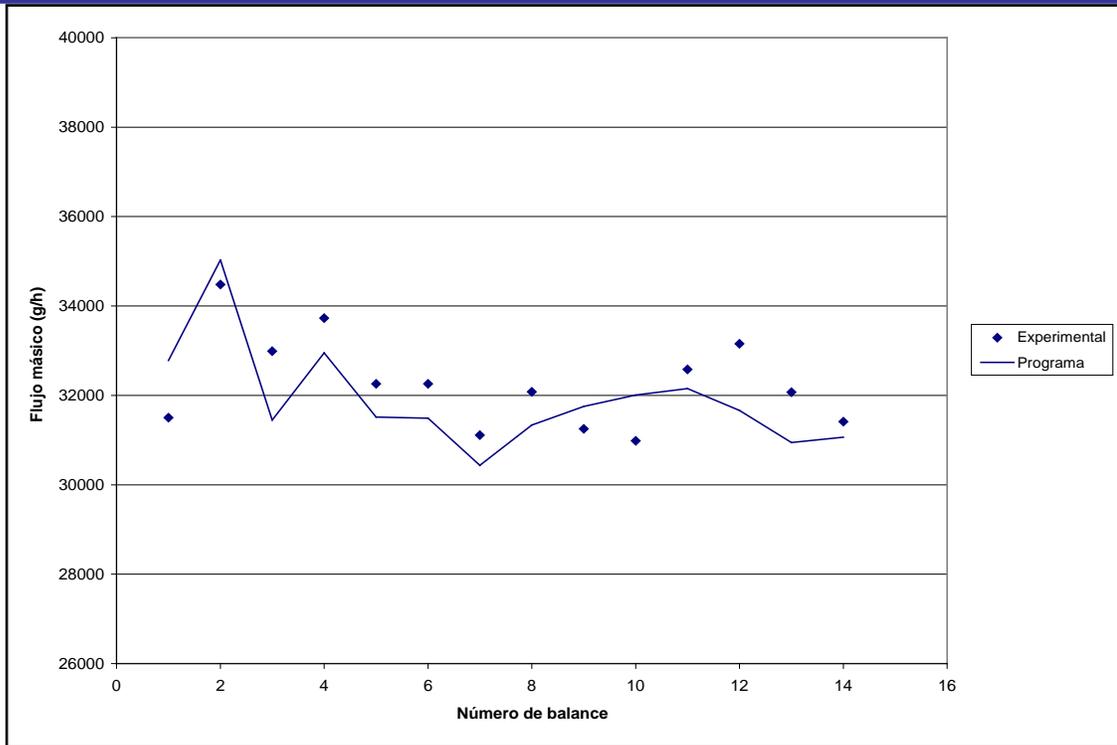


FIGURA 4.4. Comparación de los flujos másicos del fondo del separador, a partir de los calculados experimentalmente.

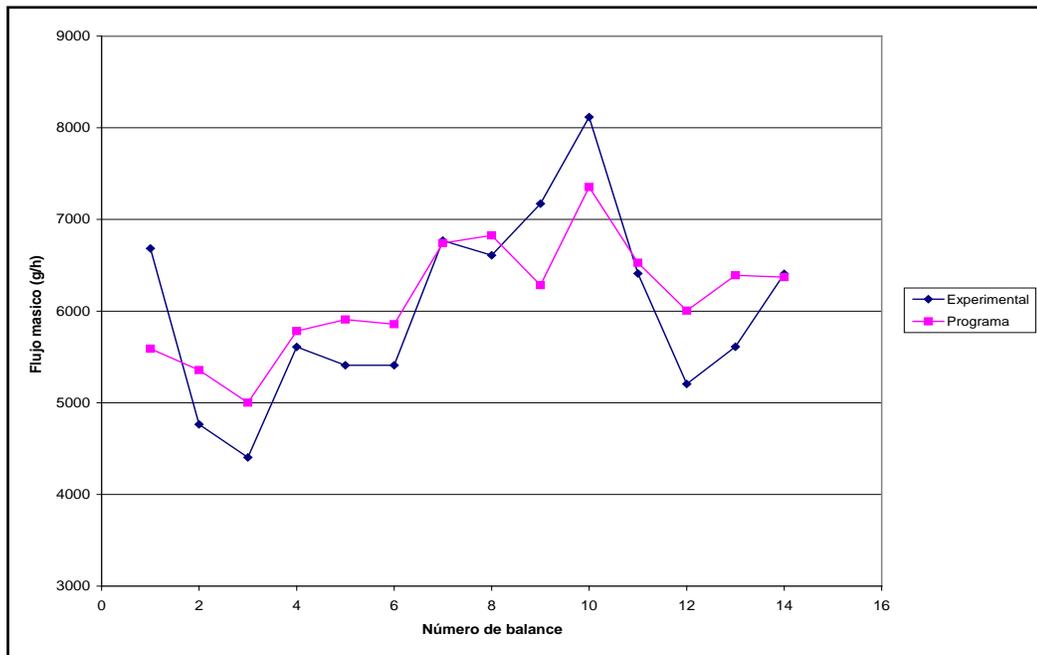


FIGURA 4.5. Comparación de los flujos másicos del tope del separador, a partir de los calculados experimentalmente.



Para realizar una comparación más confiable, se presentan de la tabla 4.3 a la 4.7 las desviaciones de los resultados arrojados por el programa y los resultados experimentales:

TABLA 4.3
Comparación del flujo másico del fondo del separador entre los resultados experimentales y los arrojados por el programa

Balance	Flujo Másico Experimental (g/h)	Flujo Másico Programa (g/h)	Desviación (%)
1	31504,00	32783,00	4,06
2	34480,00	35029,00	1,59
3	32987,98	31446,00	4,67
4	33730,30	32950,00	2,31
5	32259,19	31517,00	2,30
6	32259,19	31490,00	2,38
7	31111,11	30434,00	2,18
8	32080,00	31335,00	2,32
9	31252,81	31752,00	1,60
10	30982,74	32007,00	3,31
11	32582,58	32153,00	1,32
12	33153,15	31662,00	4,50
13	32072,07	30944,00	3,52
14	31411,41	31065,00	1,10



TABLA 4.4

Comparación del flujo másico del tope del separador caliente entre los resultados experimentales y los arrojados por el programa

Balance	Flujo Másico Experimental (g/h)	Flujo Másico Programa (g/h)	Desviación (%)
1	6683,33	5590,10	16,36
2	4765,00	5356,90	12,42
3	4404,44	5449,20	13,55
4	5609,20	5783,30	3,10
5	5409,05	5908,70	9,24
6	5409,05	5857,00	8,28
7	6770,00	6741,80	0,42
8	6610,00	6826,10	3,27
9	7171,79	6283,20	12,39
10	8117,02	6353,00	9,41
11	6411,41	6526,70	1,80
12	5205,20	6429,10	15,35
13	5610,61	6390,50	13,90
14	6406,40	6370,60	0,56



TABLA 4.5

Comparación de los flujos másicos de cada componente a la salida del reactor entre los resultados experimentales y del programa

FLUJOS MÁSICOS EXPERIMENTALES (g/h)				FLUJOS MÁSICOS DEL PROGRAMA (g/h)				DESVIACIONES (%)			
RV	GV	DIESEL	NAFTA	RV	GV	DIESEL	NAFTA	RV	GV	DIESEL	NAFTA
21073,05	9734,96	4565,33	2813,64	22460,45	8860,24	4423,61	2628,79	6,58	8,99	3,10	6,57
22617,88	8824,77	3729,56	2220,22	21360,88	8684,50	4064,40	2337,42	5,56	1,59	8,98	5,28
22459,83	9344,25	4848,74	2686,69	22228,39	9195,78	4600,18	2708,94	1,03	1,59	5,13	0,83
21662,82	8966,33	4532,71	2506,39	20748,60	9298,34	4673,28	2705,49	4,22	3,70	3,10	7,94
20331,29	9641,25	5104,85	2590,84	20859,16	9166,75	4631,43	2689,66	2,60	4,92	9,27	3,81
20714,62	8672,48	5125,68	2968,30	19907,29	9527,55	4920,56	2820,43	3,90	9,86	4,00	4,98
20989,11	9723,12	5082,41	2895,38	20651,23	9603,20	5017,73	2888,93	1,61	1,23	1,27	0,22
19962,36	9547,14	5625,23	3289,87	20704,23	9490,42	4979,85	2860,70	3,72	0,59	11,47	13,05
20003,11	9350,53	5966,66	3779,46	20848,80	9719,05	5497,78	3294,37	4,23	3,94	7,86	12,83
21362,77	9576,16	5107,93	2947,12	20681,25	9819,92	5208,82	2969,71	3,19	2,55	1,98	0,77
22397,80	9330,37	4312,94	2517,31	20198,20	9827,66	4909,02	2731,26	9,82	5,33	12,14	8,50
20030,00	9920,65	5040,73	2691,26	19856,56	9520,67	5073,08	2884,20	0,87	4,03	0,64	7,17
20325,07	8989,64	5526,90	2976,21	19998,70	9501,03	5044,32	2879,90	1,61	5,69	8,73	3,24



TABLA 4.6

Comparación de las composiciones másicas de cada componente del fondo del separador entre los resultados experimentales y del programa

Composiciones másicas experimentales (%)				Composiciones másicas del programa (%)				Desviaciones (%)			
RV	GV	DIESEL	NAFTA	RV	GV	DIESEL	NAFTA	RV	GV	DIESEL	NAFTA
63,71	28,19	8,08	0	68,47	25,00	5,64	0,87	4,76	3,19	2,44	0,87
63,65	28,55	7,78	0	67,30	23,58	5,25	0,85	3,64	4,96	2,52	0,85
68,56	25,46	5,97	0	67,89	25,66	5,58	0,85	0,67	0,19	0,38	0,85
66,58	26,07	7,33	0	67,42	25,82	5,84	0,89	0,84	0,25	1,49	0,90
67,15	26,07	6,77	0	65,79	27,22	6,07	0,90	1,35	1,15	0,70	0,91
63,08	28,28	8,68	0	66,20	26,86	6,02	0,90	3,18	1,43	2,66	0,90
66,58	26,07	7,34	0	65,36	28,21	5,63	0,77	1,22	2,14	1,71	0,78
65,42	27,84	6,73	0	65,86	27,68	5,66	0,79	0,43	0,16	1,07	0,79
63,87	28,09	8,03	0	65,17	27,53	6,35	0,93	1,30	0,56	1,68	0,94
64,56	27,59	7,84	0	65,09	27,61	6,34	0,93	0,54	0,02	1,50	0,94
65,56	27,29	7,13	0	64,28	28,15	6,59	0,96	1,28	0,85	0,55	0,97
67,55	26,64	5,80	0	63,76	28,74	6,53	0,95	3,80	2,10	0,74	0,96
62,45	29,20	8,34	0	64,13	28,31	6,59	0,96	1,68	0,89	1,75	0,96
64,70	26,51	8,77	0	64,34	28,14	6,51	0,95	0,36	1,64	2,27	0,96

TABLA 4.7

Comparación de las composiciones másicas de cada componente del tope del separador entre los resultados experimentales y del programa

Composiciones másicas experimentales (%)				Composiciones másicas del programa (%)				Desviaciones (%)			
RV	GV	DIESEL	NAFTA	RV	GV	DIESEL	NAFTA	RV	GV	DIESEL	NAFTA
0,00	12,74	45,16	42,10	0,20	11,86	46,05	41,90	0,20	0,89	0,89	0,20
0,00	10,88	45,12	44,00	0,21	11,74	45,14	42,90	0,21	0,86	0,03	1,10
0,00	9,63	39,96	50,41	0,20	12,30	46,13	41,37	0,20	2,68	6,17	9,04
0,00	9,76	42,34	47,90	0,19	11,86	46,23	41,72	0,19	2,10	3,89	6,18
0,00	10,28	43,38	46,34	0,18	12,17	46,70	40,94	0,18	1,89	3,32	5,39
0,00	9,54	42,57	47,90	0,18	12,09	46,67	41,06	0,18	2,56	4,10	6,84
0,00	8,28	41,97	49,75	0,20	13,94	47,54	38,32	0,20	5,66	5,57	11,43
0,00	11,98	44,22	43,80	0,20	13,60	47,51	38,70	0,20	1,61	3,29	5,11
0,00	10,71	43,42	45,87	0,17	11,90	47,14	40,79	0,17	1,19	3,72	5,09
0,00	9,86	43,58	46,56	0,17	11,95	47,14	40,73	0,17	2,09	3,57	5,83
0,00	10,64	43,39	45,97	0,17	11,78	47,33	40,73	0,17	1,13	3,94	5,24
0,00	9,57	42,07	48,36	0,17	12,11	47,28	40,45	0,17	2,54	5,21	7,91
0,00	9,87	42,17	47,97	0,17	11,88	47,47	40,48	0,17	2,02	5,30	7,48
0,00	10,32	43,22	46,46	0,17	11,87	47,42	40,54	0,17	1,55	4,19	5,92



Luego de observar los resultados arrojados por el programa y los experimentales, se puede decir que, el programa proporciona resultados satisfactorios para la descripción del comportamiento del reactor de la planta de AQUACONVERSION, por cuanto se obtiene flujos y composiciones másicas por componentes y globales dentro de un rango aceptable de error. Para el caso del tope del separador (figuras 4.3 y 4.5) la desviación es mas notable, esto pudiera deberse a que durante la parte experimental hubo problemas con el separador trifásico (se encarga de separar el agua, los gases y los livianos del tope del separador). Otra posible causa pudiera ser la consideración del reactor ideal, ya que en la realidad se puede presentar un mezclado longitudinal, por lo que parte del fluido posee menor tiempo de residencia resultando una conversión menor y por lo tanto una variación en los flujos másicos.

Las pequeñas desviaciones también se pudieran deber a que cada método numérico aplicado para resolver los modelos matemáticos posee cierto error. Por ejemplo el método de runge kutta, es aproximado, por el cual cada iteración es una acumulación de cierta cantidad de error. Este método se aplica numerosas veces para la optimización de las k cinéticas y para el programa de rendimiento. Así como este método, también se encuentra los ajustes realizados por matlab con el uso de ciertas herramientas, entre las que están: FZERO (que se basa en el método de newton) y LSQNONLIN (se basa en el método de mínimos cuadrados).

Hay que acotar que los resultados experimentales, traen consigo diversos errores difíciles de evitar. En sistemas de flujo continuo, fijar muchas variables a veces presenta bastantes problemas de carácter técnico. También se puede decir que durante la experiencia se presentaron problemas con los controles de nivel entre otras cosas. Por ejemplo, la destilación simulada que se utiliza para determinar las composiciones másicas de cada pseudocomponente, tiene un error de aproximadamente 3%, por lo que al observar las tablas 4.6 y 4.7 se puede apreciar como las desviaciones entran en este rango.



Por las razones expuestas anteriormente se estableció un criterio estadístico. El método aplicado fue un análisis de varianza por estimación de un intervalo del parámetro. El mismo consistió en calcular la media del conjunto de datos experimentales y sumarla o restarla por 2 veces la desviación estándar, en el cual, se creó un rango de confianza. Si $(x \pm 2\sigma)$ son los límites, significa que el porcentaje de confianza de este método es de 95% (fuente: Murray 2003).

Este método se desarrollo de manera grafica; es decir se grafico los flujos másicos experimentales de cada componente con su respectiva media e intervalo de confianza, y a su vez se graficó en la misma ventana los flujos másicos arrojados por el programa con sus respectivas medias e intervalos de confianza.

Al observar las figuras e la 4.6 a la 4.9 se puede apreciar que los intervalos de confianza de los datos arrojados por el programa se ubican dentro de los intervalos de confianza determinados experimentalmente, por lo que son aceptables los resultados obtenidos.

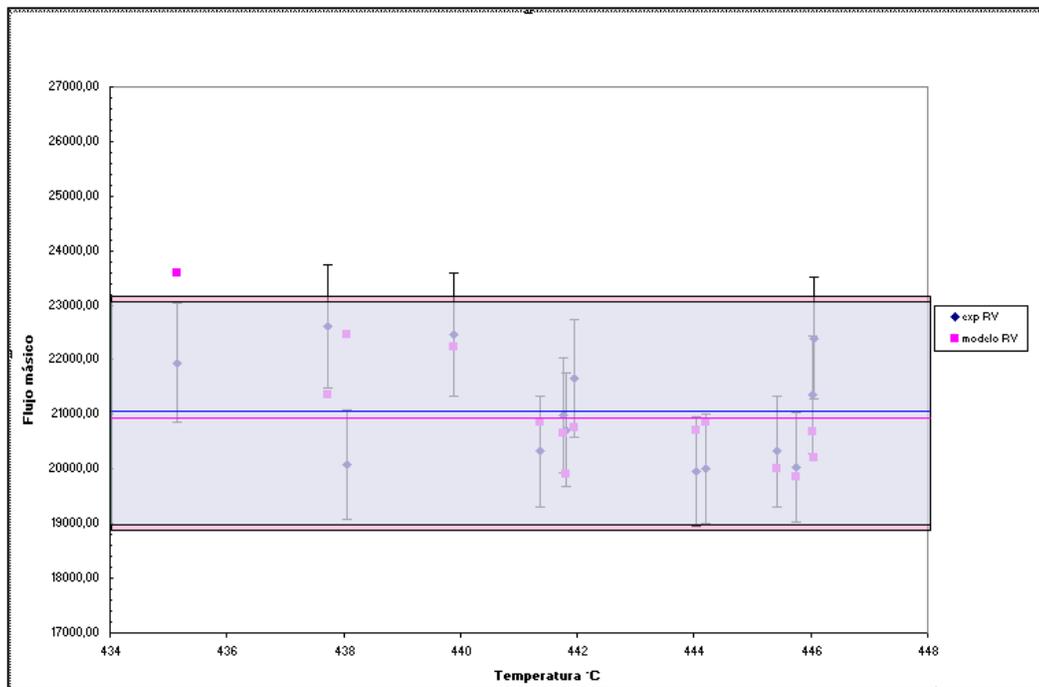


FIGURA 4.6. Flujos másicos de residuo de vacío experimentales y los calculados por el programa dentro de un limite de confianza de $\pm 2\sigma$.

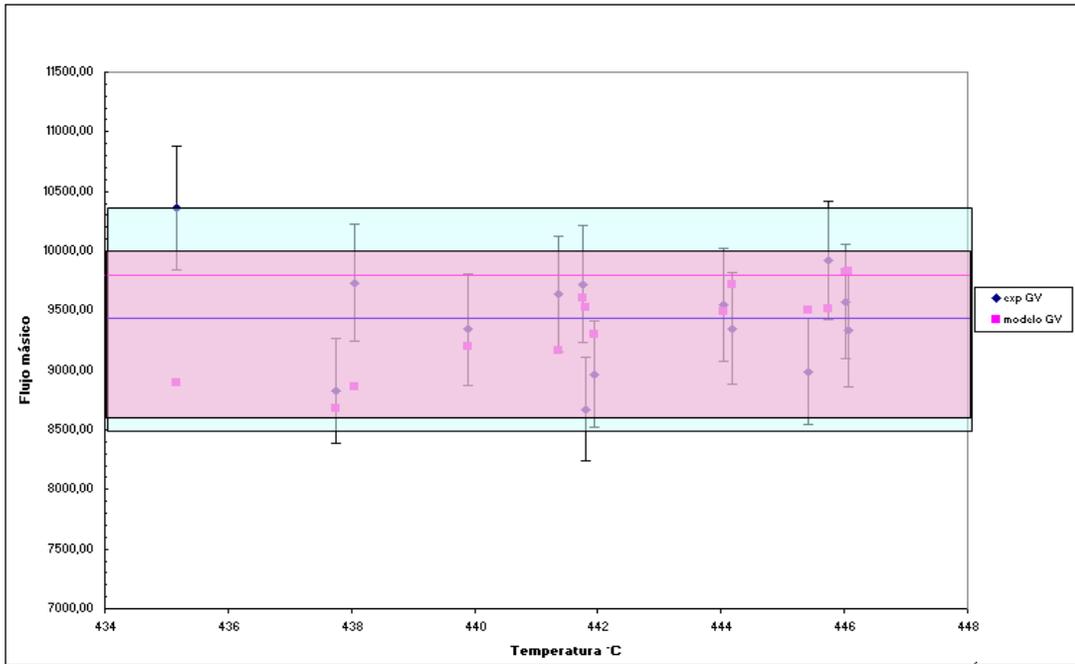


FIGURA 4.7. Flujos másicos de gasóleo de vacío experimentales y los calculados por el programa dentro de un limite de confianza de $\pm 2\sigma$.

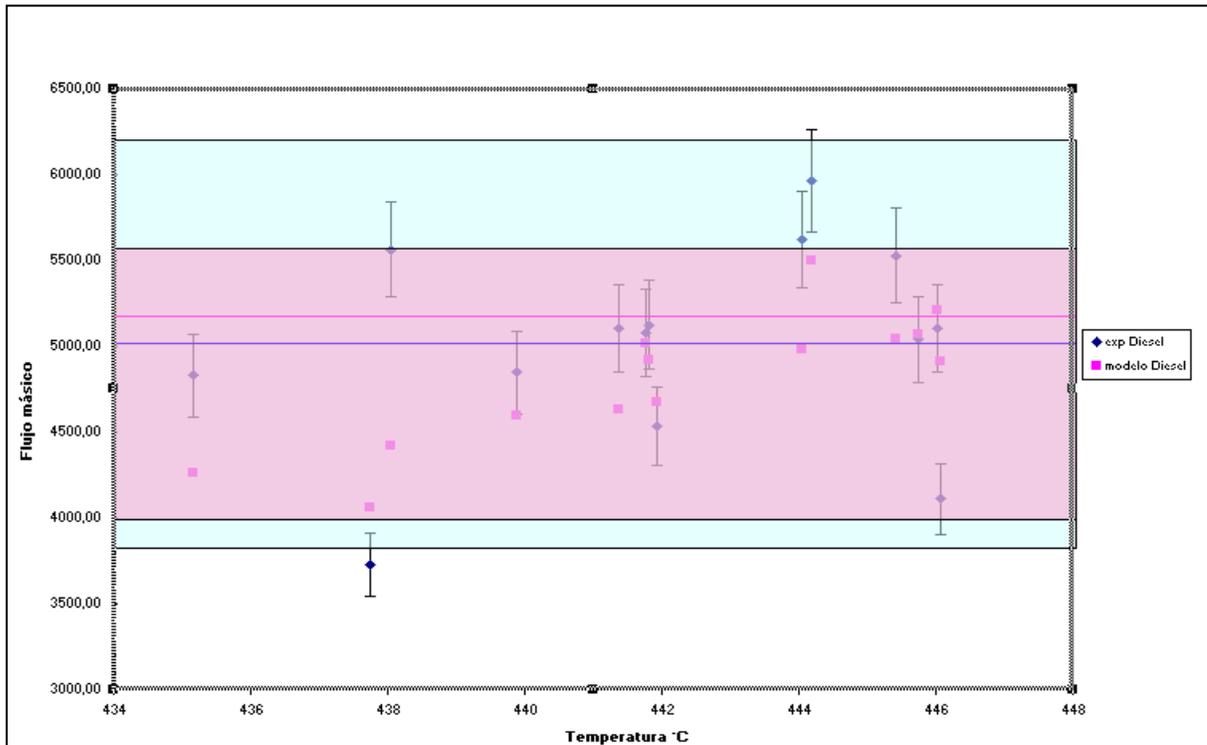


FIGURA 4.8. Flujos másicos de diesel experimentales y los calculados por el programa dentro de un limite de confianza de $\pm 2\sigma$.

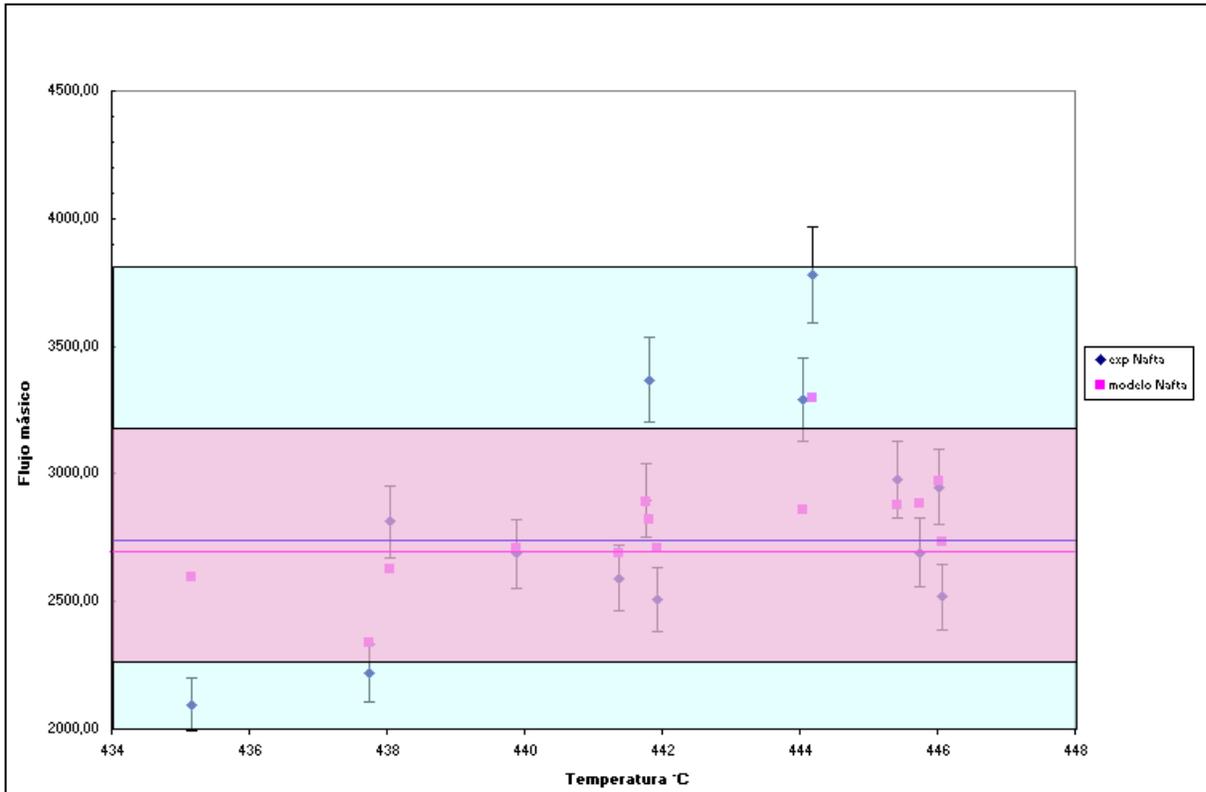


FIGURA 4.9. Flujos másicos de nafta experimentales y los calculados por el programa dentro de un límite de confianza de $\pm 2\sigma$.

4.3 BALANCES DE MASA.

Entre las consideraciones más importantes realizadas para la obtención de los modelos matemáticos que caracterizan la cinética del proceso en estudio, expresados en parámetros cinéticos, están la isothermicidad del reactor y el estado estacionario de operación. La verificación de este último se realizó por medio de un balance de masa, cuantificando entrada y salida de masa. En la tabla 4.8 y 4.9 se reportan dichos balances:



TABLA 4.8

Comparación del flujo másico del agua entre los resultados experimentales y los arrojados por el programa

Balance	Flujo Másico Experimental (g/h)	Flujo Másico Programa (g/h)	Desviación (%)
1	4060,00	4196,80	3,37
2	4220,00	4200,80	0,45
3	4100,00	4176,10	1,86
4	4260,11	4168,70	2,15
5	4200,00	4170,30	0,71
6	4200,00	4164,60	0,84
7	5724,48	5961,50	4,14
8	6000,00	5960,50	0,66
9	4332,00	4291,60	0,93
10	4421,07	4362,40	1,33
11	4286,00	4271,90	0,33
12	4197,75	4250,80	1,26
13	4265,42	4222,60	1,00
14	4220,00	4233,60	0,32

TABLA 4.9

Balances globales y por componentes arrojados por el programa

Balance en el tope del separador	Balance en el fondo del separador	Balance Gas	Balance global de hidrocarburo
14,6516	84,6574	1,6856	100,9946
13,37	86,0801	1,5843	101,0344
14,8268	84,4197	1,6919	100,9384
14,986	84,2366	1,7638	100,9864
15,8316	83,2538	1,8488	100,9342
15,7331	83,3886	1,8221	100,9438
18,1678	81,013	1,7267	100,9075
17,9484	81,2744	1,7236	100,9464
16,5406	82,5245	1,8953	100,9604
16,5818	82,4814	1,9007	100,9639
16,8989	82,0954	1,9697	100,964
16,891	82,0433	1,9895	100,9238
17,1183	81,8641	1,9537	100,9361
17,0225	81,9772	1,9419	100,9416

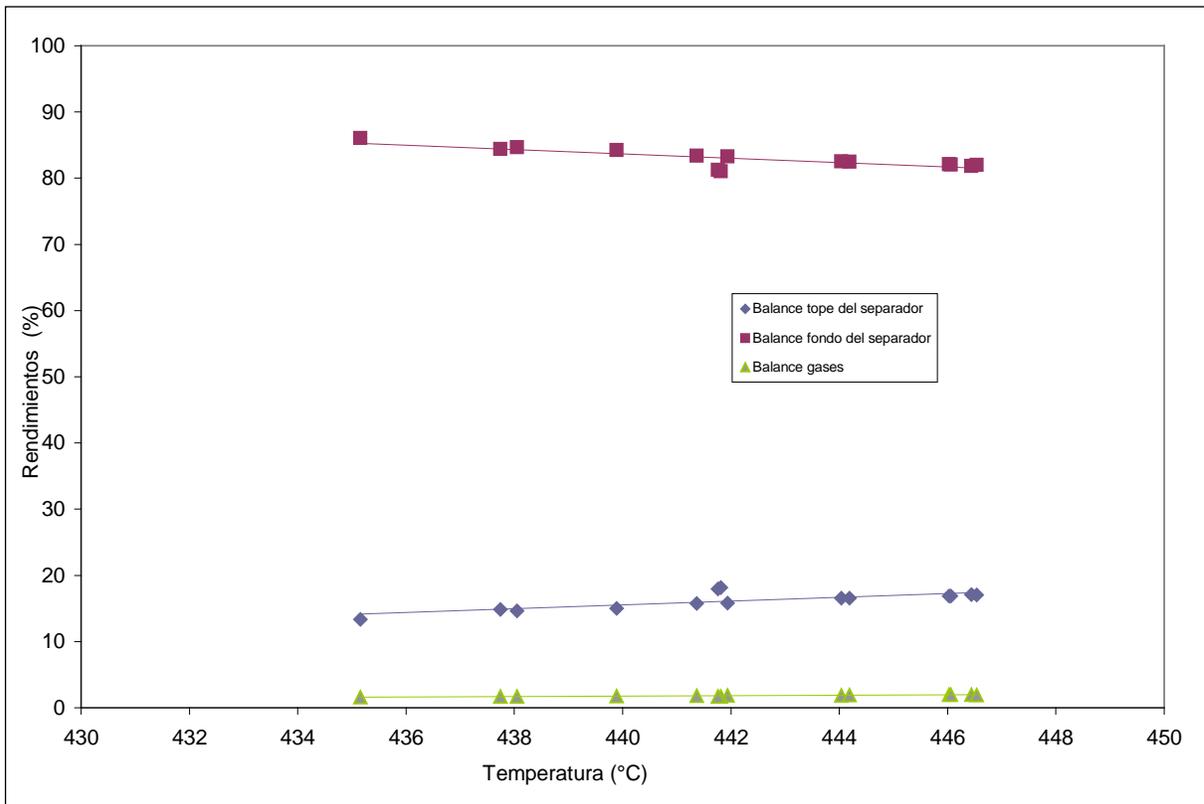


FIGURA 4.10. Rendimientos del tope, fondo y de los gases arrojados por el programa

Como se puede apreciar en la tabla 4.8 y 4.9, los balance de masa de hidrocarburo y agua arrojados por el programa esta alrededor del 100%, esto verifica que el programa funciona en estado estacionario, el cual, representa la operación de la planta.

Un aspecto importante que se puede apreciar en la figura 4.10 es que a medida que aumenta la temperatura, el rendimiento en el fondo disminuye mientras que en el tope y los gases aumentan. Esto se debe a que al aumentar la severidad del proceso, hay mayor craqueabilidad de los compuestos más pesados (RV), convirtiéndose en familias químicas más livianas.



4.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LOS PRODUCTOS FINALES

La conversión se definió como la diferencia entre la masa inicial y la final del producto o reactante multiplicado por 100, así, la ecuación que define la conversión de residuo de vacío queda de la siguiente forma:

$$X_{500+} = \frac{\text{FlujomasicoCarga} * X_{\text{carga}500+} - \text{flujomasicoFondo} * X_{\text{fondo}500+}}{\text{FlujomasicoCarga} * X_{\text{carga}500+}} * 100$$

Este resultado del programa está expresado en función al corte de destilación simulada 500°C+ debido a que los compuestos con punto de ebullición mayor a 500°C son los que el proceso, de manera más importante, busca convertir o hacer que reaccionen ya que estos compuestos son los que se encuentran en mayor proporción en los crudos pesados, extrapesados y residuos, además, al convertir estos compuestos se obtienen productos con un valor comercial mucho más alto que el que poseen originalmente. A su vez, el interés en el estudio de la transformación de estos compuestos, es porque son los principales responsables de la formación de coque el cual está íntimamente comprometido en el taponamiento de tuberías, pérdida en la eficiencia de algunos equipos, ensuciamiento de reactores, etc.

En la figura 4.11 se observa la tendencia al aumento de la conversión del corte RV con un aumento de la temperatura. Este comportamiento es lógico y esperado, ya que es a partir de este corte que se pudieran estar generando la mayor cantidad de productos livianos y medianos debido a que en el 500°C+ se encuentran las moléculas de mayor tamaño y peso molecular, de manera tal, que al aplicar craqueo catalítico, se obtienen moléculas de menor tamaño y peso molecular.

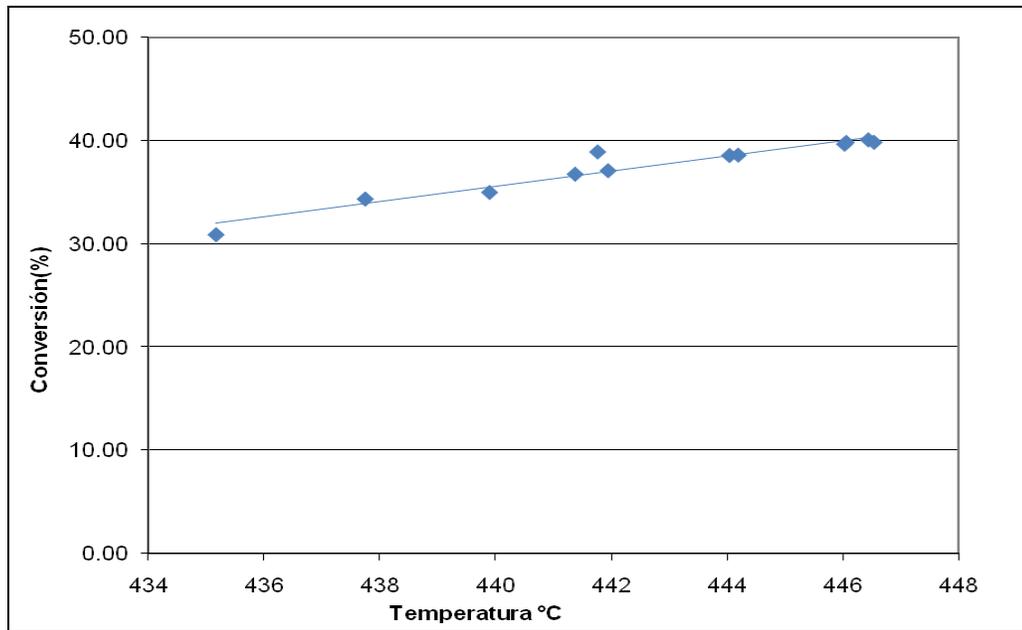


FIGURA 4.11. Conversión del corte 500°C+ en función de la temperatura, resultados arrojados por el programa.

TABLA 4.10

Conversión del corte 500°C+ experimental y el arrojado por el programa

Conversión experimental (%)	Conversión programa (%)	Desviación (%)
33,46	30,93	2,53
32,31	34,39	2,08
33,73	35,03	1,30
38,21	37,14	1,07
34,78	36,80	2,02
37,92	39,45	1,53
39,21	38,96	0,25
40,00	38,61	1,39
40,04	38,65	1,39
35,66	39,71	4,05
38,35	39,88	1,53
38,18	40,13	1,95
41,74	39,89	1,85



En la tabla 4.10 se puede apreciar la conversión del residuo de vacío obtenidas experimentalmente y por el programa, resultando muy semejantes, lo cual verifica nuevamente que el modelo describe lo que ocurre físicamente.

En la figura 4.12 y 4.13 se puede observar la composición de los productos y los rendimientos en función de la temperatura. Se puede apreciar que a medida que la severidad de operación aumenta, la producción de los diferentes compuestos en el procesamiento de la carga asciende prácticamente en forma lineal, con un producto claramente formado de mayor cantidad de gasóleo de vacío, luego diesel, nafta y por ultimo gas.

También se puede observar como la composición del residuo de vacío y por lo tanto su rendimiento va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura. Esto sugiere, que los demás productos pudieran provenir principalmente del corte 500°C+.

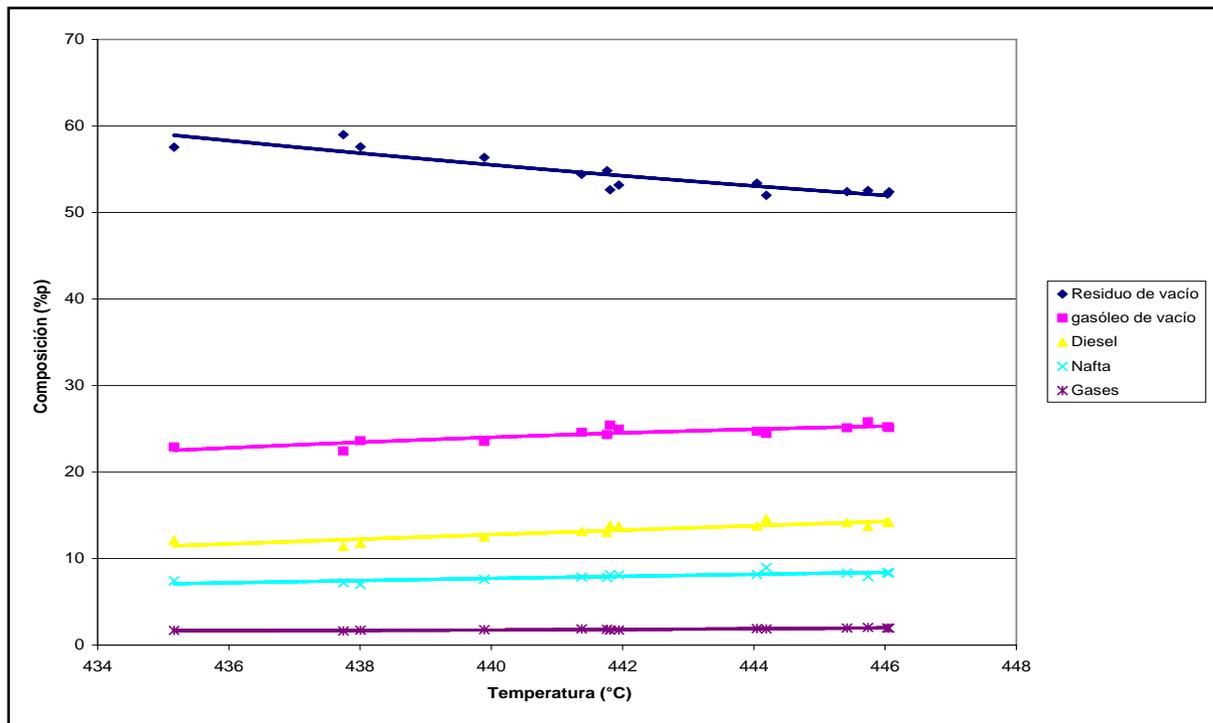


FIGURA 4.12. Composiciones másicas a la salida del reactor, calculadas por el programa.

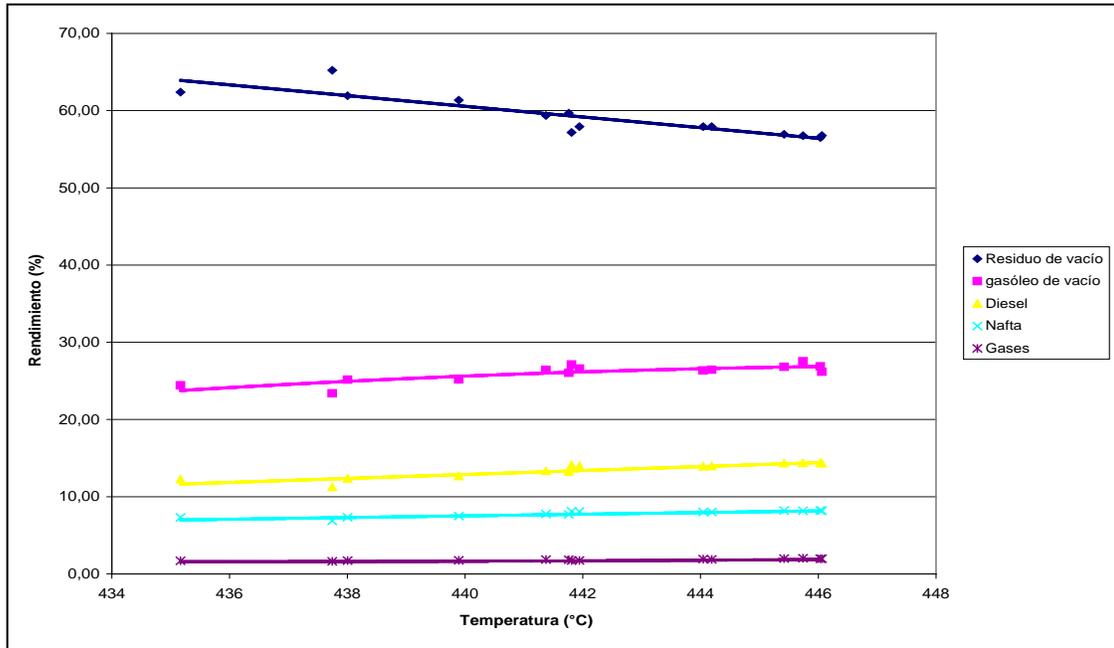


FIGURA 4.13. Rendimientos a la salida del reactor, calculadas por el programa

TABLA 4.11

Composiciones másicas arrojadas por el programa a la salida del reactor

RV (%)	GV (%)	Diesel (%)	Nafta (%)	Gases (%)
57,54	22,89	12,11	7,44	1,69
58,9	22,43	11,39	7,19	1,63
57,59	23,62	11,75	7,016	1,72
56,37	23,53	12,48	7,61	1,77
54,40	24,60	13,12	7,85	1,86
54,83	24,31	13,03	7,82	1,83
52,61	25,44	13,83	8,12	1,74
53,17	24,96	13,74	8,11	1,74
53,39	24,70	13,74	8,15	1,91
51,98	24,45	14,58	8,97	1,87
52,40	25,11	14,13	8,33	1,98
52,53	25,80	13,72	7,92	2,02
52,13	25,23	14,25	8,37	1,97
52,39	25,12	14,14	8,33	1,96



4.5 CAMBIOS EN LA PRESIÓN DE OPERACIÓN

Para analizar el desempeño del programa en cuanto a cambios en la presión de operación, se realizaron simulaciones a 2 presiones distintas (12,5bar y 10bar). Los resultados obtenidos se presentan en las figuras de la 4.14 a la 4.16:

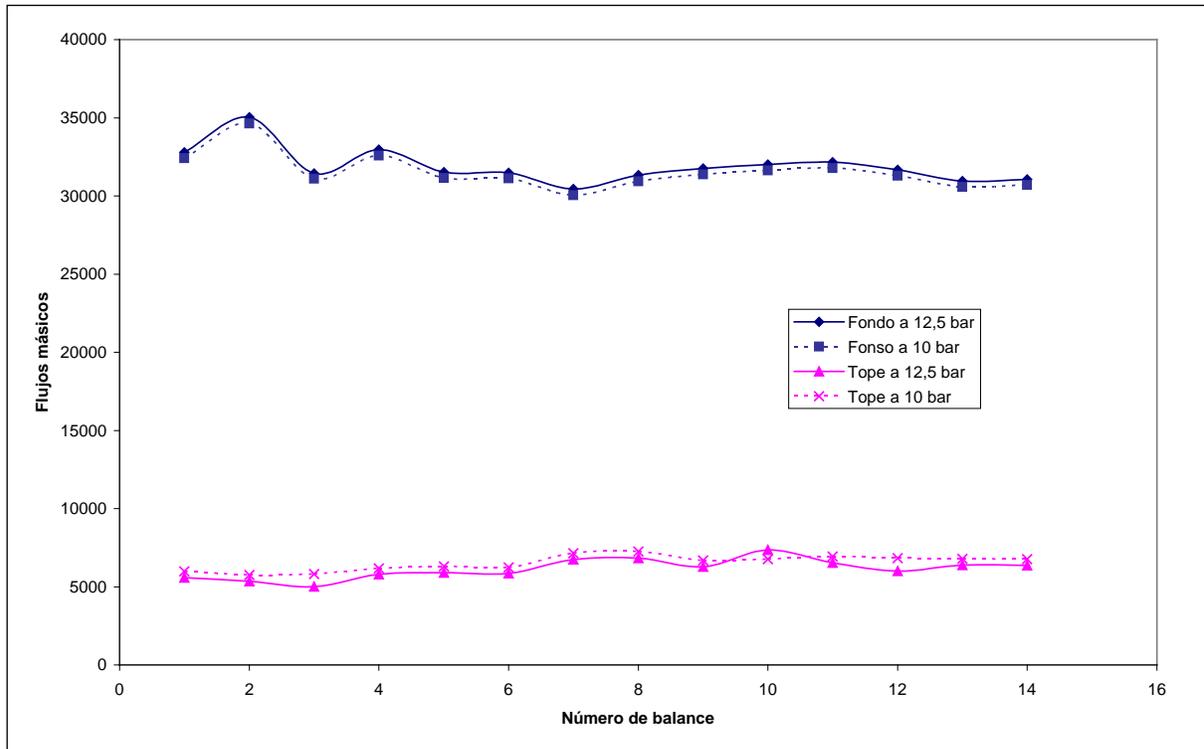


FIGURA 4.14. Comparación de los flujos de tope y fondo a diferentes presiones.

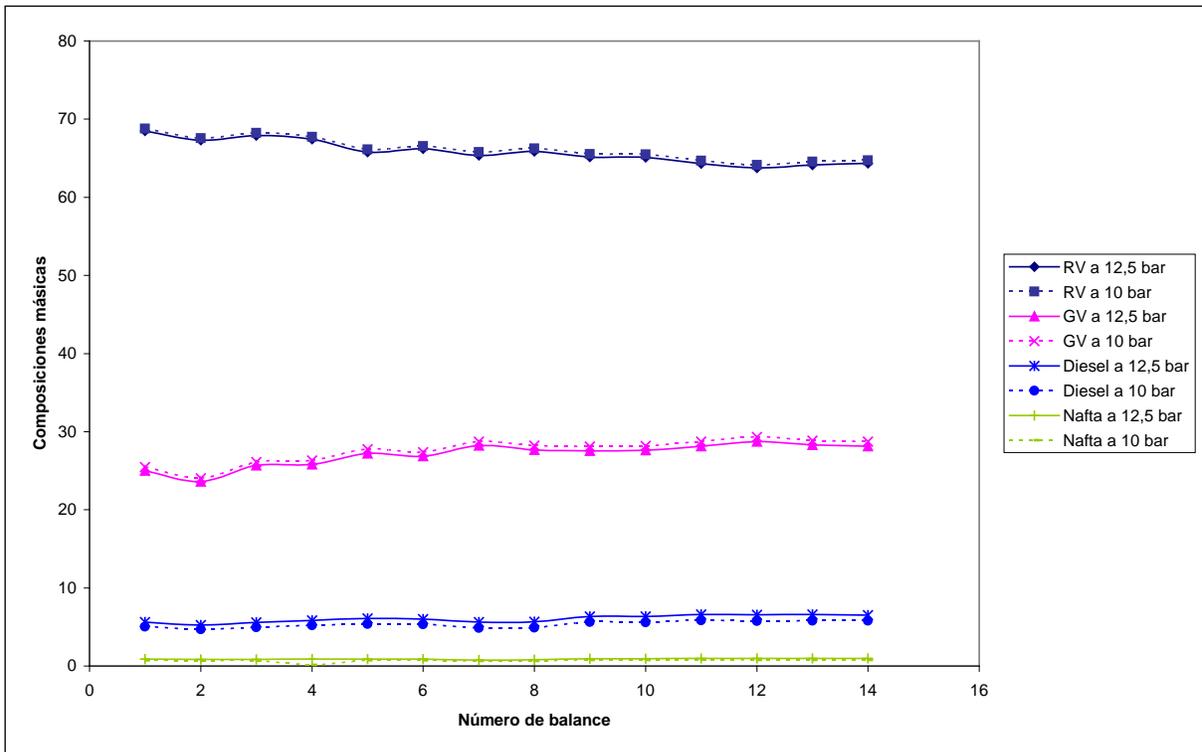


FIGURA 4.15. Comparación de las composiciones del fondo a diferentes presiones.

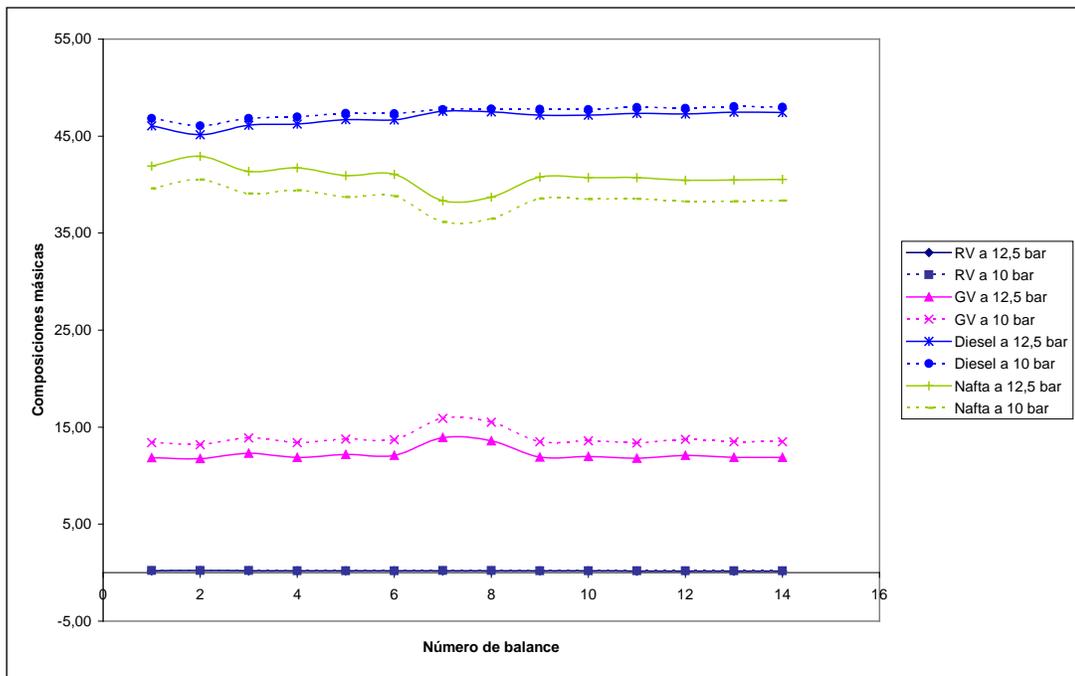


FIGURA 4.16. Comparación de las composiciones del tope a diferentes presiones.

En la figura 4.14 se puede apreciar como en el tope del seprador se obtuvo un ligero aumento en la cantidad de flujo másico, al disminuir la presión. A su vez que en el fondo se aprecia una disminución del flujo a menor presión. Esto se debe a que cuando hay mayor presión, hay una mayor compresión y las moléculas tienden a unirse más, ocasionando mayor condensación, lo que traduce a un aumento del flujo de líquido y la consecuente disminución de la cantidad de vapor. Es por esta razón que, al disminuir la presión disminuye el flujo de líquido (fondo del separador) y aumenta el flujo de vapor (tope del separador).

También se puede decir que cuando se aumenta la presión, aumenta a su vez la densidad de los asfáltenos, que son los responsables de la formación de sólidos carbonosos. Por lo que existe una mayor conversión del residuo de vacío disminuyendo su composición, generando a su vez mayor proporción de los productos de gasóleo de vacío y diesel por el fondo y mayor proporción de nafta por el tope. Ver figuras 4.15 y 4.16.



V. INTERFAZ GRÁFICA

En este capítulo se presenta la interfaz gráfica creada para facilitar la interacción entre el usuario y el programa, describiéndose cada una de las ventanas presentadas durante la ejecución del programa.

Como una forma de complementar el programa de cálculo, se creó una interfaz gráfica en el lenguaje Visual Basic 6.0. Este lenguaje se utilizó debido a que es muy fácil de aprender y de utilizar, es ideal para simples aplicaciones de interfaz de usuario, además de ser un lenguaje que permite enlazar con el programa matlab de manera efectiva y sin complicaciones.

Esta interfaz está conformada por diversas ventanas, tales como: la presentación, la ventana del proceso, suministro de los datos de entrada, constantes cinéticas, la presentación de los resultados y la ayuda.

5.1 PRESENTACIÓN

Es la ventana de inicio del programa. Dicha ventana contiene el nombre del programa, los autores, así como el logotipo de la universidad y de PDVSA-intevep. Además para poder continuar en el programa y hacer uso de él, es necesario la introducción de una contraseña y usuario. Ver figura (5.1).

Una vez que se introduce correctamente el usuario y contraseña se entra a la de la figura 5.2:

En la figura 5.2 se puede apreciar como en la parte superior posee una barra de opciones en los que se encuentra “archivo y ayuda”. La opción ayuda es una pequeña explicación de cómo funciona el programa, ver figura 5.3 y 5.4:



FIGURA 5.1. Ventana de presentación del programa.



FIGURA 5.2. Ventana de menú del programa

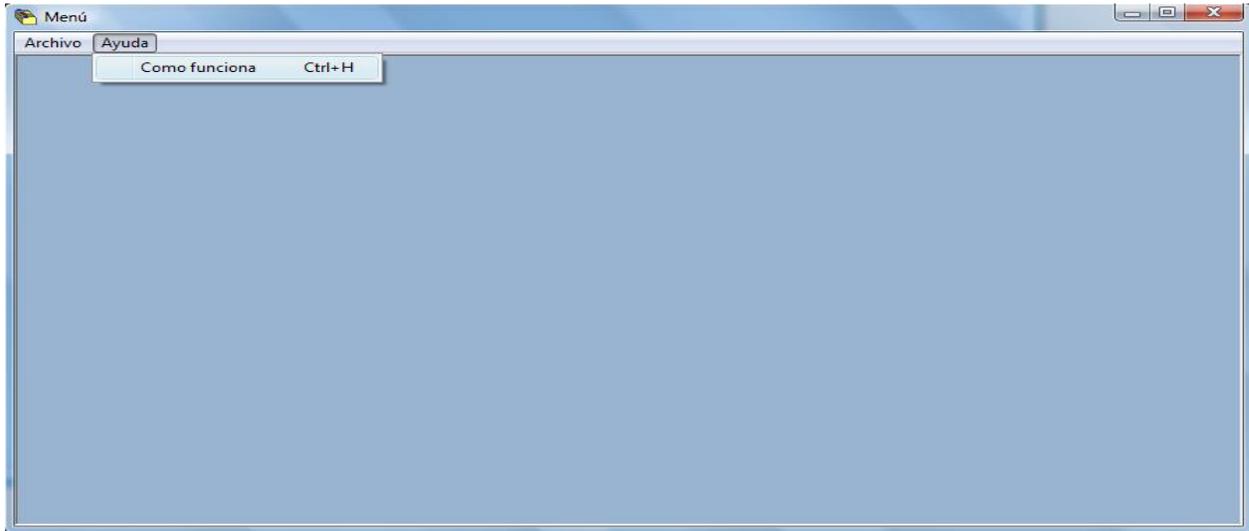


FIGURA 5.3. Ventana que muestra la barra de opciones.

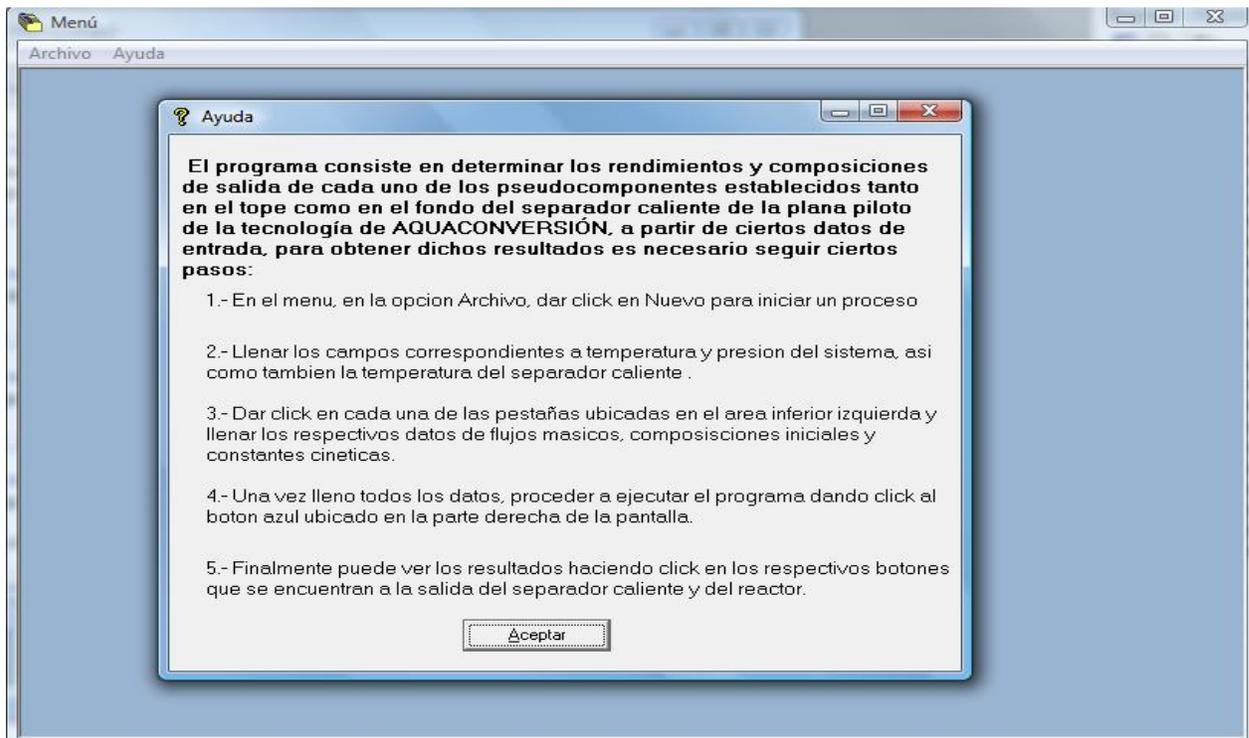


FIGURA 5.4. Ventana de ayuda del programa



La opción Archivo, permite abrir una ventana nueva o cerrar el programa, ver figura 5.5:



FIGURA 5.5. Ventana que muestra la opción de archivo

Como se puede observar en la figura 5.5, cada función tiene su opción de acceso rápido con la teclas Ctrl+(N,C) según sea el caso.

Al seleccionar la opción de nuevo, aparecerá la siguiente ventana:

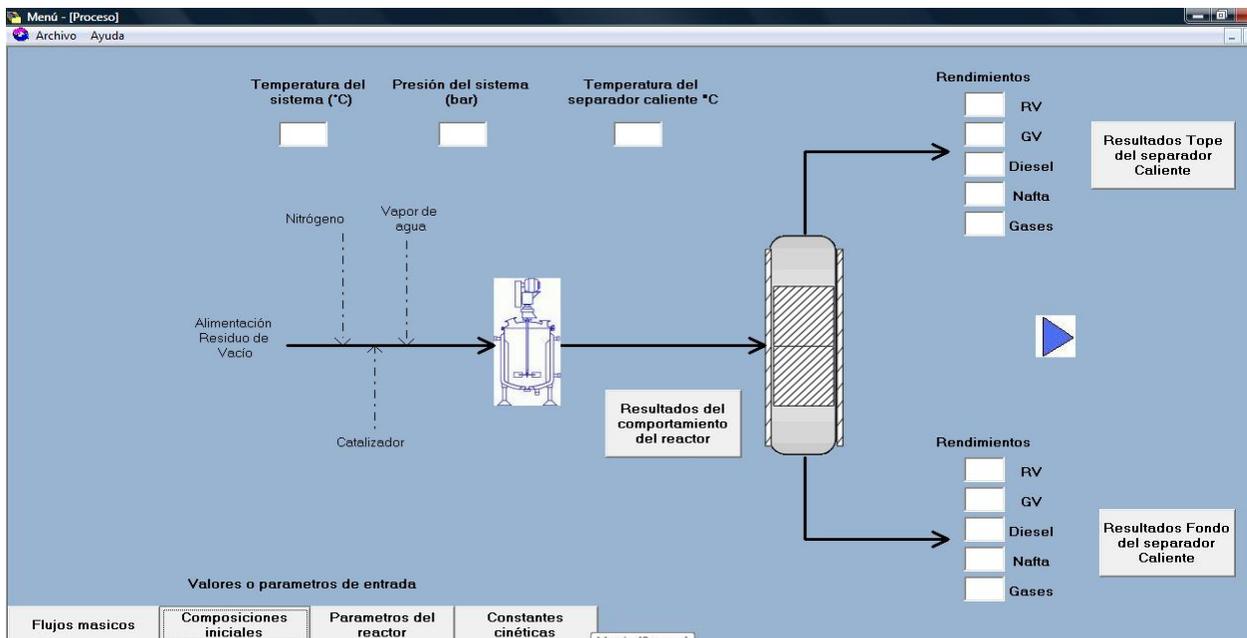


FIGURA 5.6. Ventana del proceso a ejecutar.



La figura 5.6 representa de algún modo la ventana principal del programa, ya que es a partir de esta ventana que se tiene acceso a las demás, es decir, a partir de ella se introducen los parámetros de entrada, se ejecuta y se muestran los resultados.

5.2 SUMINISTRO DE DATOS

Para suministrar los datos, la interfaz posee una sección destinada para la misma, al observar la figura 5.6, dicha sección se encuentra en la parte inferior izquierda de la ventana.

La misma esta conformada por 4 botones que representa flujos máxicos, composiciones iniciales, parámetros del reactor y constantes cinéticas.

5.2.1 Flujos máxicos

En esta opción se almacenan los datos de los flujos máxicos de entrada del proceso. Ver figura 5.7:

Residuo de vacío (g/h)	36065.0
Vapor de agua (g/h)	4040.0
Flujo de nitrógeno (SLPM)	4
Emulsión de catalizador (g/h)	2800.0

Cancelar Siguiete

FIGURA 5.7. Ventana para almacenar los flujos máxicos



Esta ventana contiene 2 botones, Cancelar y siguiente y una barra de ayuda en la parte superior. El primer botón le da al usuario la opción de cerrar la ventana y no suministra estos datos. El segundo botón permite continuar con la presentación de la interfaz siempre que los datos suministrados estén completos y sean validos.

La opción ayuda presenta una ventana informativa referente a los flujos másicos, con algunas notas que se deben tomar en cuenta. En la figura 5.8 se observara dicha ventana.

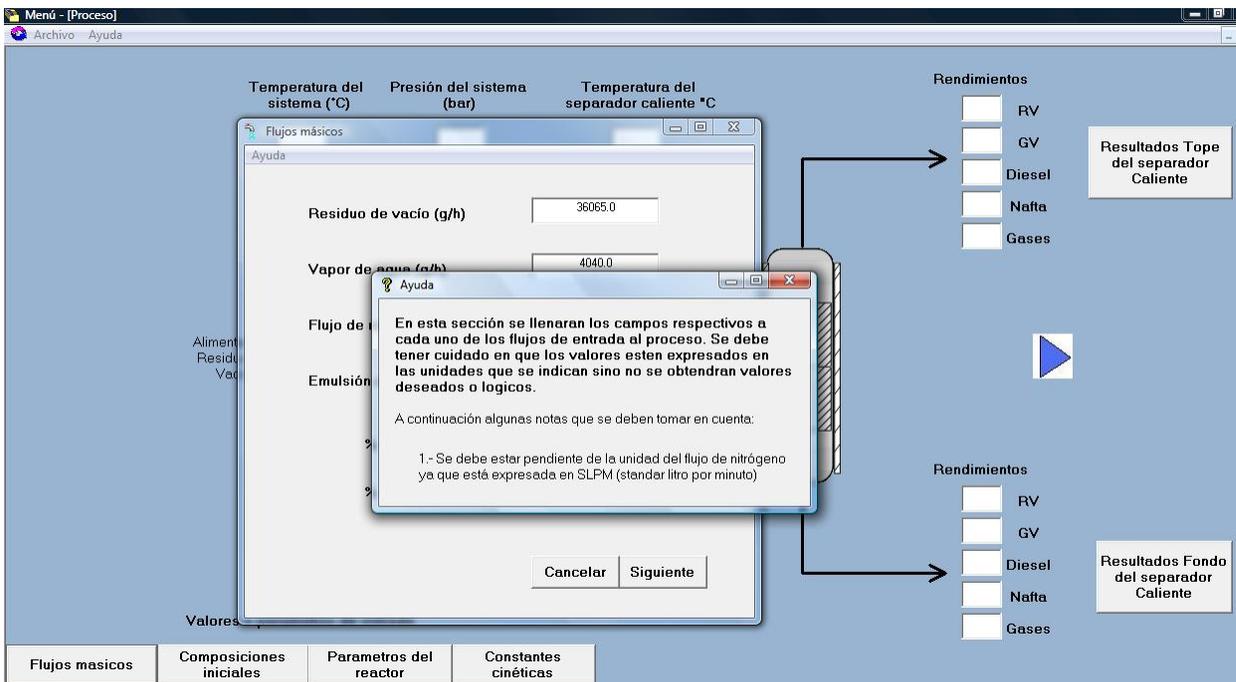


FIGURA 5.8. Ventana de ayuda para suministrar los flujos másicos

5.2.2 Composiciones iniciales

Esta opción se representa por la ventana mostrada en la figura 5.9, en ella se introducen las composiciones másicas iniciales de cada pseudocomponente. Estas composiciones son las arrojadas por la destilación simulada.

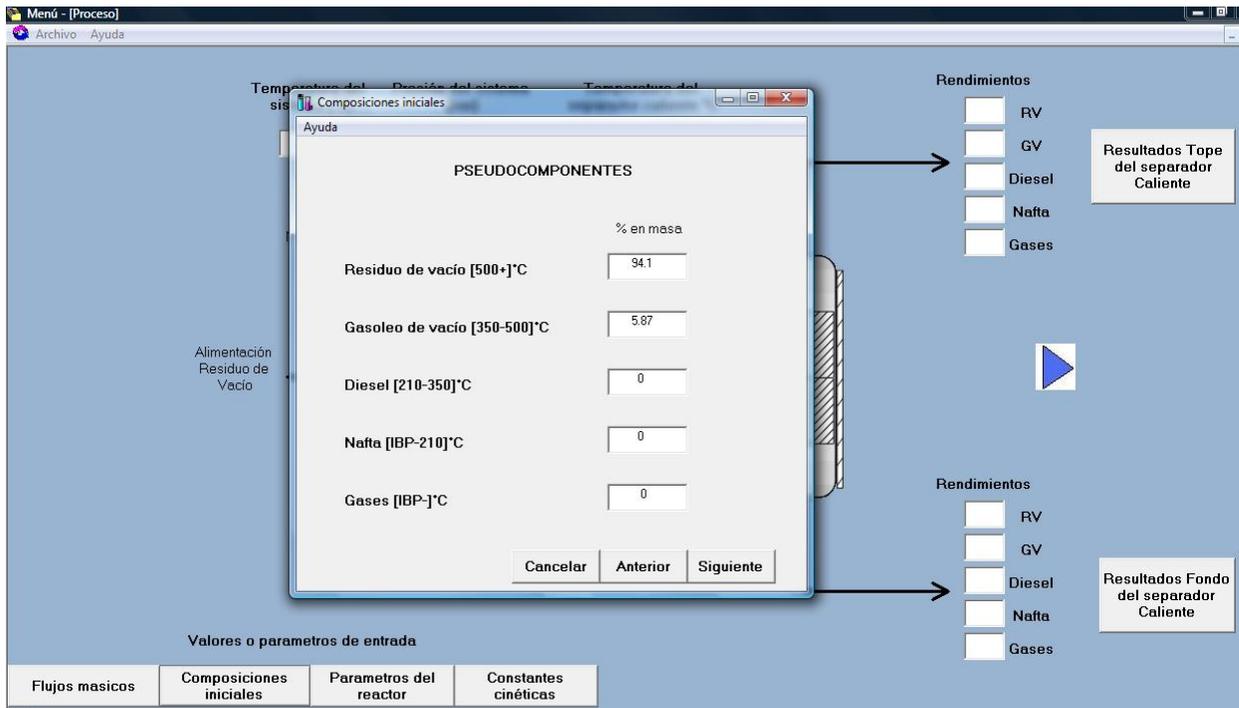


FIGURA 5.9. Ventana para introducir las composiciones iniciales.

De igual forma esta ventana contiene 3 botones, Cancelar, anterior y siguiente y una barra de ayuda en la parte superior. Cuando se presiona el primer botón da al usuario la opción de cerrar la ventana y no suministrar estos datos. El segundo botón permite regresar a la ventana anterior en caso de que se quiera modificar alguno de los datos suministrados. El tercer botón permite continuar con la presentación de la interfaz siempre que los datos suministrados estén completos y sean validos.

La opción ayuda presenta una ventana informativa referente a las composiciones másicas iniciales, con algunas notas que se deben tomar en cuenta. La figura 5.10 se observara dicha ventana.

5.2.3 Parámetros del reactor

Esta opción se representa por la ventana mostrada en la figura 5.11, en ella se introducen los parámetros de diseño que definen al reactor, es decir, el volumen y el diámetro del reactor.

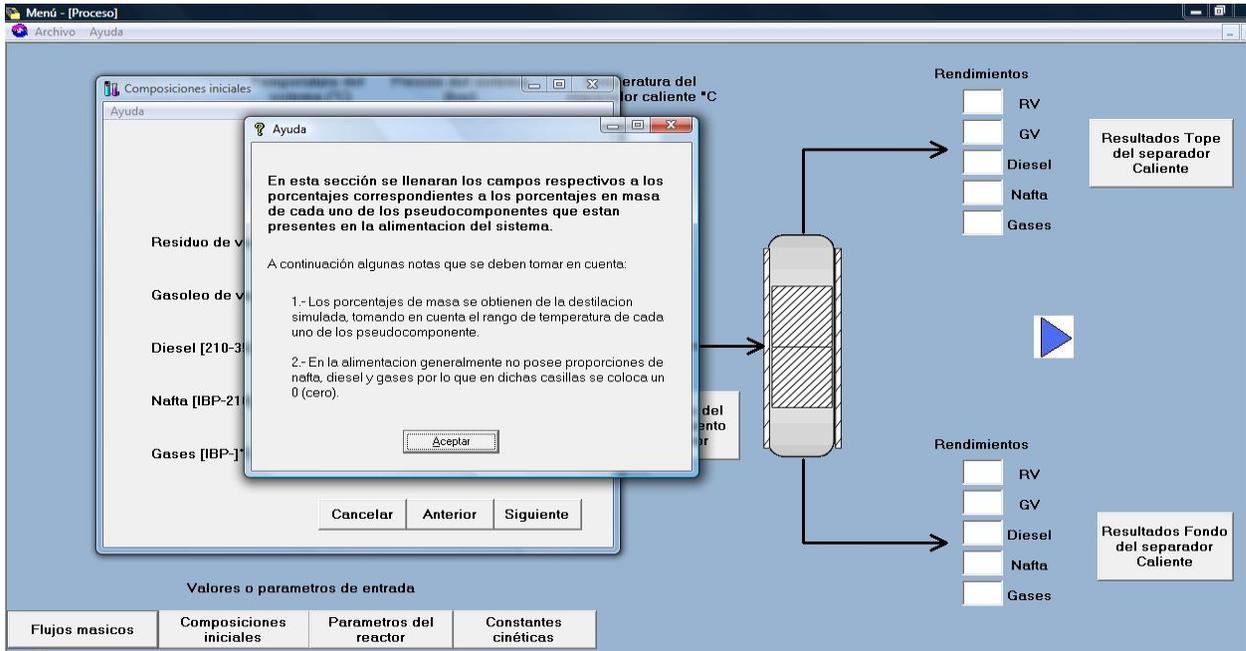


FIGURA 5.10. Ventana de ayuda para suministrar las composiciones iniciales.

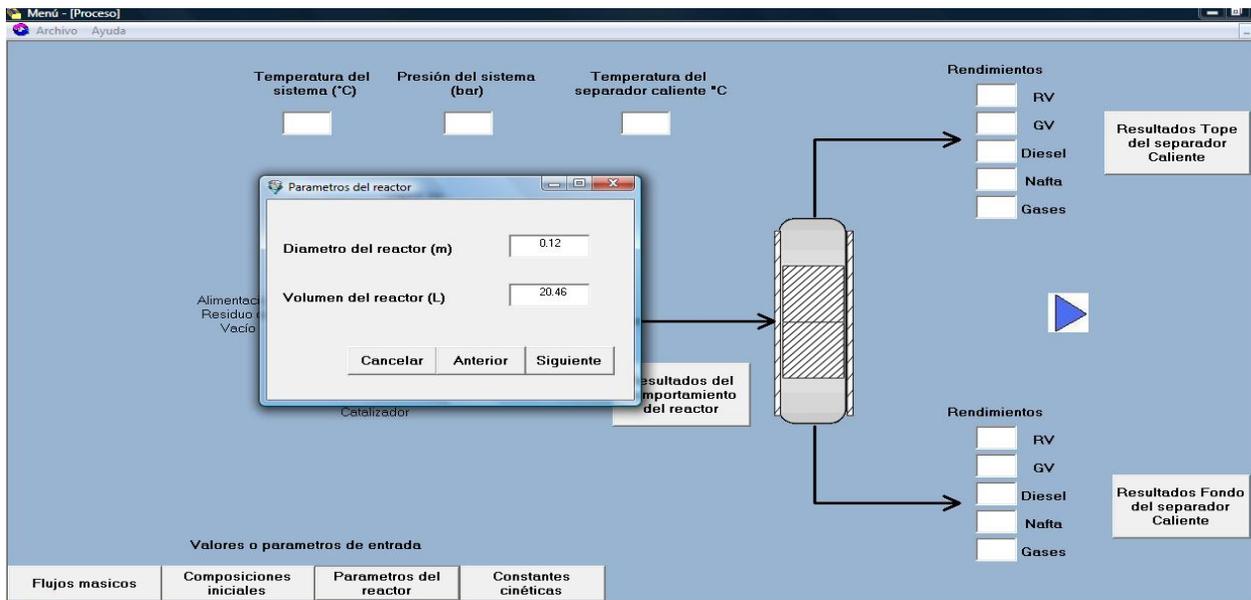


FIGURA 5.11. Ventana para introducir los parámetros del reactor

De igual forma esta ventana contiene 3 botones, Cancelar, anterior y siguiente que cumplen las mismas funciones explicadas anteriormente.



5.2.4 Constantes cinéticas

Esta opción se representa por la ventana mostrada en la figura 5.12, en ella se introducen las energías de activación y las constantes pre-exponencial para cada una de las reacciones

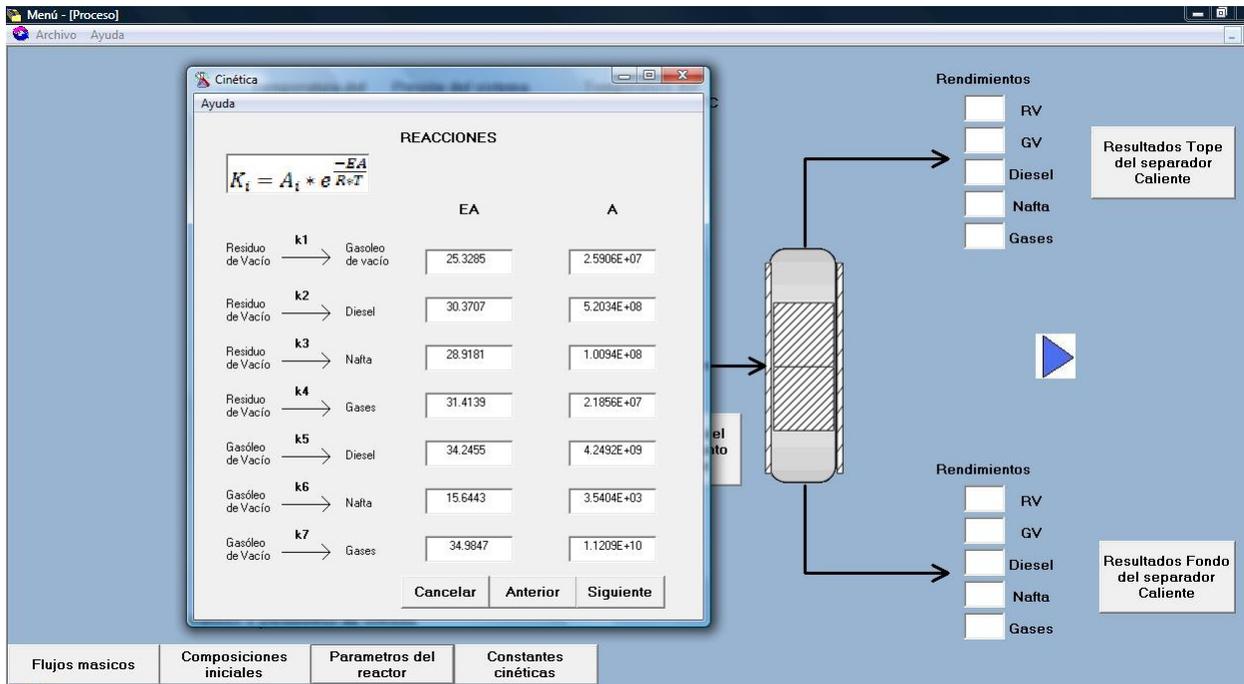


FIGURA 5.12. Ventana para introducir las constantes cinéticas.

De igual forma esta ventana contiene 3 botones, cancelar, anterior y siguiente y una barra de ayuda en la parte superior que cumple las mismas funciones descritas anteriormente.

La opción ayuda presenta una ventana informativa referente a las constantes cinéticas, con algunas notas que se deben tomar en cuenta. En la figura 5.13 se observa dicha ventana.

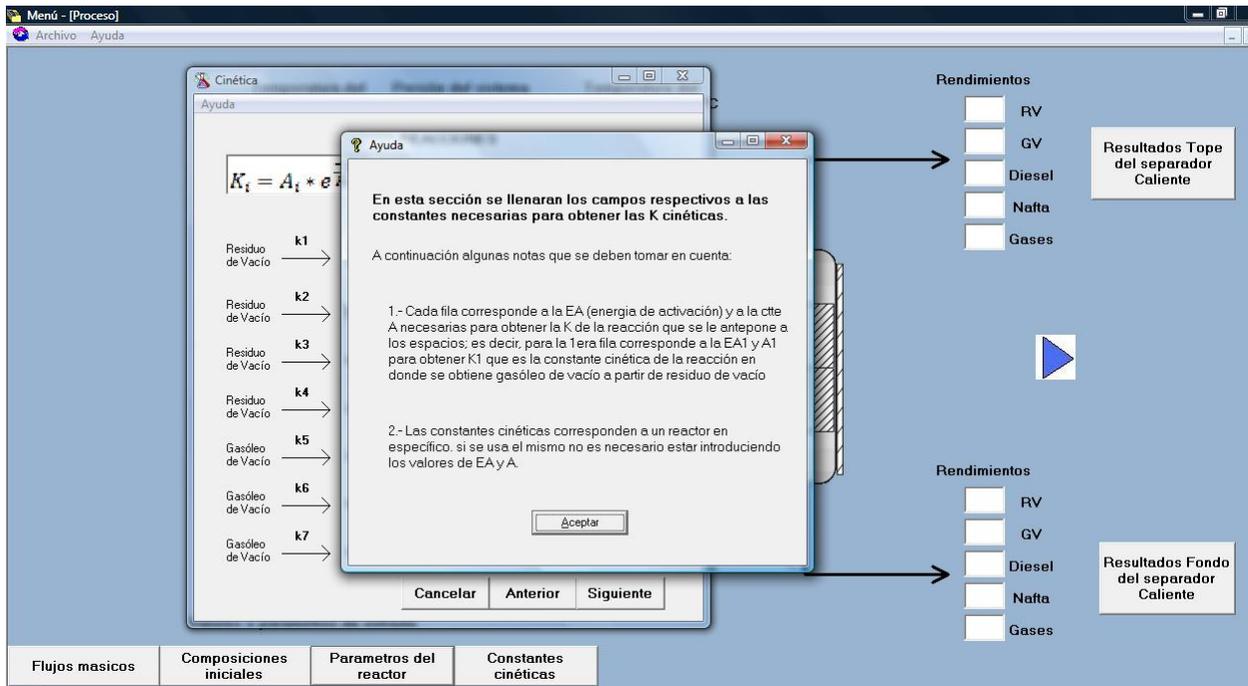


FIGURA 5.13. Ventana de ayuda para suministrar las constantes cinéticas.

5.3 EJECUCIÓN DEL PROGRAMA

Una vez suministrados todos los datos de entrada, el programa vuelve a la ventana principal (figura 5.6).

Antes de ejecutar el programa, es importante suministrar los datos correspondientes a la temperatura y presión del sistema, además de la temperatura en que opera el separador caliente.

Una vez suministrados estos datos, se procede a presionar el icono de flecha que se encuentra en el extremo derecho, el cual internamente hace el llamado de los subprogramas y crea unos archivos de resultados. Si todos los datos están suministrados y son validos la simulación es exitosa y mostrara una ventana como la figura 5.14.

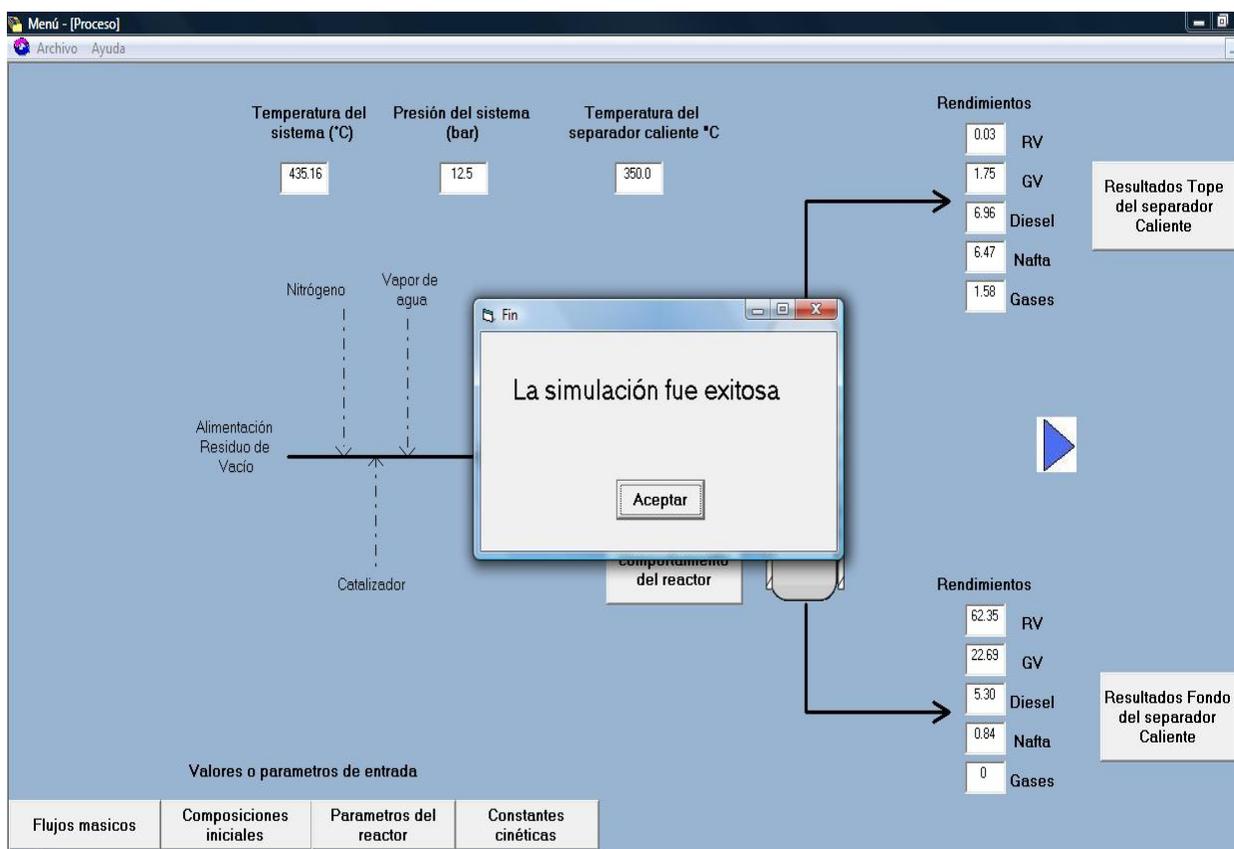


FIGURA 5.14. Ventana que muestra cuando la simulación fue exitosa.

Esta sección de la simulación, permite obtener para las corrientes de tope y fondo los rendimientos, flujos másicos y composiciones másicas de cada componente. Una vez terminada la simulación, aparecen los valores de rendimientos en el tope y fondo del separador y los demás resultados se podrán apreciar al hacer click en los botones de “resultados fondo del separador caliente” y “resultados tope del separador caliente”

5.4 PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

Al hacer click tanto en el botón del fondo del separador como el en tope aparecerá una ventana como la figura 5.15:

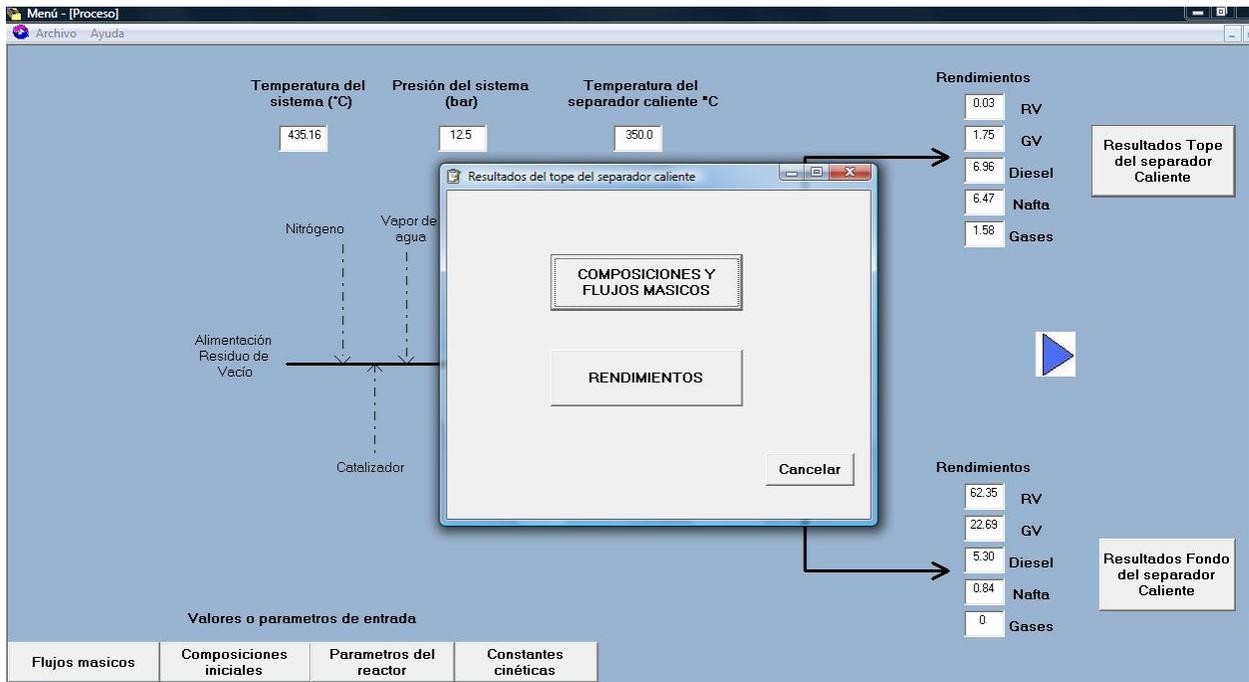


FIGURA 5.15. Ventana que muestra los resultados tanto por el tope como el fondo.

Cada botón lleva a una segunda ventana donde aparecerá los resultados correspondientes.

5.4.1 Composiciones y flujos másicos.

Esta ventana muestra las composiciones y flujos másicos de cada componente, así como también tiene la opción de volver al menú de resultados y un icono que te permite imprimir dicha ventana. Ver figura 5.16:

5.4.2 Rendimientos

Esta ventana muestra los rendimientos de cada componente, así como también tiene la opción de volver al menú de resultados y un icono que te permite imprimir dicha ventana. Ver figura 5.17:

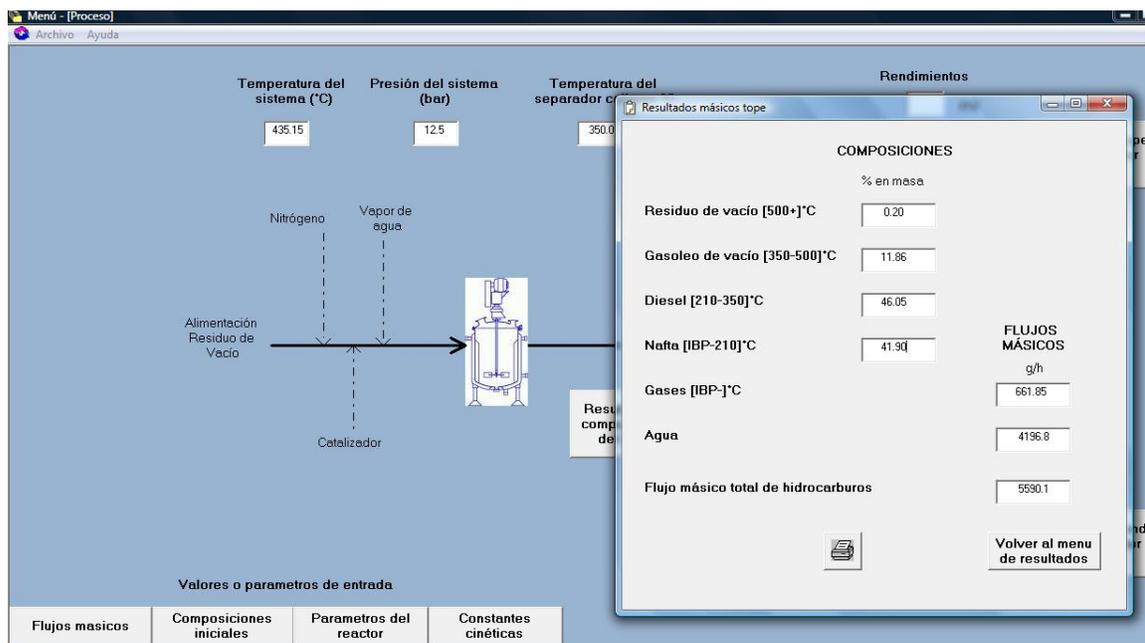


FIGURA 5.16. Ventana que muestra las composiciones y flujos máscicos de resultados.

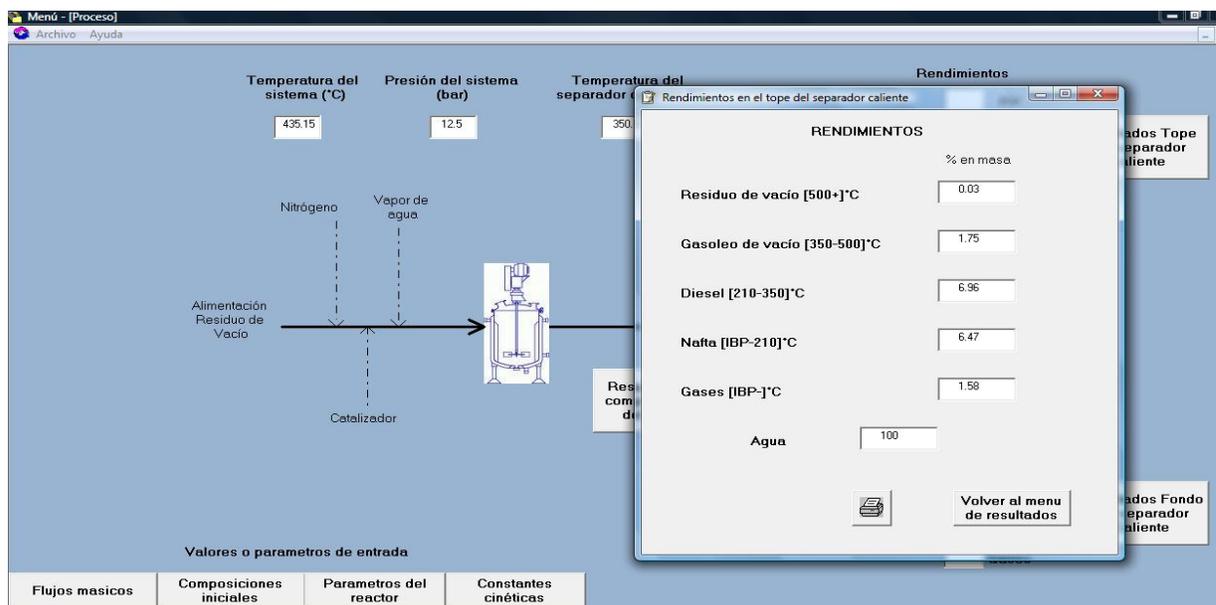


FIGURA 5.17. Ventana que muestra los rendimientos de los productos.



5.4.3 Resultados del reactor.

Este icono ubicado en la corriente a la salida del reactor, muestra el resultado de la conversión del corte 500°C+ correspondiente al residuo de vacío. El botón aceptar, regresa al usuario a la ventana principal. Ver figura 5.18



FIGURA 5.18. Ventana que muestra la conversión del corte 500°C+

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A continuación se exponen de manera puntal las conclusiones más importantes generadas a partir de los resultados obtenidos. También se presentan una serie de recomendaciones, propuestas con la finalidad de mejorar y profundizar la investigación realizada.

CONCLUSIONES

- El modelo cinético basado en reacciones de pseudoprimer orden y representado por pseudocomponentes de cortes de destilación simulada da reproduce el proceso experimental estudiado con errores de entre (0-10) %.
- La modelación matemática desarrollada permitió elaborar un código adecuado para representar el comportamiento del reactor y separador caliente de la planta de AQUACONVERSION®.
- El programa de simulación permite visualizar el comportamiento de los productos con respecto a sus rendimientos, composiciones y flujos másicos.
- Los modelos logran representar el porcentaje de conversión del corte 500°C entre 30 y 40 % en un rango de temperatura de (434-446)°C respectivamente.
- Las desviaciones observadas en los resultados de la validación del programa, se atribuyen principalmente a los modelos matemáticos utilizados y los métodos numéricos aplicados para resolverlos.
- En cuanto a la interfaz grafica presentada, permite al usuario un fácil manejo de los módulos que componente el programa para así poder determinar los rendimientos de los productos y las composiciones másicas y los flujos másicos de los mismos.

RECOMENDACIONES

- Impartir cursos de aprendizaje del programa a los trabajadores del departamento, de tal manera que se pueda entender adecuadamente el funcionamiento del mismo para usarlo en forma correcta.
- Estimular el uso de matlab en la Escuela de Ingeniería Química por ser una herramienta de uso sencillo, versátil y con gran alcance en la aplicación de métodos numéricos de gran dificultad.
- Tratar de obtener un modelo del proceso de AQUACONVERSION® en donde se pueda estimar las propiedades físicas y químicas de los productos tales como viscosidad, gravedad específica, azufre, asfaltenos, residuo de micro carbón y estabilidad del producto final.
- Ampliar los modelos cinéticos, empleando pseudocomponentes más específicos.
- Buscar expresiones que definan las constantes de velocidad en función de la acción del catalizador.
- Simular el resto de la planta a fin de contar con una herramienta de análisis, predicción y operación de la instalación en conjunto y poder determinar la mejor capacidad de operación de la misma.
- Ir consolidando el programa en cuanto a aumento de su precisión y rigurosidad de los cálculos.



BIBLIOGRAFÍA

- Arias, María (2001). Simulación de un convertidor catalítico de la planta I de ácido sulfúrico de SERVIFÉRTIL. Tesis de grado. Universidad de Carabobo. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
- Aquino, Luis (2006). Mejoramiento de residuos. Curso de refinación sección 9. PDVSA-Intevep. Los teques-Venezuela.
- Barberii, E (1998). El pozo ilustrado. FONCIED. Caracas-Venezuela. Primera edición. CD-ROM.
- Boston, J. y Britt, H. (1978). A radically different formulation and solution of the single-stage flash problem. *Computers & Chemical engineering*, Vol 2, 109-122.
- Brent, R. P. (1971). An algorithm with guaranteed convergence for finding a zero of a function. En: *The Computer Journal*. Vol. 14, No. 4.
- Builes, Santiago (2007). Simulador de reactores químicos basado en Excel. Universidad Pontificia Bolivariana. Escuela de ingenierías. Facultad de ingeniería química. Medellín. [Documento en línea]. Disponible: <http://www.monografias.com/trabajos50/simulador-reactores/simulador-reactores.shtml>. [Consulta 2007, Octubre 17].
- Camejo, Rafael (2000). Simulación del convertidor catalítico de la planta II de ácido sulfúrico de Pequiven-Morón. Tesis de grado. Universidad de Carabobo. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
- Castellan, G. (1987). *Fisicoquímica. 2da edición*. Editorial Addison Wesley Longman. México



- Castro, G. (2002). La disputa por el gas y el petróleo en el marco del ALCA. [Documento en línea]. Disponible: <http://www.visionesalternativas.com/militarizacion/articulos/alca/14.htm>. [Consulta: 2007, Septiembre 30].
- Coleman, T.F. and Y. Li, (1996). "An Interior, Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds," SIAM Journal on Optimization, Vol. 6.
- Coleman, T.F. and Y. Li, (1994) "On the Convergence of Reflective Newton Methods for Large-Scale Nonlinear Minimization Subject to Bounds," Mathematical Programming, Vol. 67, Number 2.
- Duran, Yamaru (2006). Reacciones de vapoconversion catalizada por sistemas nanoestructurados basados en metales de transición y alcalino. PDVSA-Intevep. Universidad de los Andes. Venezuela.
- Instituto francés de petróleo (2005). Process engineering applied to petroleum refining. Modele 8: Refining processes. ENSPM Formation industrie-IFP training.
- Echarri, L. (1998). Ciencias de la tierra y del medio ambiente. [Libro en línea]. Editorial teide. Disponible: <http://www.tecnun.es/Asignaturas/Ecologia/Hipertexto/07Energ/100Energ%C3%ADa.htm>. [Consulta: 2007, Octubre 2].
- Fogler, H. (2001). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Tercera edición*. Editorial Pearson. México.
- Forsythe, G. E.; Malcolm, M. A. (1976). Computer methods for mathematical computations. Prentice-Hall.



- Galiasso, Roberto; Solari, Bruno y Salazar, José (1998). Las tecnologías de PDVSA-Intevep para el procesamiento de crudos pesados y sintéticos. Visión tecnológica Vol 6 N°1 PDVSA-Intevep.
- Gallo, Josmary (2003). Desarrollo de un módulo de cálculo para la simulación dinámica de un separador flash compatible con el programa simdinuc. Tesis de grado. Universidad de Carabobo. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
- Hernández, J. (Diciembre, 2002). Cuestiones de América. [Revista en línea]. Disponible: <http://www.cuestiones.ws/revista/n12/dic02-hist-polar.htm>. [Consulta: 2007, Octubre 3].
- Higuerey, I. (2001). Estudio comparativo de la distribución de productos de las reacciones de craqueo térmico y vapocraqueo termocatalítico del residuo Tía Juana pesado. Trabajo de grado. Doctor en Ciencias, Mención Química. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Himmelblau, D. (1997). Principios básicos y cálculos en ingeniería química. Editorial Prentice Hall iberoamericana, S.A. Sexta edición. México.
- Kesler, Michael y Lee, Byung (1976). Improve prediction of enthalpy fractions. Hydrocarbon processing. Universidad de princeton.
- Kulikov, Viatcheslav et al (2005). Modular dynamic simulation of integrated particulate process by means of tool integration. En: Chemical Engineering Science. Vol. 60, No. 7.
- Laidler, K. (1950). *Chemical kinetics*. McGraw-Hill.
- Levine, Ira (1985). Fisicoquímica. Segunda edición. Editorial Mc Graw Hill.



- López, Iván (1996). Conversión de crudos pesados, curso “introducción a la refinación de petróleo”. CIED-Intevep, Vol II, sección 23, 25 al 29 de noviembre. Caracas-Venezuela.
- Lorenz, T; Grossmann, I. (1997). Systematic methods of chemical process desing. Editorial Prentice Hall. Impreso en Usa.
- Lubkowitz, Joaquin y Ceballo, Carmen. Curso: “destilación simulada”, COLAGRO VI. Caracas-Venezuela.
- Machin, Ivan; Zacarias, L; Rivas, G.; Sanchez, R.; Sardella, R.; Higuirey, I. (2006). Mecanismo de AQUACONVERSION®. Informe técnico, PDVSA-Intevep, INT-11129.
- Moncada, Luis (2006). Destilación. [Documento en línea]. Disponible: <http://plantasquimicas.iespana.es/Destilacion/d2.htm> [Consulta: 2008, febrero 25].
- Musgrave, C. (2002). Chemical engineering serapations course. Lectures 1,3,5. [Documento en línea]. Disponible: <http://chemeng.stanford.edu/charles/cheme120/lectures/lectures.htm>. [Consulta: 2008, enero 2].
- Oropeza, Freddy (2004). Obtención de Flekes a partir del petróleo de fondo del separador caliente del proceso de hidroconversión HDH plus. Informe de pasantía industrial PDAVSA-Intevep; Los teques.
- Panariti, N., Del Bianco, A., Del Piero, G., Marchionna, M. y Carniti, P. (2000). Petroleum residue upgrading with dispersed Catalysts. Part 2. Effect of operating conditions. *Applied catalysis A: General*. 204. 215-222.



- Pereira, P., Marzin, R., McGrath, M. y Thompsom, G. (1998). How to extend existing heavy oil resources through AQUACONVERSION technology. *17th. World energy council congress*. Houston, U.S.A.
- Perry, Robert (2001). Manual del Ingeniero Químico. Séptima edición. Editorial McGraw Hill. Tomo II. México. Título Original: Perry's Chemical Engineers's Handbook.
- Petróleos de Venezuela, S.A. (2005). [Página Web en línea]. Disponible: <http://www.pdvsa.com/> [Consulta: 2007, Septiembre 21].
- Ramachandran, P.A. y Chaudhari, R.V. (1983). "Three-Phase Catayitic Reactors", Gordon and Breach science Pblishers, New York.
- Rodriguez, Alberto (1978). Refinería Cardon. Manual de adiestramiento de operadores de refinería "complejo viscorreductor", Maraven S.A. Tomo I.
- Ribas, G. (1994). *Vapocraqueo catalítico de moléculas sonda*. Trabajo de grado. Licenciatura en Química. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Rosales, Neisker y Sardella Ricardo (2001). Determinación de la cinética del proceso de AQUACONVERSION aplicado a las fracciones de residuo y gasóleo de vacío de diferentes crudos. Tesis de grado. Universidad de Carabobo. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
- Paiva, Miguel. (2007). Estudio fluido – dinámico del reactor tipo columna de burbujeo para la tecnología Aquaconversión®. Manuscrito no publicado, PDVSAIntevp.
- Parekh, Vipul y Mathias, Paul. (1997). Efficient flash calculations for chemical process desing, extensión of the Boston-Britt "inside-Out" flash algorithm to



extreme conditions and new flash types. Computer chemical engineering. Vol 22. N°10.

- Peng, D. y Robinson, D. (1976). A new Two-constant equation of state. Department of chemical engineering. Universidad de Alberta. Canada. Publicado por Ind. Chem. Fundam, vol 15.
- Sanchez, R.E., (2004). Estudio cinético del proceso Vapocraqueo catalítico aplicado a un residuo atmosférico de un crudo pesado venezolano. Tesis de Grado, Universidad Metropolitana.
- Shah, Y.; Kelkar, B.; Godbole, S. y Deckwer, W. (1982). "Design parameters estimations for Bubble Column Reactors". AIChE Journal, Vol. 28, No. 3. pp 353-360
- Smith, J.M. (1981). Chemical engineering Kinetic. Traducido por Antonio Eroles. Ingeniería de la cinética química. Segunda edición. Editorial Continental, S.A. Mexico.
- Solano, K. (1995). *Estudio cinético de reacciones catalíticas de hidrocarburos modelo con vapor de agua*. Trabajo de grado. Ingeniería Química. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Speight, J. (1991). *The Chemistry and technology of petroleum. Segunda edición*. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel.
- Tesser, R. y Di Serio, M. (2003). Influence of the vapor.liquid equilibria (VLE) on the kinetics in gas-liquid and gas.liquid-solid systems. Department of chemistry. University of Naples "Federico II". Italia. [Documento en línea]. Disponible: <http://www.elsevier.com/locate/cattod> [Consulta: 2007, diciembre 5].
- Trambouze, P. et al, (1988). Chemical reactors. Gulf publishing company, Texas.



- Treybal, R. (2001). Operaciones de transferencia de masa. Editorial McGraw-Hill. Segunda edición en español. Mexico.
- Twu, Chorng; Sim, Wayne y Tassone, Vince (2002). Getting a handle on advanced cubic equations of state. Destilación. [Documento en línea]. Disponible: <http://www.cepmagazine.org> [Consulta: 2008, febrero 2].
- Twu, Chorng (1984). An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum an coal-tar liquids. Elsevier Science publishers. Amsterdam.
- Wauquier, J.P. (2005). Titulo original: Raffinage du petrole. Traducido por Ramón Serrano Ortíz. [Libro en línea]. Editorial Díaz de Santos. Disponible:<http://books.google.com/books?id=dwkg8u2Mm1C&pg=PA117&lp g=PA117&dq=factor+acentrico+de+una+mezcla&source=web&ots=eypxKkw 2&sig=ChDlmo4ry4BZGdOniXohJqgodAE#PPA69>. [Consulta: 2008, Enero 28].
- Zacarias, Luis (1996). Análisis de los parámetros del proceso viscorreducción aplicado a residuos de vacío. Documento interno PDVSA-Intevep, departamento de crudos pesados.



APÉNDICE A. TABLAS DE DATOS EXPERIMENTALES

TABLA A.1

DATOS EXPERIMENTALES ARROJADOS POR LA PLANTA C DE LA TECNOLOGÍA AQUACONVERSION®

Número de balance	Temperatura (T±0,1)°C	Flujo másico de hidrocarburo (mRV±1) g/h	flujo másico de agua (mH2O±0,1) g/h	Flujo másico de aditivo (CAT±0,01) g/h	Flujo másico de producto fondo (FSC±1) g/h	Flujo másico de producto de tope (TSC±0,1) g/h	Flujo másico de gases (mGA±0,01) g/h
1	438,0	36065	4040,0	2800,00	31504	6683,3	895,83
2	435,2	37836	4032,0	3014,05	34480	4765,0	1888,94
3	437,7	34547	4016,0	2859,00	32988	4404,4	1849,75
4	439,9	36300	4002,0	2977,00	33730	5609,2	823,42
5	441,9	35009	4002,1	3005,98	32259	5409,1	880,46
6	441,4	35009	4002,1	2904,16	32259	5409,1	893,48
7	441,8	34884	5803,2	2830,00	31111	6770,0	858,67
8	441,8	35876	5803,2	2812,88	32080	6610,0	844,31
9	444,0	35792	4133,9	2832,17	31253	7171,8	881,99
10	444,2	36059	4200,0	2900,00	30983	8117,0	863,62
11	446,0	36384	4108,0	2926,06	32583	6411,4	911,47
12	446,1	35634	4076,2	3121,39	33153	5205,2	924,07
13	445,7	35200	4069,5	2742,00	32072	5610,6	932,37
14	445,4	35296	4080,0	2742,00	31411	6406,4	980,82

Flujo de nitrógeno (mN)= (4 ± 1) slpm

Presion de operación (P)= (12,5 ± 0,1) bar

Volumen del reactor (vt) = (20,50 ± 0,01)L

Diámetro del reactor (dr)= (0,12 ± 0,01) m



TABLA A.2
COMPOSICIONES EXPERIMENTALES DE CADA PSEUDOCOMPONENTE EN EL FONDO DEL SEPARADOR

Prueba	Destilación simulada del fondo del separador caliente (x±0,01)%p/p			
	500 °C +	350-500 °C	210-350 °C	IBP-210 °C
1	63,72	28,20	8,09	0,00
2	63,66	28,55	7,78	0,00
3	68,56	25,47	5,97	0,00
4	66,59	26,08	7,33	0,00
5	67,15	26,07	6,78	0,00
6	63,02	28,29	8,69	0,00
7	66,58	26,07	7,34	0,00
8	65,43	27,84	6,73	0,00
9	63,87	28,09	8,04	0,00
10	64,56	27,60	7,84	0,00
11	65,57	27,30	7,14	0,00
12	67,56	26,64	5,80	0,00
13	62,45	29,21	8,34	0,00
14	64,71	26,51	8,78	0,00



TABLA A.3
COMPOSICIONES EXPERIMENTALES DE CADA PSEUDOCOMPONENTE EN EL TOPE DEL SEPARADOR

Prueba	Destilación simulada del tope del separador caliente (x±0,01)%p/p			
	500 °C +	350-500 °C	210-350 °C	IBP-210 °C
1	0,00	12,74	45,16	42,10
2	0,00	10,88	45,12	44,00
3	0,00	9,63	39,96	50,41
4	0,00	9,76	42,34	47,90
5	0,00	10,28	43,38	46,34
6	0,00	9,54	42,57	47,90
7	0,00	8,28	41,97	49,75
8	0,00	11,98	44,22	43,80
9	0,00	10,71	43,42	45,87
10	0,00	9,86	43,58	46,56
11	0,00	10,64	43,39	45,97
12	0,00	9,57	42,07	48,36
13	0,00	9,87	42,17	47,97
14	0,00	10,32	43,22	46,46

TABLA A.4
CARACTERÍSTICAS DEL CRUDO ALIMENTADO

Propiedades	Crudo
Gravedad API (adim)	3,4
Viscosidad Cinemática a 135 °C (cSt)	2481
Carbón Conradson: (Cc +/- 0,8) % p/p	22,5
Contenido de Carbono (%p/p)	84,27
Contenido de Hidrógeno (%p/p)	9,83
Contenido de azufre (Az +/- 0,24) % p/p	4,31
Contenido de Nitrógeno (N+/-1604) ppm	8530
Punto Fluidez (°C)	90
Punto de Inflamación: (°C)	290
Saturados (% p/p)	7
Aromáticos (% p/p)	51
Resinas (% p/p)	28
Asfaltenos (% p/p)	14
IBP – 210 °C (% p/p)	0
210 – 350 °C (% p/p)	0
350 – 500 °C (% p/p)	5,9
500+ °C (% p/p)	94,1



APÉNDICE B

Análisis químico



APÉNDICE B. ANÁLISIS QUÍMICO

Archivo: D:\HPCHEM\EQ C\280907\SIG10009.D\SIG10009_FID1_A.CDF
 Muestra: P720 FSC 04/10\$A
 Parámetro: HT-20

10/4/07 10:11:29 AM
 Operador: CARLOS R-B. ERIC L. F. DIAZ

Tabla Puntos Ebullición (%Off)
 ASTM D7169
 Canal de Carbono(0)

<u>%Off</u>	<u>PE(C)</u>	<u>%Off</u>	<u>PE(C)</u>	<u>%Off</u>	<u>PE(C)</u>
IBP	448.0	23.00	578.1	46.00	657.3
1.00	459.7	24.00	582.5	47.00	660.3
2.00	473.2	25.00	586.9	48.00	663.5
3.00	482.1	26.00	591.2	49.00	666.7
4.00	489.4	27.00	595.3	50.00	669.8
5.00	495.6	28.00	599.4	51.00	672.7
6.00	500.6	29.00	603.5	52.00	675.6
7.00	505.2	30.00	607.7	53.00	679.0
8.00	509.7	31.00	611.5	54.00	682.3
9.00	514.3	32.00	615.4	55.00	685.3
10.00	518.9	33.00	619.1	56.00	688.4
11.00	523.5	34.00	622.8	57.00	691.4
12.00	528.1	35.00	626.3	58.00	694.0
13.00	532.6	36.00	629.6	59.00	697.0
14.00	537.1	37.00	632.7	60.00	700.2
15.00	541.7	38.00	635.7	61.00	702.8
16.00	546.3	39.00	638.7	62.00	705.5
17.00	551.1	40.00	641.6	63.00	708.3
18.00	556.0	41.00	644.6		
19.00	560.6	42.00	647.4		
20.00	565.1	43.00	650.0		
21.00	569.5	44.00	652.5		
22.00	573.7	45.00	654.9		

Recuperado: 63.88 @711.2C
 Area de Análisis: 1.91169e+06
 FR Detector: 1.00000e+00
 Fecha CTR: 10/ 2/2007
 Factor de Respuesta: 5.30172e-09
 Ficha CTR: D:\HPCHEM\EQ C\280907\SIG10004.D\SIG10004_FID1_A.CDF
 Ficha CFR: D:\HPCHEM\EQ C\280907\SIG10006.D\SIG10006_FID1_A.CDF
 Ficha Blanco: D:\HPCHEM\EQ C\280907\SIG10005.D\SIG10005_FID1_A.CDF

Tiempo Inicial: 10.847 min.
 Señal Inicial: 0.000 pA
 Peso Muestra: 0.2026
 Fecha CFR: 10/ 3/2007

Tiempo Final: 28.634 min.
 Señal Final: 134.221 pA
 Peso Solvente: 12.5671

FIGURA B.1. Reporte de la destilación simulada de la alimentación



APÉNDICE C

Gravedad específica



APÉNDICE C. GRAVEDAD ESPECÍFICA

A continuación se muestra la tabla de los datos experimentales utilizados para determinar la correlación de la gravedad específica en función de la temperatura normal de ebullición.

TABLA C.1
GRAVEDAD ESPECÍFICA A 60 °F PARA CADA CORTE DEL CRUDO

Fractiones	°C	Crude	IBP-200	200-250	250-300	300-343	343-402	402-461	462-510	510 °C+
Yield**	%v	100	0,86	3,12	4,65	5,41	11,85	11,34	6,69	56,08
Yield**	%p	100	0,01	0,03	0,04	0,05	0,11	0,11	0,07	0,60
SG @ 60 °F		1,0136	0,8368	0,8713	0,8944	0,9212	0,9561	0,9759	0,9833	1,0623
API @ 60 °F		8,1	37,6	30,9	26,7	22,1	16,5	13,5	12,4	1,7



APÉNDICE D

Tablas bibliográficas

APÉNDICE D. TABLAS BIBLIOGRÁFICAS

TABLA D.1
PROPIEDADES CRÍTICAS Y FACTOR ACÉNTRICO DE VARIOS
COMPUESTOS

Líquidos	T_c (°K)	p_c (bar)	$v_c \cdot 10^6$ (m ³ /mol)	Z_c	w
Metano	190,60	46,00	99,00	0,29	0,01
Etano	305,40	48,80	148,00	0,28	0,10
Propano	369,80	42,50	203,00	0,28	0,15
n-Butano	425,20	38,00	255,00	0,27	0,19
Isobutano	408,10	36,50	263,00	0,28	0,18
n-Pentano	469,60	33,70	304,00	0,26	0,25
Isopentano	460,40	33,80	306,00	0,27	0,23
Neopentano	433,80	32,00	303,00	0,27	0,20
n-Hexano	507,40	29,70	370,00	0,26	0,30
n-Heptano	540,20	27,40	432,00	0,26	0,35
n-Octano	568,80	24,80	492,00	0,26	0,39
Etileno	282,40	50,40	129,00	0,28	0,09
Propileno	365,00	46,20	181,00	0,28	0,15
1-Buteno	419,60	40,20	240,00	0,28	0,19
1-Penteno	464,70	40,50	300,00	0,31	0,24
Ácido acético	594,40	57,90	171,00	0,20	0,45
Acetona	508,10	47,00	209,00	0,23	0,30
Acetonitrilo	547,90	48,30	173,00	0,18	0,32
Acetileno	308,30	61,40	113,00	0,27	0,18
Benceno	562,10	48,90	259,00	0,27	0,21
1-3-Butadieno	425,00	43,30	221,00	0,27	0,20
Clorobenceno	632,40	45,20	308,00	0,27	0,25
Ciclohexano	553,40	40,70	308,00	0,27	0,21
Freón-12	385,00	41,20	217,00	0,28	0,18
Éter dietílico	466,70	36,40	280,00	0,26	0,28
Etanol	516,20	63,80	167,00	0,25	0,64
Oxido de etileno	469,00	71,90	140,00	0,26	0,20
Metanol	512,60	81,00	118,00	0,22	0,56
Cloruro de metilo	416,30	66,80	139,00	0,27	0,16
Tolueno	591,70	41,10	316,00	0,26	0,26
Freón-11	471,20	44,10	248,00	0,28	0,19
Freón-113	487,20	34,10	304,00	0,26	0,25
Argón	150,80	48,70	74,90	0,29	0,00
Bromo	584,00	103,00	127,00	0,27	0,13
Cloro	417,00	77,00	124,00	0,28	0,07
Helio 4	5,20	2,27	57,30	0,30	-0,39
Hidrógeno	33,20	13,00	65,00	0,30	-0,22
Criptón	209,40	55,00	91,20	0,29	0,00
Neón	44,40	27,60	41,70	0,31	0,00
Nitrógeno	126,20	33,90	89,50	0,29	0,04
Oxígeno	154,60	50,50	73,40	0,29	0,02
Xenón	289,70	58,40	118,00	0,29	0,00
Amoniaco	405,60	112,80	72,50	0,24	0,25
Dióxido de carbono	304,20	73,80	94,00	0,27	0,22
Disulfuro de carbono	552,00	79,00	170,00	0,29	0,11
Monóxido de carbono	132,90	35,00	93,10	0,29	0,05
Tetracloruro de carbono	556,40	45,60	276,00	0,27	0,19
Ácido clorhídrico	324,60	83,00	81,00	0,25	0,12
Ácido cianhídrico	456,80	53,90	139,00	0,20	0,41
Ácido sulfhídrico	373,20	89,40	98,50	0,28	0,10
Oxido nítrico (NO)	180,00	65,00	58,00	0,25	0,61
Oxido nitroso (N2O)	309,60	72,40	97,40	0,27	0,16
Dióxido de azufre	430,80	78,80	122,00	0,27	0,25
Trióxido de azufre	491,00	82,00	130,00	0,26	0,41
Agua	647,30	220,50	56,00	0,23	0,34

Fuente: Perry, 2001

TABLA D.2
PESOS MOLECULARES DE LOS GASES DE REACCIÓN

Compuesto	Símbolo	Peso molecular (g/gmol)
Metano	CH ₄	16,04
Etano	C ₂ H ₆	30,07
Etileno	C ₂ H ₄	28,05
Propano	C ₃ H ₈	44,09
Propileno	C ₃ H ₆	42,08
i-Butano	C ₄ H ₁₀	58,12
n-Butano	C ₄ H ₁₀	58,12
1-Buteno	C ₄ H ₈	56,10
i-Buteno	C ₄ H ₈	56,10
i-Pentano	C ₅ H ₁₂	72,15
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	72,15
Butadieno	C ₄ H ₆	54,09
1-Penteno	C ₅ H ₁₀	70,13
2c-Penteno	C ₅ H ₁₀	70,13
Hexano	C ₆ H ₁₄	86,17
Dióxido de carbono	CO ₂	44,01
Monóxido de carbono	CO	28,01
Sulfuro hidrógeno	H ₂ S	34,08
Hidrógeno	H ₂	2,016
Nitrógeno	N ₂	28,02

Fuente: Perry, 2001



APÉNDICE E

Linealización de la expresión de Arrhenius



APÉNDICE E. LINEALIZACIÓN DE LA EXPRESIÓN DE ARRHENIUS

A continuación se muestran la linealización de la expresión de Arrhenius obtenidas en la determinación del modelo matemático que representa la cinética del proceso de AQUACONVERSION®

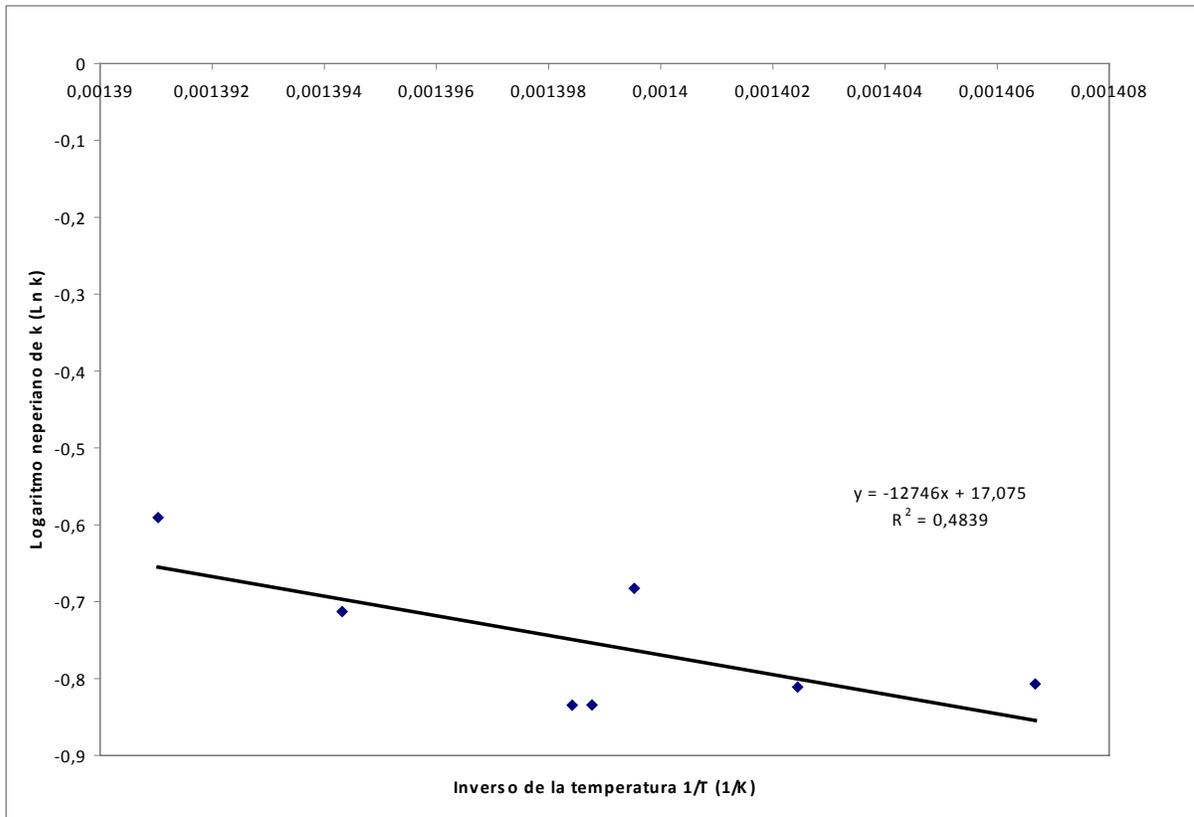


FIGURA E.1 Linealización de arrhenius para k1

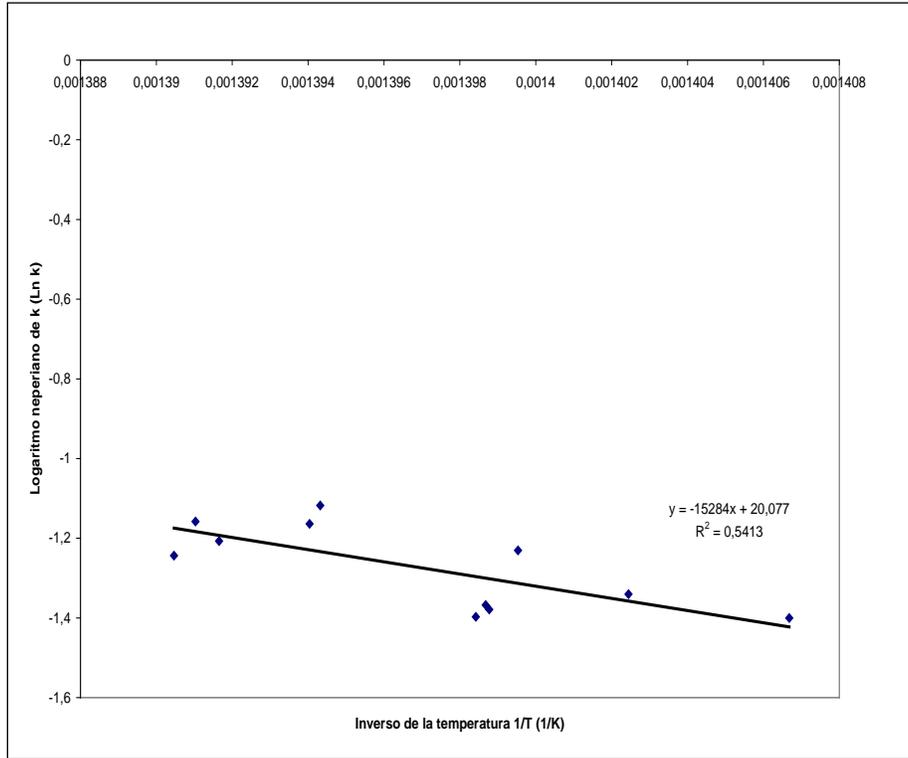


FIGURA E.2. Linealización de arrhenius para k2

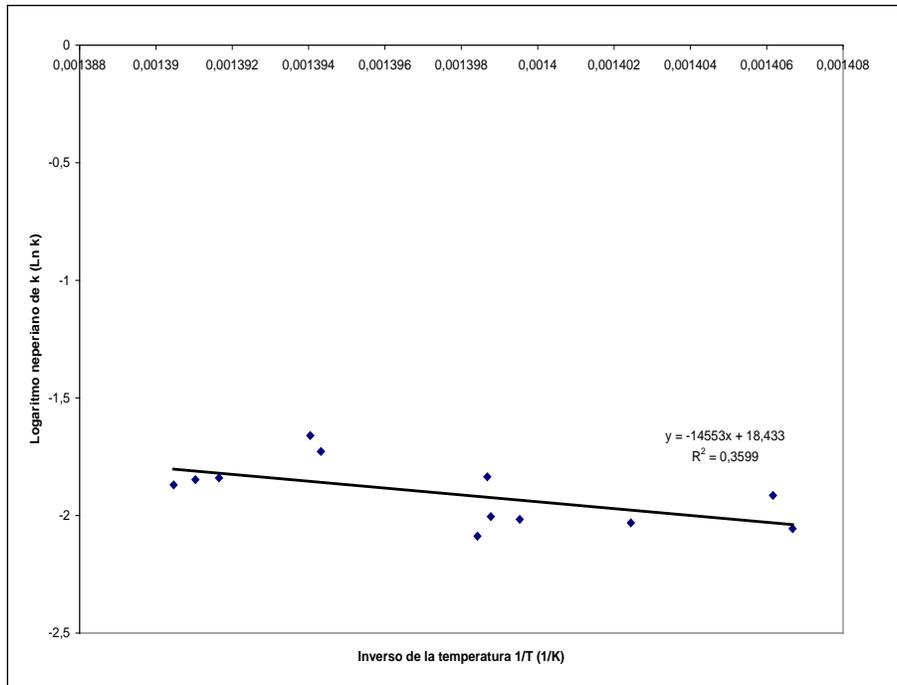


FIGURA E.3. Linealización de arrhenius para k3

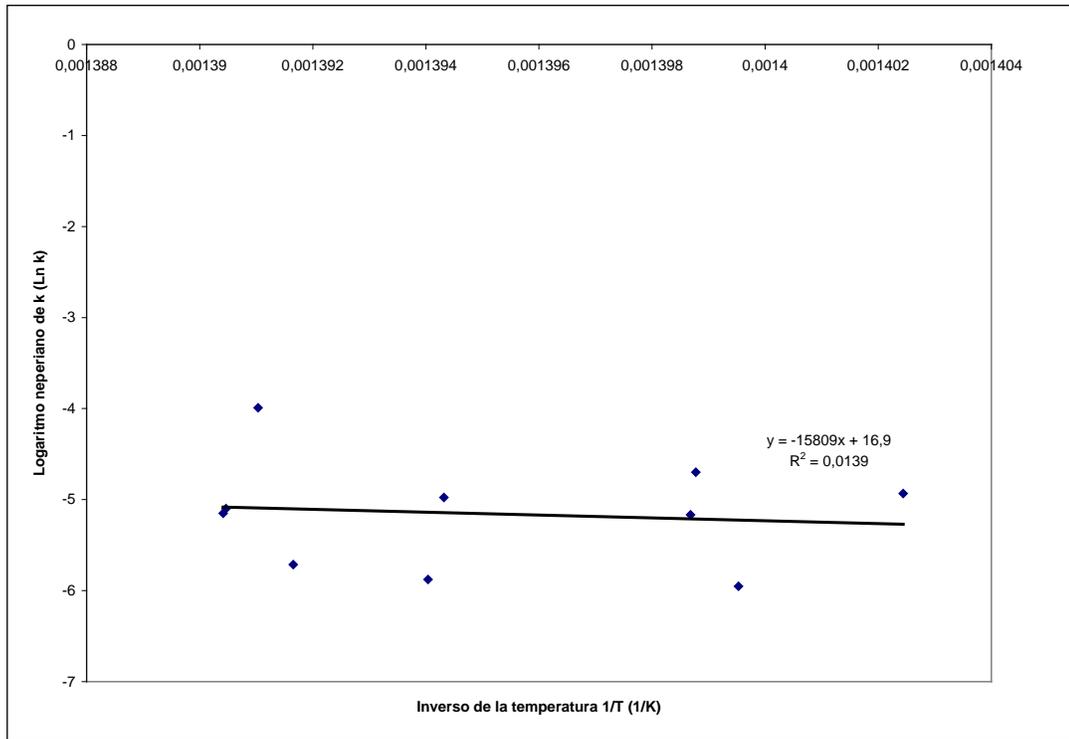


FIGURA E.4. Linealización de arrhenius para k4

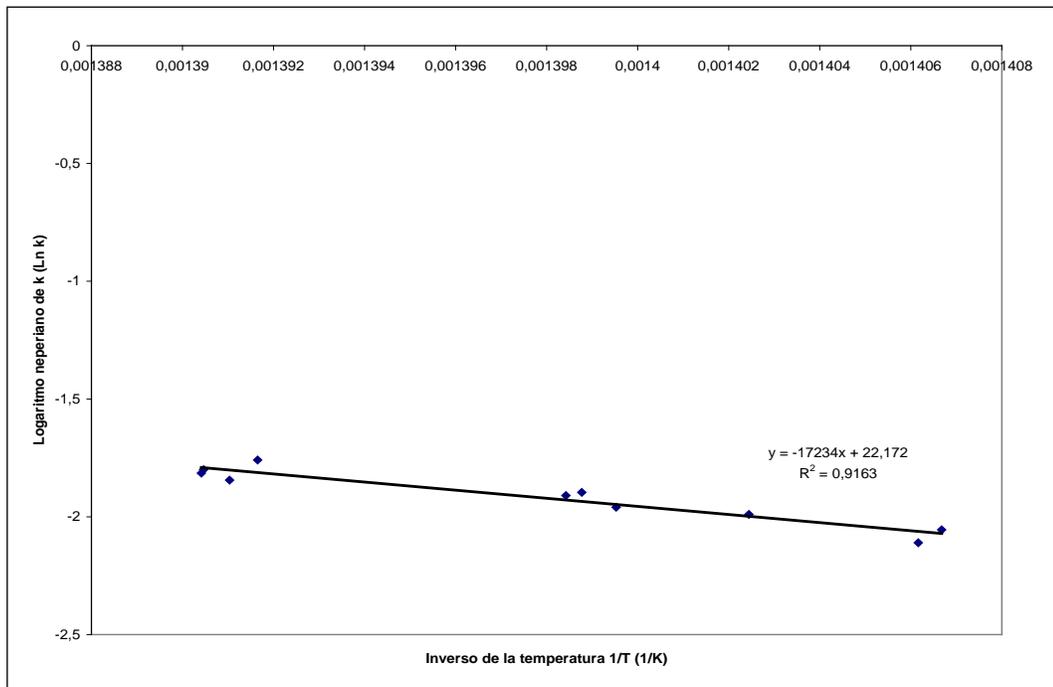


FIGURA E.5. Linealización de arrhenius para k5

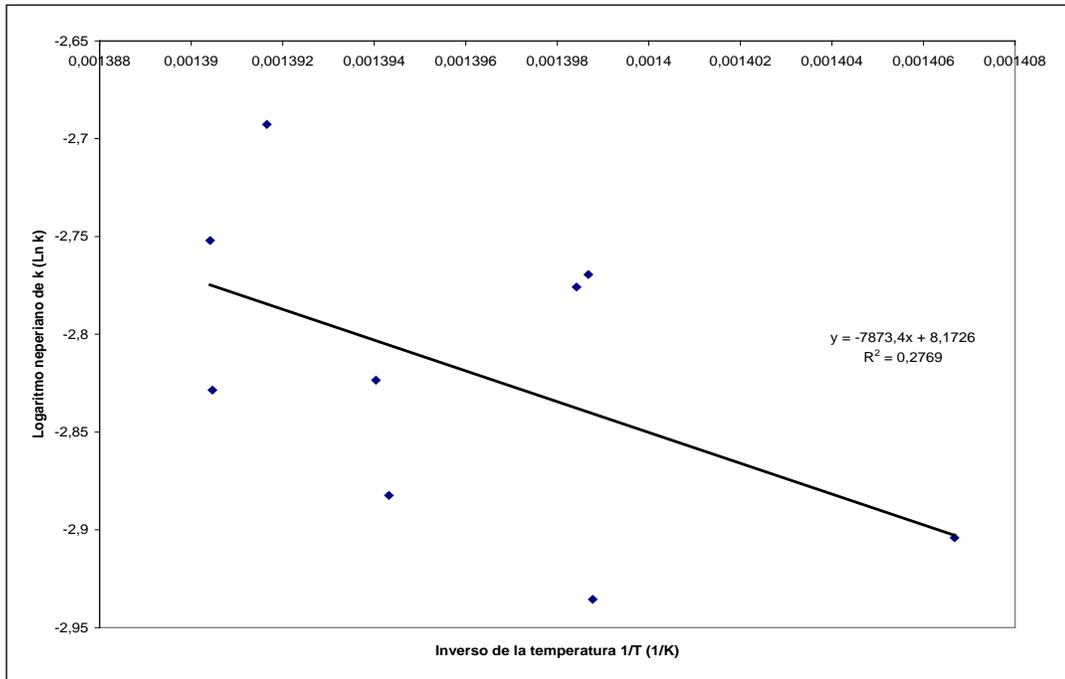


FIGURA E.6. Linealización de arrhenius para k6

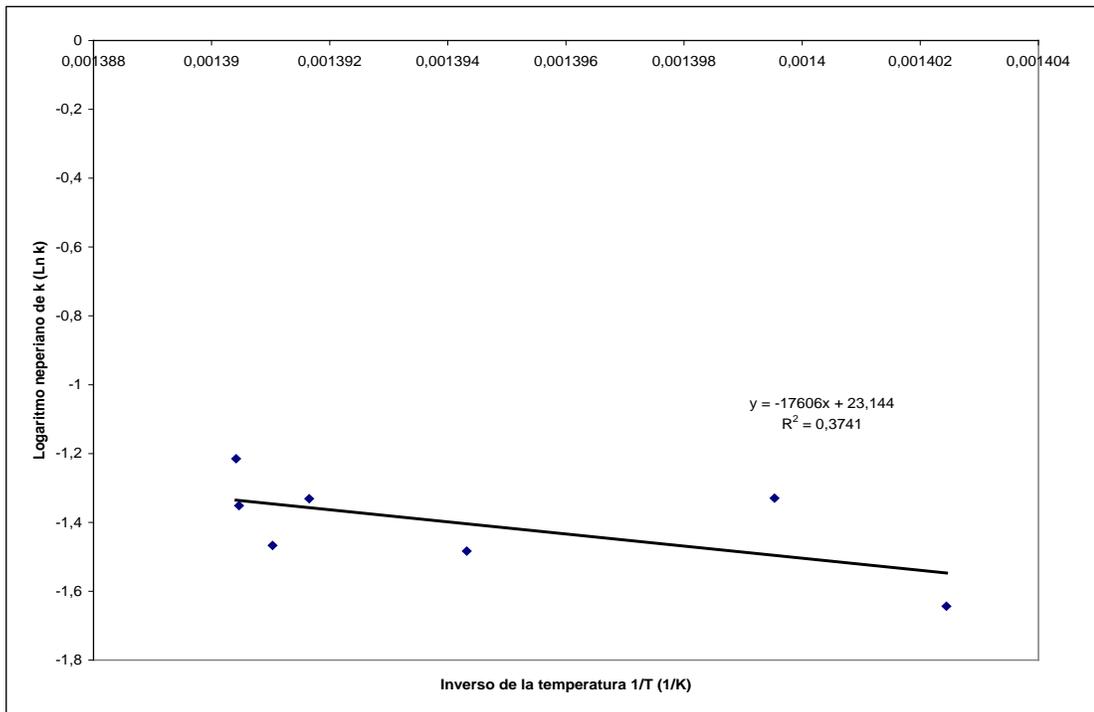


FIGURA F.7. Linealización de arrhenius para k7



APÉNDICE F

Código en matlab del programa realizado



APÉNDICE F. CÓDIGO EN MATLAB DEL PROGRAMA REALIZADO

A continuación se presenta el programa utilizado en la optimización de las constantes de velocidad y el código del programa que predice los rendimientos de los productos del proceso de AQUACONVERSION®.

Inicialmente se presenta cada uno de los subprogramas utilizados y finalmente se apreciarán los códigos de los programas principales para optimizar las k y de rendimientos. Las líneas de color verde son comentarios para el mejor entendimiento del código.

F.1 SUBPROGRAMAS

- **DatosConstantes.m**

Estos datos son suministrados por el usuario.

P; %presión
mN; %masa de nitrógeno en SLPM.
TSF; %temperatura del separador caliente
vt; %volumen del reactor
dr; %Diametro del reactor
tol; %tolerancia del flash
Ea; %vector de la energía de activación inicial para optimizar los valores
A; %vector de las Constantes pre-exponencial inicial para optimizar
x0; %vector de las composiciones másicas iniciales de cada pseudocomponente (simulada)

- **Datos.m**

Estos datos son leídos de una hoja de Excel. La variable i representa el número de balance. Cada balance es para una temperatura y se utiliza para optimizar las K . Todos los flujos son leídos en g/h.

$T = \text{aux2}(i,1) + 273.15$; %la temperatura se lee en °C y se convierte a K
 $m_{RV} = \text{aux2}(i,2)$; %flujo másico de residuo de vacío alimentada
 $m_{H_2O} = \text{aux2}(i,3)$; %flujo másico de agua alimentada
 $m_{CAT} = \text{aux2}(i,4)$; %Flujo másico de catalizador alimentado



```

masaFSC=aux2(i,5); %Flujo másico en el fondo del separador caliente
masaTSC=aux2(i,6); %Flujo másico en el fondo del separador caliente
masaGas=aux2(i,7); %Flujo másico de gas en el tope del separador
xF(4)=aux2(i,8); %Composiciones de cada componente en el fondo del separador
xF(3)=aux2(i,9);
xF(2)=aux2(i,10);
xF(1)=aux2(i,11);
xT(1)=aux2(i,12); %composiciones de cada compoente en el tope del separador
xT(2)=aux2(i,13);
xT(3)=aux2(i,14);
xT(4)=aux2(i,15);

```

- **PropCriticas.m**

Este subprograma se encarga de calcular las propiedades críticas de cada uno de los pseudocomponentes, los gases y el agua y nitrógeno.

```

function [PropMtx] = propCriticas(TbCent)
%las tb estan introducidas en °C

```

%PROP CRITICAS DE LOS PSEUDOS A EXCEPCION DEL GAS

```

SG=0.3477*(TbCent.^0.1693); %se calculo a partir de data experimental

```

```

Tb=(TbCent+273.15)*(9/5); %de °C a R

```

```

Tco=Tb./(0.533272+0.000191017.*Tb+0.0000000779681.*Tb.^2-
0.000000000284376.*Tb.^3+9.59468E+27./Tb.^13);

```

```

alpha=1-Tb./Tco;

```

```

SGo=0.843593-0.128624*alpha-3.36159*alpha.^3-13749.5*alpha.^12;

```

%temperatura critica

```

SGt=exp(5*(SGo-SG))-1;

```

```

ft=SGt.*(-0.362456./Tb.^0.5+(0.0398285-0.948125./Tb.^0.5).*SGt);

```

```

Tc=Tco.*((1+2.*ft)/(1-2.*ft)).^2;

```

```

PropMtx.Tc=Tc*(5/9);%En K°

```

%volumen critico

```

Vco=1./((1-(0.419869-0.505839.*alpha-1.56436.*alpha.^3-9481.7.*alpha.^14)).^8);

```

```

SGv=exp(4.*(SGo.^2-SG.^2))-1;

```

```

fv=SGv.*(0.466590./Tb.^0.5+(-0.182421+3.01721./Tb.^0.5).*SGv);

```

```

Vc=Vco.*((1+2.*fv)/(1-2.*fv)).^2;

```

%presion critica

```

Pco=(3.83354+1.19629.*alpha.^0.5+34.8888.*alpha+36.1952.*alpha.^2+104.193.*alpha.^4).^2;

```

```

SGp=exp(0.5.*(SGo-SG))-1;

```



```
fp=SGp.*((2.53262-46.1955./Tb.^0.5-0.00127885.*Tb)+(-
11.4277+252.140./Tb.^0.5+0.0023055.*Tb).*SGp);
Pc= Pco.*(Tc./Tco).*(Vco./Vc).*((1+2.*fp)/(1-2.*fp)).^2;
PropMtx.Pc=Pc*0.0689478; %En bar
```

%peso molecular a partir de una correlacion del IFP

```
PropMtx.PM=0.00005805*((TbCent+273.15).^2.3776./SG.^0.9371);
```

%Factor acentrico por lee kesler

```
tr=Tb./Tc;
PropMtx.w=(log(1./PropMtx.Pc)-5.92714+6.09648./tr+1.28862.*log(tr)-
0.169347*tr.^6)./(15.2518-15.6875./tr-13.4721.*log(tr)+0.43577.*tr.^6)
```

%PROP CRITICAS DEL PSEUDO DEL GAS se determino experimentalmente

```
PropMtx.Tc(5)=92.904985;
PropMtx.Pc(5)=22.299995;
PropMtx.PM(5)=8.8152;
PropMtx.w(5)=-0.143513;
```

%PROP CRITICAS DEL AGUA Y DEL NITROGENO de la teoria

```
PropMtx.Tc(6)=647.25;
PropMtx.Pc(6)=221.2;
PropMtx.PM(6)=18.02;
PropMtx.w(6)=0.344;
PropMtx.Tc(7)=126.15;
PropMtx.Pc(7)=33.94;
PropMtx.PM(7)=28;
PropMtx.w(7)=0.04
```

- **ComplnicFlash.m**

Tiene como función convertir las composiciones másicas y los flujos másicos en composiciones molares y flujos molares necesarios para obtener las condiciones iniciales del Flash que cumplan con las unidades de los balances.

```
function [z,flujoMoles] = complnicFlash(mN,mH2O,mRV,x0,mCAT,P,T,PropMtx)
%la presion es en bar y la temperatura en K
%Los flujos másicos en g/h
```

```
mp=(mRV*x0); %cantidad de masa de cada pseudocomponente
for i=1:5
    mpseuMoles(i)=mp(i)/PropMtx.PM(i); %moles de cada pseudocomponente
end
```



```
molesRV=sum(mpseuMoles); %moles totales de alimentacion de residuo
molesN=(mN*60*(P*0.986923169*28/(0.082*T)))/PropMtx.PM(7);
```

```
mt=molesN+(mH2O/PropMtx.PM(6))+molesRV; %moles totales de la corriente
flujoMoles=mt; %(moles/tiempo)
```

```
for i=1:5
    if i==2
        z(i)=(mpseuMoles(i)+mHVGO)/mt;
    else
        z(i)=mpseuMoles(i)/mt;
    end
end
z(6)=((mH2O/PropMtx.PM(6))+mH2Oc)/mt;
z(7)=molesN/mt;
```

- **flashPT.m**

Su función es ejecutar todos los modelos matemáticos que involucran un separador flash. En el a su vez se hacen llamados de otros subprogramas.

```
function [K,X,Y,fv,vL,vV,fmL,fmV]=flashPT(P,T,Zi,flujoMolar,PropMtx,tol,Ko)
options=optimset;
err=tol+1; iter=0;
```

```
while err>tol
    iter=iter+1;
    fv=fzero(@tita,0.8,options,Zi,Ko)
    if fv>1
        fv=1;
    else
        if fv<0
            fv=1;
        end
    end
end

X=Zi./(1-fv+fv*Ko);
Y=Ko.*X;
X=X';
Y=Y';
[K,vL,vV]=PRTwu(P,T,X,Y,PropMtx);
K=K';
if iter==1
    Ko=K;
else
```



```

error=abs((Ko-K)./K);
err=sum(error);
Ko=K;
end
end
fmV=fv*flujoMolar; %(moles/tiempo)
fmL=flujoMolar-fmV; %(moles/tiempo)

```

- **Tita.m**

Representa la ecuación 3.26 y se utiliza par ser llamada por la función fzero encargada de buscar la raíz de la ecuación que equivale al valor de beta.

```

function F=tita(fv,Zi,K)
F=Zi.*(1-K)./(1-fv+fv.*K);
F=sum(F);

```

- **PRTwu.m**

En este subprograma se calcula a partir de la correlación de TST, las densidades molares, fugacidades, factor de compresibilidad y las k de equilibrio.

```

function [K,vL,vV]=PRTwu(P,T,X,Y,PropMtx)

```

%P en bar T en K

```

R=0.08205746;
ac=(0.457235528921/0.986923169.*R.^2.*PropMtx.Tc.^2./PropMtx.Pc);
bi=(0.0777960739039/0.986923169.*R.*PropMtx.Tc./PropMtx.Pc);
alfa=PRTwu_coef(T,PropMtx); %calc alfa with Twu coefficients
ai=ac.*alfa;

```

```

u=-0.5;
w=3;

```

%=====TST-Twu=====

%=====Densidades molares de las fases (L/mol) =====

%=====Vapor=====

```

[av,bv]=mix_rules(Y,ai,bi);
Av=av*P*0.986923169/R^2/T^2; %la constante es para llevar la presion de bares a atmosferas
Bv=bv*P/R/T;
pa=P*0.986923169; %la presion de bares a atmosferas
raices=roots([pa (pa*w*bv+pa*u*bv-pa*bv-R*T) (pa*bv^2*(u*w-w-u)-R*T*w*bv-R*T*u*bv+av) (-pa*u*w*bv^3-R*T*u*w*bv^2-av*bv)]);
aux=[];

```



```

for i=1:3
    if isreal(raices(i))
        aux=[aux raices(i)];
    end
end
vV=max(aux); %Var results: vV, Av, Bv

%=====Liquid=====
[aliq,bliq]=mix_rules(X,ai,bi);
Aliq=aliq*P*0.986923169/R^2/T^2;
Bliq=bliq*P/R/T;
raices=roots([pa (pa*w*bliq+pa*u*bliq-pa*bliq-R*T) (pa*bliq^2*(u*w-w-u)-R*T*w*bliq-
R*T*u*bliq+aliq) (-pa*u*w*bliq^3-R*T*u*w*bliq^2-aliq*bliq)]);
aux=[];
for i=1:3
    if isreal(raices(i))
        aux=[aux raices(i)];
    end
end
vL=min(aux); %Var results: vliq, Aliq, Bliq

%=====Z's phases=====
Zliq=vL*(0.986923169*P)/(R*T);
Zv=vV*(0.986923169*P)/(R*T);

%=====Fugacity=====
phiV=fugacityTST(Y,ai,bi,av,bv,Av,Bv,Zv);
phiL=fugacityTST(X,ai,bi,aliq,bliq,Aliq,Bliq,Zliq);

%=====Ki's Equilibria=====
K=phiL./phiV;

```

- **PRTwu_coef**

Se encuentran los valores de las constantes L,M,N que se necesitan para resolver la ecuación alpha 3.57.

```
function alfa=PRTwu_coef(T,PropMtx)
```

```

load alfap;
n=length(PropMtx.Tc);
Tr=T./PropMtx.Tc;
alfa=[];
for i=1:n
    if Tr(i)<=1

```



```

L=alfap.L.a;
M=alfap.M.a;
N=alfap.N.a;
else
L=alfap.L.b;
M=alfap.M.b;
N=alfap.N.b;
end
alfa_coef=Tr(i).^(N.*(M-1)).*exp(L.*(1-Tr(i).^(N.*M)));
aux=alfa_coef(1)+PropMtx.w(i)*(alfa_coef(2)-alfa_coef(1));
alfa=[alfa aux];
end
alfa=alfa';

```

- **mix_rules.m**

Calcula las constantes a y b de las ecuaciones 3.57 y 3.58 que se necesitan para resolver la ecuación de estado.

```

function [a,b]=mix_rules(Z,ai,bi)
n=length(Z);
a=0;b=0;
for i=1:n
b=b+Z(i)*bi(i);
for j=1:n
a=a+Z(i)*Z(j)*(ai(i)*ai(j))^0.5;
end
end

```

- **fugacityTST.m**

Este subprograma calcula las fugacidades ya sea de vapor o de liquid dependiendo de los paramtros de entrada.

```

function phi=fugacityTST(x,ai,bi,af,bf,Af,Bf,Zf)
n=length(x);
for i=1:n
aux=0;
for j=1:n
aux=aux+x(j)*(ai(i)*ai(j))^0.5;
end
l=2*aux/af-bi(i)/bf;
logphi(i)=(bi(i)/bf)*(Zf-1)-log(Zf-Bf)-(Af/(3.5*Bf))*log((Zf+3*Bf)/(Zf-0.5*Bf))*l;
end

```



phi=exp(logphi)';

- **Concentraciones.m**

Este subprograma calcula las concentraciones a la entrada del reactor

```
function [C] = Concentraciones(X,v)
%v= densidad molar (L/mol)
%X= composiciones
C=X/v;
```

- **coefEsteq.m**

Determina los coeficientes estequiometricos de cada reacción a partir de los pesos moleculares de cada componente

```
function [coef] = coefEsteq(PropMtx)
coef.a=PropMtx.PM(1)/PropMtx.PM(2);
coef.b=PropMtx.PM(1)/PropMtx.PM(3);
coef.c=PropMtx.PM(1)/PropMtx.PM(4);
coef.d=PropMtx.PM(1)/PropMtx.PM(5);
coef.e=PropMtx.PM(2)/PropMtx.PM(3);
coef.f=PropMtx.PM(2)/PropMtx.PM(4);
coef.g=PropMtx.PM(2)/PropMtx.PM(5);
```

- **kCineticas.m**

Representa la ecuación de Arrhenius, en el cual las constantes cinéticas están en función de la temperatura y las constantes pre-exponencial y la energía de activación.

```
function [kc] = kCineticas(T,Ea,A)
R=0.001987; %expresado en Kcal/k
kc=A'.*exp(Ea/(R*T));
```

- **myFun.m**

Subprograma necesario para optimizar con la herramienta lsqnonlin, en el cual necesita una función cuadrática que se obtiene de la resta de los flujos másicos.

```
function f =
myfun(k0r,ke,t0,x0,C0,dr,vt,coef,fmL,vL,fmV,vV,Y,P,T,PropMtx,flujoExp,TSF,tol)
```



```
%=====reactor=====
[wi,ti,FlujoMolarSC,ziSC,keqSC]=rkf45(t0,x0,C0,k0r,dr,vt,coef,[0.001
0.001],fmL,vL,fmV,vV,Y,P,T,PropMtx,ke)
%=====Separador caliente=====
[K,Xf,Yf,fv,vL,vV,fmL,fmV]=flashPT(P,TSF,ziSC,FlujoMolarSC,PropMtx,tol,keqSC)
[Xm,Ym,masaTL,masaTV, masaCom,masaGasCal] =
FracMasa(Xf,Yf,PropMtx,fmL,fmV)
flujoCal=[masaCom masaGasCal];
flujoCal=flujoCal'
```

```
%=====optimizacion=====
f=(flujoCal-flujoExp).^2
```

- **rkf45.m**

Subprograma en el cual se ejecuta el runge kutta de 4to orden y después de cada paso se hace un llamado al subprograma del flash

```
function [wi,ti,FlujoMolarSC,ziSC,keqSC] = rkf45
(t0,x0,C0,k0,dr,v,coef,parms,fmL,vL,fmV,vV,Y,P,T,PropMtx,Keq)
```

```
neqn = length ( x0 );
h = parms(1);
TOL = parms(2);
ti(1) = t0;
t=t0;
wi(1:neqn, 1) = x0;
x0=x0';
Ci=x0;
error=TOL+1;
i=2;
```

```
while error>TOL
```

```
[QL,Qv,E,vt]=caudalHoldUp(fmL,vL,fmV,vV,dr,v);
k1 = h * modelos(x0,C0,k0,vt,E,QL,coef );
k2 = h * modelos (x0 + k1/2,C0,k0,vt,E,QL,coef );
k3 = h * modelos (x0 + k2/2,C0,k0,vt,E,QL,coef );
k4 = h * modelos (x0 + k3,C0,k0,vt,E,QL,coef );
```

```
x0 = x0 + (1/6)*(k1 + 2*k2 + 2*k3 + k4);
x0(6)=Ci(6);
x0(7)=Ci(7);
wi=[wi x0']
[flujoMolarT,zi] = sumaCorrVL(x0,fmL,vL,fmV,Y);
zi=zi';
```



```

FlujoMolarSC=flujoMolarT;
ziSC=zi;
keqSC=Keq;

[Keq,X,Y,fv,vL,vV,fmL,fmV]=flashPT(P,T,zi,flujoMolarT,PropMtx,TOL,Keq)
Cflash=Concentraciones(X,vL); %concentracion de cada comp a la salida del flash,
antes de entrar nuevamente al reactor

err=abs((Ci-Cflash')./Cflash'); %comparo la entrada con la salida de cada reactor
hasta que llegue a un error aceptable
error=max(err)

Ci=Cflash'; %concentracion de cada componente a la entrada del reactor anterior
x0=Cflash'; %concentraciones a la entrada del siguiente reactor despues de un paso
de runge kutta

end

```

- **caudalHoldUp.m**

Calcula el porcentaje de Hold Up y los caudales de líquido y vapor a la entrada del reactor.

```
function [QL,Qv,E,v]=caudalHoldUp(fmL,vL,fmV,vV,dr,vt)
```

```

QL=fmL*vL %velocidad del flujo volumetrico (L/h)
Qv=fmV*vV;

```

```

%=====Para calcular el hold-up (E)=====
Uv=((Qv*0.001)/((pi/4)*dr*dr))*(100/3600);
E=(0.1198*Uv)/(1+0.2189*Uv)

```

```
v=vt*(1-E);
```

- **modelos.m**

Este subprograma representa los modelos matematicos para cada componente.

```
function f=modelos(xi,C0,k0,vt,E,QL,coef)
```

```

%la xi son las concentraciones que van variando con el tiempo
f(1)=(((C0(1)-xi(1))*QL)/(vt*(1-E)))+xi(1)*(-(k0(1)+k0(2)+k0(3)+k0(4)));
f(2)=(((C0(2)-xi(2))*QL)/(vt*(1-E)))+(coef.a*k0(1)*xi(1)-(k0(5)+k0(6)+k0(7))*xi(2));
f(3)=(((C0(3)-xi(3))*QL)/(vt*(1-E)))+(coef.b*k0(2)*xi(1)+coef.e*k0(5)*xi(2));
f(4)=(((C0(4)-xi(4))*QL)/(vt*(1-E)))+(coef.c*k0(3)*xi(1)+coef.f*k0(6)*xi(2));
f(5)=(((C0(5)-xi(5))*QL)/(vt*(1-E)))+(coef.d*k0(4)*xi(1)+coef.g*k0(7)*xi(2));
f(6)=C0(6);

```



f(7)=C0(7);

- **sumaCorrVL.m**

Suma las corrientes de vapor y liquido para obtener las nuevas composiciones (z) y flujos molares a la entrada del flash.

```
function [flujoMolarT,zi] = sumaCorrVL(Cfr,fmL,vL,fmV,Y)
QL=fmL*vL;
FL=Cfr*QL;
FV=Y*fmV;
FV=FV';
fmComp=FL+FV;
flujoMolarT=sum(fmComp);
zi=fmComp/flujoMolarT;
zi=zi';
```

- **FracMasa.m**

Convierte las composiciones molares y los flujos molares en composiciones masicas y flujos másicos (g/h).

```
function [Xm,Ym,masaTL,masaTV,masaCom,masaGasCal] =
FracMasa(X,Y,PropMtx,fmL,fmV)
Y=Y';
X=X';
for i=1:4
masaCompV(i)=(Y(i)*fmV)*(PropMtx.PM(i));
masaCompL(i)=(X(i)*fmL)*(PropMtx.PM(i));
masaCom(i)=masaCompV(i)+ masaCompL(i);
end

masaTL=sum(masaCompL);
masaTV=sum(masaCompV);

masaGasCal= (Y(5)*fmV)*(PropMtx.PM(5))+(X(5)*fmL)*(PropMtx.PM(5))
Xm=(masaCompL/masaTL)*100;
Ym=(masaCompV/masaTV)*100;
Xm=Xm';
Ym=Ym';
```



- **Rendimiento.m**

Calcula los rendimientos globales y por componente a la salida del separador caliente.

```
function [BalGlobal,BalAgua,BalTSC,BalFSC,BalComp,BalGas] =
rendimiento(masaTV,masaTL,masaAgua,masaGas,mRV,mCAT,mH2O,porcHVGO,porc
H2O,masaCom )
```

```
%balance de masa total
```

```
BalGlobal=((masaTV+masaTL+masaAgua+masaGas)/(mRV+mCAT+mH2O+1378))*10
0;
BalAgua=(masaAgua/(masaH2O))*100;
BalTSC=(masaTV/(mRV))*100;
BalFSC=(masaTL/(mRV))*100;
```

```
%balance por componente
```

```
BalComp=(masaCom./(mRV))*100;
BalGas=(masaGas/(mRV))*100;
```

F.2 PROGRAMA PRINCIPAL (OPTIMIZADOR)

A continuación se muestra el programa principal codificado en Matlab para optimizar las constantes de velocidad.

Prog.m

```
%=====flash a la entrada del reactor=====
%clear;
clc;
datosConstantes;
aux2 = xlsread('prog.xls');
aux2(15:14,:)=[];
n=size(aux2); %número de balances que tengo

for i=1:n
    clear x0 flujoExp;
    PseudocompSimulada;
    datos;
    Ttotal(i)=T;
    flujoExp(1:4)=(xF./100).*masaFSC+(xT./100).*masaTSC;
    flujoExp(5)=masaGas;
    flujoExp=flujoExp'
```



```

tcent=[600; 425; 280; 155]; %temperatura normal de ebullicion de los
pseudocomponentes °C
[PropMtx] = propCriticas(tcent);

[Zi,flujoMolar]=ComplnicFlash(mN,mH2O,mRV,x0,porcH2O,porcHVGO,mCAT,P,T,
PropMtx);
Keq=PropMtx.Pc./P.*exp(5.3727.*(1+PropMtx.w).*(1-PropMtx.Tc./T));

Keq=Keq';
[Keq,X,Y,fv,vL,vV,fmL,fmV]=flashPT(P,T,Zi,flujoMolar,PropMtx,tol,Keq);
%=====Reactor=====
C0=Concentraciones(X,vL);
coef=coefEsteq(PropMtx);
k0r=kCineticas(T,Ea,A);
t0=0;
x0=C0;

k0r = lsqnonlin(@k0r
myfun(k0r,Keq,t0,x0,C0,dr,vt,coef,fmL,vL,fmV,vV,Y,P,T,PropMtx,flujoExp,TSF,tol),k
0r,[0 0 0 0 0 0 0],[])
TotalK(i,:)=k0r
end

```

F.3 PROGRAMA PRINCIPAL (RENDIMIENTOS)

A continuación se muestra el programa principal codificado en Matlab para obtener los rendimientos de los productos y las composiciones y flujos másicos finales.

Prog.m

```

%=====flash a la entrada del reactor=====
clear;
clc;
aux2 = xlsread('prog.xls');
aux2(4:3,:)=[];
i=1;

datos;
tol=0.1e-5; %tolerancia del flash
tcent=[600; 425; 280; 155]; %temperatura normal de ebullicion de los
pseudocomponentes °C
[PropMtx] = propCriticas(tcent);
[Zi,flujoMolar]=ComplnicFlash(mN,mH2O,mRV,x0,porcH2O,porcHVGO,mCAT,P,T,Prop
Mtx);
Keq=PropMtx.Pc./P.*exp(5.3727.*(1+PropMtx.w).*(1-PropMtx.Tc./T));

```



```

Keq=Keq';
[Ke,X,Y,fv,vL,vV,fmL,fmV]=flashPT(P,T,Zi,flujoMolar,PropMtx,tol,Keq);
%=====Reactor=====
C0=Concentraciones(X,vL);
coef=coefEsteq(PropMtx);
k0r=kCineticas(T,Ea,A);
t0=0;
x0=C0;
[wi,ti,FlujoMolarSC,ziSC,keqSC]=rkf45(t0,x0,C0,k0r,dr,vt,coef,[0.001
0.001],fmL,vL,fmV,vV,Y,P,T,PropMtx,Ke)
%=====Separador caliente=====

[K,Xf,Yf,fv,vL,vV,fmL,fmV]=flashPT(P,TSF,ziSC,FlujoMolarSC,PropMtx,tol,keqSC)
[Xm,Ym,masaTL,masaTV, masaCom, masaGas,
masaAgua,masaCompV,masaCompL] = FracMasa(Xf,Yf,PropMtx,fmL,fmV)
[BalGlobal,BalAgua,BalTSC,BalFSC,BalComp,BalGas,BalCompTope,BalCompFondo]
=
rendimiento(masaTV,masaTL,masaAgua,masaGas,mRV,mCAT,mH2O,porcHVGO,porc
H2O,masaCom,masaCompV,masaCompL)

XmTotal(i,:)=Xm;
YmTotal(i,:)=Ym;
masaTLTotal(i)=masaTL;
masaTVTotal(i)=masaTV;
masaComTotal(i,:)=masaCom; %no lo puse
masaGasTotal(i)=masaGas; %todo sale por el tope
masaAguaTotal(i)=masaAgua;

BalGlobalT(i)=BalGlobal;
BalAguaT(i)=BalAgua;
BalTSCT(i)=BalTSC;
BalFSCT(i)=BalFSC;
BalCompT(i,:)=BalComp;
BalCompTotTope(i,:)=BalCompTope;
BalCompTotFondo(i,:)=BalCompFondo;
BalGasT(i)=BalGas;
Conver(i)=((mRV*0.941-(Xm(1)/100)*masaTL)/(mRV*0.941))*100;

```

APÉNDICE G

Glosario de términos básicos

APÉNDICE G. GLOSARIO DE TÉRMINOS BÁSICOS

Balance de materia

Se basan en la ley de la conservación de la materia, que indica que la masa de un sistema cerrado permanece constante, sin importar los procesos que ocurran dentro del sistema. La masa que entra en un sistema debe, por lo tanto, salir del sistema o acumularse dentro de él, es decir:

$$\text{Entradas} = \text{Salidas} + \text{Acumulación}$$

Coefficiente de actividad

Es un número que expresa el factor de actividad química de una sustancia en su concentración molar.

Coefficiente de fugacidad del líquido

Explica el efecto de la no-idealidad del vapor sobre la fugacidad del líquido. Este coeficiente es estimado de manera similar al coeficiente de fugacidad del vapor, pero está basado en la temperatura del sistema y en la presión de vapor del componente puro.

Coefficiente de fugacidad del vapor

Explica el efecto de la no-idealidad del vapor sobre la fugacidad del mismo. Es usualmente estimado a partir de una ecuación de estado y está basado en la temperatura, presión y fracción molar del sistema.

Factor acéntrico

Se define como un parámetro necesario para calcular el factor de compresibilidad de un gas, éste mide la desviación del gas respecto a gases como el criptón, xenón y argón (también llamados fluidos simples) para los cuales el factor acéntrico toma el valor de cero. El factor acéntrico mide la esfericidad de la molécula, es

decir nos da un número que representa todas las fuerzas presentes en ella no sólo las del centro sino las de toda la molécula.

Fugacidad

Es la medida del potencial químico en la forma de "presión ajustada". Está directamente relacionada con la tendencia de una sustancia de preferir una fase (líquida, sólida o gas) frente a otra. A una temperatura y presión fijas, el agua (por ejemplo) tendrá una fugacidad diferente para cada fase.

Gas ideal

Un gas hipotético formado por partículas puntuales, sin atracción ni repulsión entre ellas y cuyos choques son perfectamente elásticos (conservación de momento y energía cinética).

Gas real

En los gases reales las moléculas están sujetas a una interacción mutua, caracterizada por una cierta energía potencial $E(r)$ función de la distancia intermolecular r .

Volumen crítico

Es el volumen que ocuparía un mol de gas a su temperatura y presión críticas.

Gravedad específica

Es un tipo particular de densidad relativa definido como el cociente entre la densidad de una sustancia dada, y la densidad del agua (H_2O). Una sustancia con una gravedad específica mayor a 1 es más denso que el agua, mientras que si la GE es menor a 1 dicha sustancia será más ligera que el agua.

Líquido ideal

Cuando las moléculas no ejercen fuerzas unas sobre las otras.

Líquido real

Cuanto más lento sea el desarrollo de una transformación de la forma, tanto mayores serán las fuerzas intermoleculares y la viscosidad (que depende fuertemente de la temperatura). Se habla entonces de un líquido real.

Método diferencial de análisis de datos

En el método diferencial se emplea directamente la ecuación diferencial a ensayar: se evalúan todos los términos de la ecuación, incluida la derivada $(1/V)dNA/dt$ y se ensaya la bondad del ajuste de la ecuación con los datos experimentales.

Método integral de análisis de datos

En el método integral de análisis de datos se ensaya una ecuación cinética particular, se integra y se comparan los datos calculados frente al tiempo t con los datos experimentales frente a t . Si el ajuste no es satisfactorio se sugiere y ensaya otra ecuación cinética.

Mínimos cuadrados

Es una técnica de optimización matemática que, dada una serie de mediciones, intenta encontrar una función que se aproxime a los datos (un "mejor ajuste"). Intenta minimizar la suma de cuadrados de las diferencias ordenadas (llamadas *residuos*) entre los puntos generados por la función y los correspondientes en los datos.

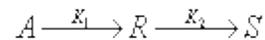
Presión crítica



Es una característica de cualquier sustancia, que define el campo en el que ésta puede transformarse en vapor en presencia del líquido correspondiente.

Reacciones en serie

Las reacciones en serie, o reacciones consecutivas, son de la forma



Reacciones en paralelo

En este tipo de reacciones una sustancia puede reaccionar por varios caminos de forma simultánea.

Regresión lineal o ajuste lineal

Es un método matemático que modeliza la relación entre una variable dependiente Y , las variables independientes X_i y un término aleatorio ϵ .

Temperatura crítica

Temperatura límite a la cual un gas no puede ser licuado por compresión. Por encima de esta temperatura es imposible condensar un gas aumentando la presión.