

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
INDUSTRIAL Y DEL MEDIO AMBIENTE**

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR  
DE INGENIEROS INDUSTRIALES**

**" CARACTERIZACIÓN DE LAS CORRIENTES DEL REACTOR  
DEL PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO DE GASÓLEO PARA  
SU APLICACIÓN A UN NUEVO MODELO CINÉTICO  
PREDICTIVO"**

Doctorando:

*Yris Kenelma Gonzalez Triana*

Ingeniero Químico

Universidad Nacional Experimental

Politécnica Antonio José de Sucre

Venezuela

Directores de Tesis:

**D. Jose Ignacio Zubizarreta**

Dr. Ingeniero Industrial

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales

Universidad Politécnica de Madrid

**D. Carlos Gustavo Dassori**

Dr. en Tecnología Química

Facultad de Ingeniería Química

Universidad Nacional del Litoral Argentina

Tribunal nombrado por el Magfco. y Excmo. Sr. Rector de la Universidad Politécnica de Madrid, el día de de 200 .

Presidente:

Vocal:

Vocal:

Vocal:

Secretario:

Suplente:

Suplente:

Realizado el acto de defensa y lectura de la tesis el día de de 200 en la E.T.S. Ingenieros Industriales.

**CALIFICACIÓN:**

**EL PRESIDENTE**

**LOS VOCALES**

**EL SECRETARIO**

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento:

A mis directores, el Dr. Jose Zubizarreta y el Dr. Carlos Gustavo Dassori, por sus invaluable consejos y guías que hicieron posible la realización de este trabajo.

A mis guías espirituales, mis padres, que me acompañaron presencialmente en el inicio de este camino, y que me siguen acompañando espiritualmente.

A mi esposo y mi hijo, Miguel y Jose Miguel, mis hermanos, Jose David y Richard, y mi suegra Mariee, por acompañarme, por su paciencia y por su incondicional soporte.

A mi amiga y compañera Marisol, con quien he recorrido un hermoso camino y hemos aprendido y crecido juntas en este oficio de la investigación.

Al Centro de Investigación de Procesos y su equipo, en especial, al grupo de investigación que ha venido laborando en este trabajo, como tesis de grado y ayudantes de investigación, entre los cuales cabe mencionar a los ingenieros, Alexander Peraza, Pedro Rojas y Juan Freitez.

A los profesores Rafael Torrealba, Hugo Lara, Wilfredo Angulo y Joynet Contreras, del Decanato de Ciencias y Tecnología de la UCLA, por sus aportes constructivos a la mejor comprensión de este trabajo.

INDICE DE TABLAS.....	vii
INDICE DE FIGURAS .....	viii
<b>RESUMEN .....</b>	<b>ix</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>xii</b>
<b>INTRODUCCION.....</b>	<b>15</b>
<b>CAPITULO 1 MARCO DE LA INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>16</b>
1.1.  Introducción .....	17
1.2.  Panorámica de la investigación .....	18
1.3.  Planteamiento de la investigación .....	22
1.4.  Revisión Bibliográfica .....	25
1.4.1.  Bibliografía de propósito general. ....	25
1.4.2.  Bibliografía especializada .....	28
<b>CAPITULO 2 EL GASOLEO, CARACTERIZACIÓN E HIDROTRATAMIENTO .....</b>	<b>31</b>
2.1.  Introducción .....	32
2.2.  Caracterización .....	34
2.2.1.  Curva de destilación, definición y predicción .....	34
2.2.2.  Densidad, definición y predicción.....	39
2.2.3.  El gasóleo como fracción de petróleo .....	41
2.3.  Hidrotratamiento.....	43
2.3.1.  Objetivo del proceso .....	43
2.3.2.  Impurezas y sus orígenes .....	44
2.3.3.  Química del proceso .....	45
2.3.4.  Variables principales de operación .....	47
2.3.5.  Descripción del proceso.....	48
2.4.  Conclusión .....	50
<b>CAPITULO 3 MODELAJE CINETICO, AGRUPAMIENTO Y MEZCLAS CONTINUAS .....</b>	<b>53</b>
3.1.  Introducción .....	54

3.2.	Agrupamiento .....	57
3.2.1.	Estrategias Discretas .....	57
3.2.2.	Estrategias Continuas .....	59
3.2.3.	Análisis de las estrategias de agrupamiento .....	62
3.3.	Mezclas Continuas .....	63
3.3.1.	Descripción de una mezcla continua .....	63
3.3.2.	Equilibrio de mezclas continuas .....	65
3.3.3.	Balance de materia de una unidad "flash" para mezclas continuas .....	68
3.4.	Conclusión .....	72
<b>MATERIALES Y METODOS .....</b>		<b>73</b>
<b>CAPITULO 4 .....</b>		<b>75</b>
<b>METODOS NUMERICOS .....</b>		<b>75</b>
4.1.	Introducción .....	76
4.2.	Estimación de parámetros .....	77
4.3.	Aproximación numérica de integrales .....	80
4.4.	Conclusión .....	83
<b>CAPITULO 5 .....</b>		<b>85</b>
<b>TÉCNICAS DE CONTRIBUCIÓN POR GRUPO .....</b>		<b>85</b>
5.1.	Introducción .....	86
5.2.	Temperatura de ebullición normal .....	88
5.3.	Volumen Molar .....	95
5.4.	Conclusión .....	98
<b>CAPITULO 6 .....</b>		<b>99</b>
<b>DATOS DEL MODELO .....</b>		<b>99</b>
6.1.	Introducción .....	100
6.2.	Datos Experimentales .....	101
6.3.	Datos Bibliográficos .....	103
6.3.1.	Base de compuestos .....	103
6.3.2.	Constantes cinéticas .....	106
6.3.3.	Base de propiedades .....	107
6.4.	Conclusión .....	114
<b>CAPITULO 7 .....</b>		<b>115</b>

<b>PLANTEAMIENTO DE UN</b> .....	<b>115</b>
<b>MODELO CINETICO PREDICTIVO</b> .....	<b>115</b>
7.1.    Introducción .....	116
7.2.    Desagrupar la alimentación.....	118
7.2.1.    Aplicación de una estrategia de agrupamiento continua	118
7.3.    Balance Molar .....	121
7.3.2.    Definición de la red de reacción.....	124
7.3.3.    Aplicación del modelo continuo a la red de reacción	127
7.4.    Caracterizar el producto.....	132
7.4.1.    Predicción de la densidad .....	132
7.4.2.    Predicción de la curva de destilación .....	133
7.5.    Conclusión .....	137
<b>RESULTADOS</b> .....	<b>139</b>
<b>CAPITULO 8</b> .....	<b>141</b>
<b>VALIDACIÓN DEL MODELO</b> .....	<b>141</b>
8.1.    Introducción .....	142
8.2.    Estructura del modelo .....	143
8.3.    Desagrupar la alimentación.....	144
8.4.    Balance Molar .....	152
8.5.    Caracterización del Producto .....	155
8.6.    Análisis de sensibilidad sobre ajustes al modelo .....	157
8.7.    Conclusión .....	159
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>161</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>167</b>
<b>APÈNDICES</b> .....	<b>173</b>
<u>    </u> Conversión de curva de destilación ASTMD2887 a ASTMD86..	174
Rango de búsqueda de valores alfa y beta .....	176
Aplicaciones de los métodos de estimación por grupo .....	179
Aplicación de integración numérica por cuadratura gaussiana....	181

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Desviación en la predicción de la temperatura de ebullición .....	90
Tabla 2. Desviaciones en la predicción de la temperatura de ebullición por los Métodos de Skander y Marrero Gani .....	93
Tabla 3. Desviación en la predicción del volumen molar .....	97
Tabla 4. Calidades de la alimentación .....	101
Tabla 5. Condiciones de Operación .....	101
Tabla 6. Composición en el producto .....	102
Tabla 7. Calidades del producto .....	102
Tabla 8. Destilación ASTM D2887 A D86 de la alimentación .....	103
Tabla 9. Estructura típica por familia .....	105
Tabla 10. Rangos ilustrativos de alfa y beta por grupo de familias .....	120
Tabla 11. Rango de números de carbono por familia y por grupo .....	145
Tabla 12. Valores de los rangos alfa y beta .....	146
Tabla 13. Resultados del ajuste del modelo de desagrupamiento .....	147
Tabla 14. Error del modulo de desagrupamiento en la predicción de otras propiedades de interés .....	151
Tabla 15. Composición en el producto para el gasoil alimentado, desagrupado según el caso 1 .....	152
Tabla 16. Composición en el producto para un gasoil alimentado, desagrupado según el caso 3 .....	154
Tabla 17. Caracterización del producto .....	155
Tabla 18. Predicción de la caracterización del producto, asumiendo composición experimental, y para el desagrupamiento del caso 3 .....	157
Tabla 19. Desagrupamiento del producto experimental para la condición de operación 1. ....	158

## INDICE DE FIGURAS

Figura N° 1. Ilustración de una curva de destilación .....	34
Figura N° 3 .Representación de una destilación ASTM D86 .....	37
Figura N° 4. Esquema de predicción de la fracción molar vaporizada.....	39
Figura N°5. Ubicación de las unidades de Hidrotratamiento en el esquema de refinación.....	44
Figura N°6 Esquema simplificado del proceso de hidrotratamiento de gasóleo.....	49
Figura N°7 . Esquema de un reactor de hidrotratamiento de gasóleo .....	49
Figura N° 8. Equilibrio liquido vapor en mezclas continuas. ....	68
Tabla 2. Desviaciones en la predicción de la temperatura de .....	93
Figura N°9. Predicción de la temperatura de ebullición .....	94
por Skander para la familia de diaromaticos.....	94
Figura N°10. Predicción de la temperatura de ebullición por Skander (diaromaticos) con ajuste. ....	94
Figura N° 11. Correlaciones Temperatura de ebullición versus Peso molecular para cada familia de compuestos.....	108
Figura N°13. Descripción del agrupamiento discreto-continuo por familias .....	119
Figura N°15. Propiedades del vapor en la sucesión de flash.....	136
Figura N° 16. Algoritmo modular general del modelo cinético predictivo	144
Figura N° 17. Resultados de la predicción de la curva de destilación, ....	148
Figura N° 18. Funciones de distribución para las familias de la alimentación .....	149



## RESUMEN

El hidrotratamiento de gasóleo es uno de los procesos de refinación, sometido a mejora continuas, en el ámbito de la creciente demanda del diesel y el incremento de las restricciones ambientales. En este marco, las nuevas tendencias de este proceso se dirigen a proponer nuevos esquemas de procesamiento, cuyo desarrollo requieren disponer de modelos que coadyuven a predecir la caracterización de las corrientes involucradas.

En el desarrollo de modelos de procesos que traten fracciones pesadas, como el gasóleo, la limitante es la falta de detalle molecular, que ofrecen las técnicas de análisis de mayor aplicación, como la cromatografía de gases o espectrometría de masa. Una solución alternativa es reconstruir el detalle molecular aplicando estrategias de agrupamiento continuo, que consisten en definir a priori una función de distribución continua, que refleje la composición de un grupo de moléculas respecto a una variable de interés fácilmente cuantificable.

En tal sentido en este trabajo se desarrollo una metodología para la caracterización de un fracción pesada del petróleo, desde el enfoque del agrupamiento continuo, que ha sido aplicada a un modelo cinético predictivo del proceso de hidrotratamiento de gasóleo, mediante el desarrollo de tres módulos, i) el desagrupamiento de la alimentación de acuerdo a la estrategia continua, ii) la evaluación de la transformación de las reacciones principales con un balance molar discreto-continuo, iii) la predicción de las propiedades importantes para la caracterización del gasóleo hidrotratado. En este orden, se

abordan los objetivos que persiguieron estos módulos, separadamente.

El modulo de desagrupamiento de la alimentación, se planteó como un problema de reconstrucción molecular, mediante la aplicación de una estrategia de agrupamiento continuo respecto al número de carbono, que conllevo a la predicción de la composición molecular del gasóleo, con una función de distribución tipo gamma, cuyos parámetros se estiman en base la reconciliación de los datos disponibles del análisis global (curva de destilación y densidad)

El modulo de balance molar, se desarrollo mediante un modelo cinético pseudomogeneo discreto continuo, para una red de reacción principal de hidrodeshulfuración e hidrogenación, que permite predecir la composición continua del producto, con un detalle analítico suficiente para su posterior caracterización.

Y finalmente en el módulo de caracterización, se propuso predecir dos propiedades importantes para la caracterización en los derivados del petróleo, como es la curva de destilación y la densidad. En el caso de la primera, se simula la curva de destilación ASTM D86 como una cadena de destilaciones de instantáneas, con la combinación de balances de materia y leyes de equilibrio líquido vapor para mezclas continuas. Y la segunda propiedad, la densidad, se estimo como una extrapolación de su concepto en un comportamiento discreto, aunado a las relaciones de peso molecular y volumen molar promedio de cada familia de compuestos.

Esta metodología se apoya en: i) datos experimentales, como las propiedades de la corriente de alimentación (curva de destilación

ASTMD86, densidad, composición por familia), ii) condiciones de operación del proceso de hidrotatamiento (temperatura, presión, velocidad espacial, catalizador: tipo y densidad), y iii) datos bibliográficos (bases de compuestos para cada familia, propiedades físicas de dichos compuestos, constantes cinéticas).

## SUMMARY

The gas oil hydrotreating is one of the refining processes, subjected to continual improvements, within the growing demand for gas oil and increasing environmental restrictions. In this context, new developments in this process are intended to propose new schemes processing, whose development requires the availability of models that help to predict the characterization.

In developing process models that attempt fractions heavy gasoil, the limiting factor is the lack of detail molecular, that provide analysis techniques of wider application, such as gas chromatography and mass spectrometry. An alternative solution is to reconstruct the molecular detail implementing continuous lumping strategies, which consists of defining a priori a continuous distribution that reflects the composition of a group of molecules for a variable easily quantifiable.

In this regard, in this work is developing a methodology for the characterization of a heavy oil, from the approach of continuous lumping, which has been applied to a predictive kinetic model for the gasoil hydrotreating process, through the development of three modules, i) delumping of feed according to continuous strategy ii) evaluating the transformation of the main reactions with molar balance molar discrete-continuous iii) the prediction of important properties for the characterization of hydrotreated gasoil. In that order, below describes the objectives of these modules separately

The delumping module of gas oil, was raised as a problem of molecular reconstruction by implementing a strategy of continuous lumping on the number of carbon, which led to the prediction of the molecular composition of gasoil, with a distribution function type Gamma, whose parameters are estimated based on the reconciliation of the overall analysis of the available data (distillation curve and density) .

The molar balance module was developed by a continuous discrete pseudo-homogeneous kinetic model, for primary reaction network of desulphurization and hydrogenation, which allows predict the composition of the product, with an enough analytical detail for subsequent characterization.

Finally the characterization module was proposed to predict two important properties for the characterization in petroleum products, as is the distillation curve and density. The first property, the ASTM D86 distillation curve was simulate as a string of flash distillations, with has been combined material balance with laws of vapor liquid equilibrium for continuous mixtures. And the second property, density, was estimated as an extrapolation of its concept in discrete mixtures, coupled with relations of molecular weight and molar volume of each family of compounds

This methodology is based on: i) experimental data, as the properties of the feed (ASTMD86 distillation curve, density, composition per family), ii) operating conditions hydrotreating process (temperature, pressure, space velocity, catalyst: type and density), and iii) bibliographic data (bases compounds for each family with some physical properties, and kinetic constants of considered reaction network)



---

## **INTRODUCCION**

---

---

**CAPITULO 1**  
**MARCO DE LA INVESTIGACIÓN**

---

---



## **1.1. Introducción**

En este capítulo se encuadra el tema de investigación dentro del área que se produce, con el propósito de establecer aspectos en que es posible introducir innovaciones y realizar aportaciones de interés. Se divide el capítulo en tres apartados.

En el primer apartado, se ofrece una panorámica del problema de la predicción de la caracterización de mezclas complejas como fracciones de petróleo, a través del modelaje cinético, centrando la atención en la aplicación de estrategias de agrupamiento en dicho modelaje, como alternativa para predecir una caracterización adecuada.

En el segundo apartado, se presentan las bases de este trabajo. Se delimitan de forma razonada, los objetivos y planteamientos de la caracterización y su aplicación a un modelo cinético predictivo, señalando los pasos seguidos y las metas prácticas alcanzadas, en la estructuración capitular de este trabajo.

Finalmente, en el tercer apartado se indica la revisión del material bibliográfico de relevancia, para dar una idea del estado en cuestión, y las direcciones en que se mueve la investigación. Parte de la documentación recopilada ha sido de gran importancia para este trabajo, como fuente de información conceptual y técnica.

## **1.2. Panorámica de la investigación**

Las corrientes de refinería son mezclas complejas de miles de compuestos orgánicos, que en los procesos petroquímicos reaccionan e interactúan de manera intrincada, constituyendo la base del negocio de refinación. La caracterización de estas corrientes y productos en los procesos de transformación química que tienen lugar en las plantas, es un requisito indispensable para lograr una mayor capacidad de predicción y obtener mayores márgenes de beneficio en un ambiente industrial competitivo.

En estas corrientes de refinería, los combustibles diesel representan la mayoría de los destilados medios actualmente vendidos en el mercado del transporte, y su consumo muestra una remarcada tendencia a la alza en todo el mundo. Por otro lado, el mercado del diesel exhiben un incremento de aspectos contradictorios que derivan de la unión de: i) avances tecnológicos en la producción de combustibles limpios; ii) la disponibilidad ascendente de crudos de bajos grados; iii) la rigidez ascendente de las regulaciones ambientales; y (iv) excesiva competencia entre los refinadores de sobreponerse a condiciones de mercado inestables.

En este escenario, una consideración en la doctrina básica en la industria de refinación, es encontrar las condiciones óptimas de procesamiento y escalamiento, con un control restringido de las especificaciones comerciales. No obstante, la descripción de la composición convencional de las fracciones de petróleo parece ser insuficiente para encontrar estos requerimientos, debido a la amplia variabilidad de la caracterización del crudo. Estos errores afectan el modelado operacional resultando en descripciones de procesos no

exitosos, donde la optimización del proceso de hidrotratamiento de diesel, no es la excepción. En otras palabras, una aproximación menos sensible a la caracterización del crudo es todavía necesaria para un modelado de composición fiable de fracciones de petróleo, Medeiros, (2003).

En este sentido, la caracterización debe contener elementos de detalle suficientemente finos como para permitir realizar un análisis cinético de los procesos químicos de manera cuantitativa y predictiva, sin que esto conlleve a una complejidad en la resolución del análisis cinético. La identificación de las reacciones principales y las entidades químicas que están involucradas, además de las expresiones matemáticas que describen estos procesos de transformación a partir de la información analítica disponible, es la base del diseño y control de procesos. La construcción de grupos de herramientas computacionales que ayuden en esta tarea es de gran importancia para el mejor entendimiento y manejo de los procesos de refinación.

En el desarrollo de estas herramientas, el modelado cinético de los procesos de refinación como el hidrotratamiento de gasóleo, tiene una dificultad, la alimentación contiene innumerables componentes individuales, lo que requiere aplicar técnicas de agrupamiento para simplificar el detalle molecular de la alimentación y por ende del esquema cinético. Estas técnicas se encuentran referenciadas por autores desde los años 80, como se evidencia en Ramage, (1987), que indicó que la clave de un modelo es definir apropiadamente las especies agrupadas y un número mínimo de vías de reacción entre los agrupamientos. Y en, Allen y Liguras (1989) que describió una de las aproximaciones tradicionales del agrupamiento, como la técnica

de agrupar moléculas reactantes en pseudo especies a través de la evaluación de las especies y las reacciones que son significativas.

En este orden, en el contexto de la ingeniería de la reacción química, el agrupamiento de un gran número de especies en un grupo menor de pseudoespecies, tiene dos justificaciones: primero, el significado estadístico y el uso sencillo de los modelos de reacción que proveen la información para una formulación simple, en otras palabras, la descripción de una cinética agrupada. La segunda justificación, y quizás la más práctica, es que la química analítica frecuentemente provee sólo grupos o agrupaciones de moléculas que permite ser usado como base para la formulación de un modelo Klein, (1993).

En el ámbito de profundizar las justificaciones del agrupamiento en el modelado cinético de procesos de petróleo, se realizó una revisión de las estrategias de agrupamiento, Gonzalez, (2005), que conlleva a dos tipos de estrategias, las de agrupamiento discreto y las de agrupamiento continuo. De esta manera se encuentran, las estrategias de agrupamiento discreto desarrolladas por autores como Ramage (1.987), Allen y Liguras (1.989), Klein (1993), Quann (1996) y Froment (1999), que se fundamentan en la modalidad del agrupamiento discreto, agrupando las especies por similitud en su estructura lo que simplifica el detalle molecular, pero depende de una técnica analítica de avanzada obtener un nivel de detalle del agrupamiento que garantice el éxito en la predicción de propiedades. Y de igual manera, paralelo a esta modalidad de agrupamiento, surge las estrategias de agrupamiento continuo desarrollada por autores como Verma (1996,1997), Zhao (2002), y Medeiros (2002), que se basan en predecir la composición, en función de alguna

propiedad macroscópica fácilmente medible, como el punto de ebullición o el peso molecular, lo que no requiere un detalle analítico exhaustivo y permite una buena predicción de las propiedades.

Al profundizar la revisión de las estrategias de agrupamiento, el agrupamiento en un modelo cinético de un proceso de petróleo, depende del detalle analítico de sus corrientes, el cual es menor cuando se trate de fracciones pesadas, mediante técnicas de análisis de típicas. Por ejemplo, una composición detallada para fracciones de petróleo livianas, como por ejemplo: nafta, gasolina, puede ser determinada por cromatografía de gases (CG) o por un análisis combinado de CG/ espectrometría de masa (MS). Mientras que en fracciones de petróleo pesadas, como gasoil, gasóleo de vacío (VGO), residuo, bitumen, etc., la identificación de moléculas directamente desde este tipo de técnicas analíticas no es posible.

En este sentido, una solución alternativa es reconstruir el detalle molecular definiendo a priori un grupo de moléculas y ajustar sus fracciones molares que permitan obtener las mismas características del corte de petróleo, en cuanto a los datos disponibles de un análisis global (densidad, espectrometría de masa, destilación, etc.). En esta reconstrucción molecular de una mezcla, las estrategias de agrupamiento continuo, parecen ser una alternativa viable, aplicable en mezclas complejas como fluidos de petróleo para expresar su composición, ya que evade el principal obstáculo en el modelado de mezclas de hidrocarburos, la identificación de los pseudo compuestos y la predicción empírica de sus parámetros de caracterización.

Aunado a lo anteriormente expuesto, las mezclas descritas con un agrupamiento continuo, disponen desde hace dos décadas de un método poderoso, conocido como termodinámica continua, para la de propiedades y cálculos de equilibrio de fase de estas mezclas, Cotterman y Prausnitz, (1985), Mansoori (1999), Modarres (2001), Wenjung y Qunfang (2003).

### **1.3. Planteamiento de la investigación**

De acuerdo a los aspectos planteados, se procedió a plantear los objetivos y las fases de la investigación.

El eje conductor de esta investigación, es el objetivo general de la misma, que ese enmarca en el desarrollo de una metodología, que permita la descripción acertada de la composición de una mezcla de hidrocarburos, como es el gasóleo, en orden de predecir su caracterización.

En este sentido, para la consecución de este fin se plantearon, los siguientes objetivos específicos, que se inician con el conocimiento necesario del tema, que conlleven al planteamiento de ideas hacia el objetivo que se persigue, la conversión de estas ideas en metodologías hacia su aplicación, y finalmente la comprobación de la veracidad de las mismas.

- Investigar el estado de la técnica en el campo del modelado cinético de mezclas complejas de hidrocarburos.

- Plantear estrategias de agrupamiento para el modelado cinético del proceso de hidrotratamiento de gasóleos, encaminadas a la caracterización de las corrientes.
- Aplicar el modelado cinético del proceso de hidrotratamiento de gasóleos, para cuantificar la determinación de reactivos y productos y la predicción de sus propiedades macroscópicas.
- Validar con los datos experimentales disponibles, el modelo cinético desarrollado para el proceso de hidrotratamiento de gasóleo.

En este orden, las fases de la investigación se desarrollaron en base a los objetivos específicos y se abordan a continuación

El estado de la técnica, centrado en el eje conductor de la investigación, conlleva a abordar diferentes temas abordados en los capítulos 2 y 3, entre los cuales cabe mencionar, el conocimiento del gasóleo, en aspectos relacionados con caracterización y hidrotratamiento de esta corriente, el modelado cinético en mezclas de petróleo, la revisión de estrategias de agrupamientos aplicadas en procesos de petróleo, y la comprensión de las mezclas complejas descritas con una estrategia de agrupamiento continuo, como alternativa viable para la caracterización de la corriente

El planteamiento de la estrategia de agrupamiento, en función de la investigación aplicada, se abordó a través de dos enfoques, la selección de la estrategia de agrupamiento adecuada, y la predicción de la caracterización del gasóleo. En cuanto al primer enfoque, se selecciono una estrategia de agrupamiento continuo, que permite desagrupar la corriente de gasóleo, en términos de distribuir la

composición por familia en sus posibles componentes, de acuerdo a una función de distribución gamma, respecto al número de carbono, en el capítulo 2. Y en el segundo enfoque o la caracterización, se plantearon metodologías para predecir la curva de destilación ASTM D86 y la densidad, de una corriente de gasóleo descrita con una estrategia de agrupamiento continuo, en el capítulo 3.

Estas metodologías requirieron la incorporación de un conjunto de métodos o técnicas, que bien vale la pena mencionar, i) métodos numéricos descritos en el capítulo 4, para la estimación de parámetros en el caso de la aplicación de las estrategias de agrupamiento, y técnicas de integración numérica para abordar la resolución de los balances de materia del equilibrio líquido vapor de mezclas continuas, necesarios en la predicción de la caracterización, iii) técnicas de contribución por grupo, descritas en el capítulo 5, para estimar propiedades como temperatura de ebullición y volumen molar, requeridas en la predicción de la caracterización.

Adicionalmente, estas metodologías se sustentan en un conjunto de datos, conformados por los datos experimentales de una planta piloto, datos bibliográficos, como constantes cinéticas y base de propiedades de compuestos, que se reportan en el capítulo 6.

El modelado cinético, se aplicó mediante tres módulos, que se describen en detalle en el capítulo 7, el desagrupamiento de la alimentación de acuerdo a la estrategia continua, la evaluación de la transformación de las reacciones principales del proceso de hidrotratamiento de gasóleo, a través de un balance molar discreto-continuo, y finalmente la predicción de las propiedades importantes para la caracterización del gasóleo hidrotratado.



Finalmente, se abordó la validación del modelo en el capítulo 8, presentando las desviaciones obtenidas en cada módulo del modelo cinético, e incorporando un análisis de sensibilidad que permitiera evaluar las directrices sobre los ajustes requeridos.

## **1.4. Revisión Bibliográfica**

Se pretende en esta sección dar una visión panorámica de la bibliografía de relevancia para este trabajo, a la que se ha tenido acceso. Por lo cual, a efectos descriptivos la dividiremos en partes.

### **1.4.1. Bibliografía de propósito general.**

Este primer bloque bibliográfico es el más extenso y numeroso, ha cumplido un importante papel orientador, para conocer el estado de la cuestión (que aspectos se han tratado, con qué técnicas se ha contado, cuáles son los intereses, etc.) y hacer un planteamiento de este trabajo de acuerdo a las posibles carencias encontradas. Especialmente, se ha tenido interés en artículos y publicaciones en congresos internacionales.

A continuación se da una visión rápida de estas fuentes bibliográficas de propósito general, que han sido organizadas de acuerdo a la estructura capitular de esta tesis.

- Girgis y Gates, (1991), ofrecieron una revisión sobre la literatura de reacciones de hidroprocesamiento catalítico, donde se incluye información de interés como redes de reacción y reactividades de las principales familias de compuestos.

- Chowdhury (2002), presento un modelo para la desulfurización y dearomatización del diesel, en un reactor de lecho escurrido, validado para unas condiciones de operación similares a los datos experimentales disponibles, ofreciendo datos cinéticos de interés.
- Ramage (1987), desarrollo uno de los primeros modelos cinéticos donde se hace presente el concepto de agrupamiento de acuerdo la similitud de compuestos, aplicado al proceso de reformación catalítica.
- Allen y Liguras (1989), siguiendo el concepto de agrupamiento planteado por Ramage, presentaron un modelo cinético para el proceso de craqueo catalítico, con un mayor detalle analítico para lograr la caracterización de la corriente de gasóleo.
- Klein y Abhash (1993), plantearon una estrategia de agrupamiento basado en la relación estructura reactividad, la cual aplicaron a la pirolisis de hidrocarburos, y conllevó a reducir significativamente el esquema cinético.
- Quann (1996), propuso una estrategia de agrupamiento basado en la estructura de los compuestos aunado a las relaciones de estructura reactividad, con aplicación a cualquier proceso de refinación de petróleo, y con un detalle molecular suficiente para facilitar la predicción de propiedades.
- Froment, (1999), aplicó el concepto del agrupamiento de estructura-reactividad iniciado por Klein, para simplificar el esquema cinético de los procesos de refinación de petróleo ácido catalizados, con aplicación directa al craqueo catalítico.
- Verma, (1996), propuso un modelo cinético para el hidrocraqueo, bajo el concepto del agrupamiento continuo, donde se usa el punto de ebullición como parámetro de caracterización, que se

relaciona con la constante cinética (estudio de modelos de compuestos), y permite reformular el balance de materia en términos de la constante como variable continua, y simplificar el esquema cinético.

- Verma, (1997), aplico el mismo concepto de agrupamiento continuo, relacionando el punto de ebullición con la constante cinética, para la hidrodeshulfuración del kerosene.
- Medeiros, (2002), desarrollo un modelo cinético para el hidrotreatmento de gasóleo, bajo un enfoque continuo respecto al numero de carbono, formulando el balance de materia en términos de esta variable, lo que conlleva tanto a simplificar el esquema cinético como a predecir propiedades de los productos.
- Zhao, (2002), simuló la hidrodeshulfuración de cualquier fracción de petróleo, siguiendo el concepto del agrupamiento continuo, dividiendo la fracción de petróleo en infinitos compuestos, mediante un modelo cinético diferencial.
- Whitson, (1983), planteo un tipo de función de distribución gamma, para describir la composición de fracciones de petróleo bajo el concepto de mezclas continuas, que ha sido ampliamente usada por un sin número de autores.
- Cotterman y Prausnitz, (1985), presentaron dos artículos que introdujeron el desarrollo y la aplicación de la termodinámica para predecir el equilibrio de fase de mezclas complejas como fracciones de petróleo, descritas con la función continua propuesta por Whitson.
- Mansoori, (1999), desarrollo un modelo para predecir el equilibrio líquido vapor de un crudo en su fase de producción, desde el enfoque de describir la fracción desconocida en su detalle analítico, con un comportamiento continuo.

- Modarres, (2001), aplico un método basado en termodinámica continua, para predecir presión de vapor de una mezcla de composición indefinida, este método fue valido para una fracción de petróleo de aceite lubricante.
- Wenjung y Qunfang (2003), planteo de igual manera un método, para predecir de presión de vapor, pero en este caso fue validado con diferentes fracciones de petróleo.
- Skander y Chitour, (2002), desarrollaron un método de contribución por grupo para estimar propiedades físicas de hidrocarburos, ofreciendo una mejoría apreciable en la predicción con respecto a otros métodos similares.
- Marrero y Gani (2001), propusieron de igual manera un método de contribución por grupo para hidrocarburos, que a diferencia del método de Skander, es de mayor complejidad para su aplicación, pero abarca compuestos pesados presentes en fracciones de petróleo.

#### **1.4.2. Bibliografía especializada**

El presente grupo bibliográfico reside especialmente en libros, en los cuales se ha buscado información referente a la caracterización de fracciones de petróleo, el proceso de hidrotratamiento de gasóleo, y por otro lado, conocimientos de las herramientas necesarias para el desarrollo que se persigue en este trabajo.

- Se citan conjuntamente Wauquier, (1995) y Leprince (2001), estos dos libros sobre refinación de petróleo, editados por el Instituto Frances del Petróleo, para cursos superiores a esta especialidad. El primero de ellos dirigido al conocimiento de las

fracciones de petróleo en el esquema de refinación, y el segundo dirigido a los procesos de conversión.

- Meyer (2004 ), es un libro de referencia en la industria de refinación de petróleo, que recopila la diversidad de procesos, con sus características y avances tecnológicos.
- Riazi M.R. (2005), es un libro referencia en la industria del petróleo tanto en producción como en refinación, tanto para estimar propiedades de fracciones de petróleo, como para abordar las técnicas analíticas de caracterización de estas corrientes.
- King C., (1980), es un libro de procesos de separación, que ofreció los fundamentos del tema de destilación, para plantear un modelo para su predicción.
- Collings George. (2003), es un libro sobre métodos numéricos, que sirvió para sentar las bases de las técnicas usadas en la resolución de del modelo planteado.
- Reid, et al. (1987), es un libro de referencia en la ingeniería química para la predicción de propiedades físico químicas de los compuestos.
- Los manuales de programación adjuntos al Matlab 6.5. fueron usados de referencia para consultar aspectos del lenguaje de programación.



**CAPITULO 2**  
**EL GASOLEO, CARACTERIZACIÓN E**  
**HIDROTRATAMIENTO**

---

## 2.1. Introducción

La caracterización de las fracciones de petróleo, desde el enfoque de la estimación de sus propiedades físico-químicas, ha sido abordada desde 1930 a través del uso de correlaciones, basadas en la temperatura de ebullición y la gravedad específica. De esta manera en la década de 1960, ya existían numerosas correlaciones usadas en la industria de forma gráfica y tabular dependiente de estas propiedades, las cuales fueron reemplazadas por ecuaciones de múltiples constantes usando programación. Y desde los años 80, la complejidad de estas ecuaciones ha sido reducida, Riazi M.R. (2005). En este marco, se podría plantear que la predicción de la curva de destilación y la densidad, son parámetros básicos suficientes para la caracterización de una fracción del petróleo como el gasóleo.

El hidrotratamiento, es un proceso para remover compuestos no deseables, como azufre, nitrógeno olefinas y aromáticos, en derivados del petróleo como el gasóleo, en orden de obtener especificaciones de calidad. Muchas de estas especificaciones son fijadas por regulaciones ambientales, que cada año son más exigentes, Meyer (2004). Esta presión hacia productos más amigable con el ambiente, conlleva a desarrollar propuestas de mejoras al proceso de hidrotratamiento, donde el modelado del proceso, ofrece un aporte considerable.

En este marco y como fase previa al planteamiento de un modelo cinético predictivo del proceso de hidrotratamiento, se abordaron dos aspectos teóricos fundamentales del gasóleo. El primero, dirigido a comprender el tema de su caracterización, desde la revisión de las



definiciones de los parámetros curva de destilación y densidad, hacia proponer esquemas para su predicción. Y, el segundo, el proceso hidrotratamiento, desde el objetivo del proceso asociado al tipo de alimentación en términos de los posibles compuestos presentes, la química del proceso y las reacciones principales del hidrotratamiento en base a la alimentación, las variables de operación principales asociadas a las reacciones descritas, hasta la descripción del proceso.

## 2.2. Caracterización

### 2.2.1. Curva de destilación, definición y predicción

Todos los productos de petróleo comerciales provienen de cortes destilados, esto quiere decir que los componentes que están presentes destilan en un rango de temperaturas específicos. Esta es la razón por la cual el primer control de cualquier producto de petróleo es una destilación, en el cual se toma la temperatura de aparición de la primera gota de condensado como el principio de la destilación, llamándose a este punto de ebullición inicial con sus siglas en inglés (IBP), a continuación se toman los valores de la temperatura gradualmente a medida que se recoge volúmenes de 5 %, 10 %, 20 %.....,95 % de destilado, finalizada la destilación se observa la temperatura máxima alcanzada el cual es el punto final de ebullición (EBP). Estos datos se trasladan a un diagrama de temperatura versus porcentaje de destilado, que se indica la Figura N°1.

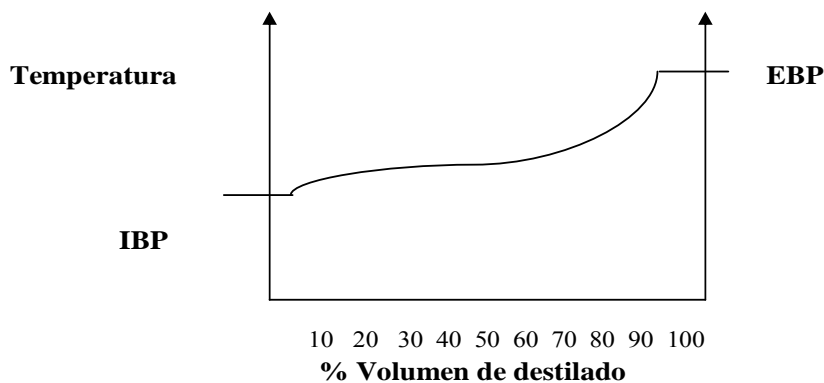


Figura N° 1. Ilustración de una curva de destilación

Se puede distinguir destilaciones preliminares de laboratorio que son diseñadas para separar las fracciones para análisis siguientes, y la destilaciones analíticas no preliminares que son desarrollados para caracterizar la corriente por si misma, por ejemplo, la curva de destilación que ofrece el volumen o peso recuperado como una función de la temperatura de destilación, caracteriza la volatilidad de la muestra. En estos términos, una destilación puede ser simulada por cromatografía de la fase gaseosa, Waiquier J. (1995).

Estas destilaciones se encuentran estandarizadas por la ASTM "American Society for Testing and Materials", por lo cual se denotan como norma ASTM, en tal sentido a continuación se describe la principal destilación preliminar de laboratorio conocida comúnmente como TBP e identificada bajo la norma ASTM D2892, y las destilaciones analíticas que se abordan en este trabajo ASTM D2887 y ASTM D86.

- ASTM D2892 (TBP, Punto de ebullición verdadero)

Es la principal destilación en el laboratorio de petróleo analítico, conocida comúnmente como punto de ebullición verdadero (TBP), su propósito principal es medir con exactitud los rendimientos en volumen en un porcentaje de destilado. Esta destilación es una operación discontinua, definida por una columna de 15 a 18 platos teóricos, que opera con un radio de reflujo de 5:1, a condiciones atmosféricas o a presiones de 2 mm Hg inferior a la atmosférica, como se ilustra en la figura N°2. De esta manera, se calienta el producto que se quiere vaporizar, se condensa y se vaporizan los vapores varias veces hasta que las fracciones más livianas salen por

el tope. Posteriormente se condensan los vapores del tope y se trata de obtener el reflujo requerido, el cual garantiza el equilibrio liquido-vapor, el resto del vapor será el producto de tope al cual se le medirá el rango de temperatura en función del porcentaje de volumen destilado.

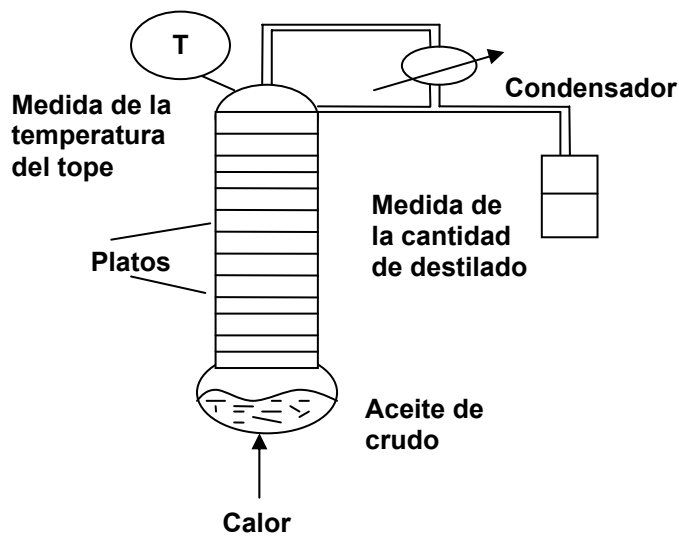


Figura N° 2. Representación de una destilación TBP

- ASTM D2887

Es una prueba de destilación simulada la cual usa cromatografía de gases para caracterizar fracciones de petróleo y producto, y permite predecir una distribución de sus rangos de ebullición. Las muestras son analizadas en una columna de cromatografía no polar, que separa los hidrocarburos en función de sus puntos de ebullición. Es una técnica analítica rápida que es ampliamente usada para reemplazar los métodos convencionales de destilación aplicados a las fracciones de petróleo.

- ASTM D86

Es una destilación aplicada a los principales productos del petróleo (gasolinas, kerosén, aceites caloríficos), excepto al gas de petróleo licuado y al bitumen. Esta destilación es realizada a un volumen de muestra de 100 ml y a condiciones de presión atmosférica, como se indica en la Figura N° 3. La temperatura y el volumen condensado son tomados simultáneamente, generando como resultado el punto de ebullición como una función del volumen condensado.

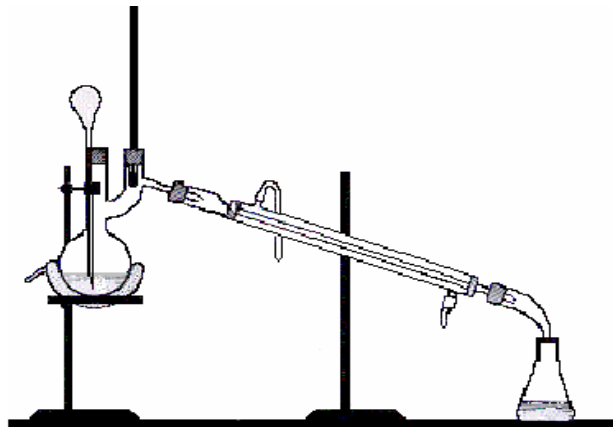


Figura N° 3 .Representación de una destilación ASTM D86

Entre las destilaciones descritas, la destilación ASTM D86, es la destilación más simple en cuanto a la facilidad de modelar el sistema, y en la literatura existen las correlaciones para convertir los resultados de un tipo de destilación a otra, como por ejemplo el método de Riazi, para convertir una destilación ASTMD2887 a una ASTMD86.

La destilación ASTMD86 según King J., (1980), puede describirse como una destilación simple discontinua, donde la alimentación se carga en un matraz, se le suministra calor continuamente y se

genera continuamente vapor. Después que se ha eliminado la cantidad necesaria de vapor, se elimina el calor, y el líquido restante se extrae. El líquido es una carga discontinua en el proceso, mientras que el vapor es continuo. Debido a la agitación provocada por la ebullición es probable que las dos fases estén relativamente bien mezcladas en la zona de contacto.

Los procedimientos para describir tales operaciones cuando la fase cargada discontinuamente está bien mezclado durante la operación, sigue los desarrollos originales establecidos por Lord Rayleigh en 1902, donde se considera que en estos sistemas, las fases se generan continuamente en equilibrio. En tal sentido, la predicción de esta separación continua de vapor en equilibrio con el líquido restante, requiere plantear balances de materia diferenciales, con fácil aplicación para mezclas no complejas, de compuestos definidos. En el marco de aplicar estos balances a mezclas complejas, se plantea expresar estos balances diferenciales como la suma de balances estacionarios, en base a la analogía que existe entre las cadenas de vaporizaciones sucesivas y las destilaciones discontinuas descritas por Rayleigh, para lograr separaciones similares.

Esto implica que la fracción vaporizada molar, puede ser descrita por una cadena de vaporizaciones, como se ilustra en la Figura N°4, y la predicción del equilibrio se plantea mediante balances de materia en estado estacionario, que facilita su aplicación en mezclas complejas.

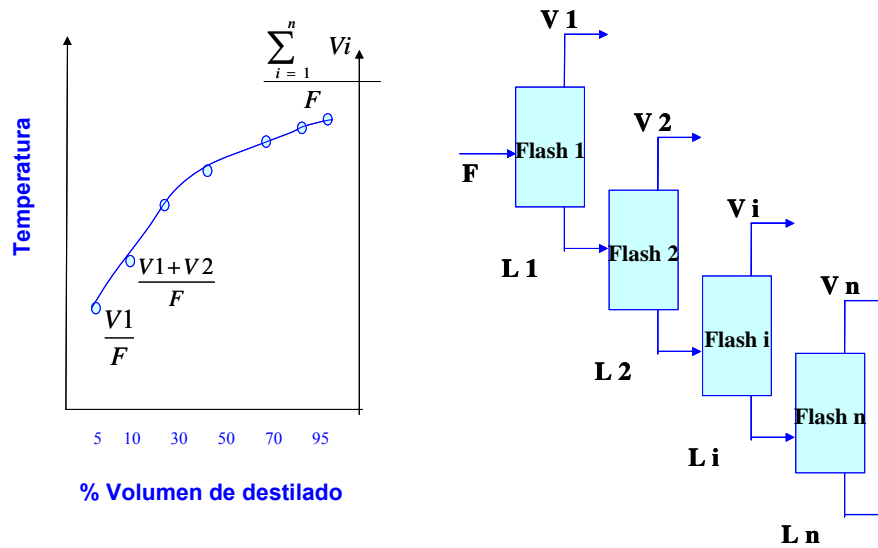


Figura N° 4. Esquema de predicción de la fracción molar vaporizada

### 2.2.2. Densidad, definición y predicción

Según Wauquier J.P. (1995), la robustez de la caracterización, que tiene una fuerte incidencia en el valor económico del petróleo, es la clasificación de “liviano, mediano y/o pesado”, característica asociada a la densidad, que puede expresarse en términos de gravedad específica pero que frecuente se expresa en grados API. En tal sentido como el petróleo y sus derivados están compuestos principalmente por moléculas de hidrocarburos, su gravedad específica varía inversamente con la relación atómica hidrogeno-carbono (H/C). De esta manera las gravedades específicas del petróleo y sus derivados, pueden variar de 0.7 a 1.0, lo que en términos de grados API puede variar entre 70 y 5. Como puede

verse, la variabilidad de densidad refleja que las composiciones de familias químicas son muy diferentes unas de otras.

La densidad en fracciones petróleo puede ser expresada en términos de gravedad específica y grados API. La gravedad específica es la relación de la densidad del hidrocarburo a 15° C con respecto al agua a 4°C, y se denota como  $d_4^{15}$ . Y la densidad en términos de grados API puede ser expresada en función de la gravedad específica como sigue:

$$API = \frac{141.5}{1.001 * d_4^{15}} - 131.5 \quad \text{Ecuación ( I )}$$

De esta manera la densidad, es función de la gravedad específica, la cual a su vez depende de la densidad del hidrocarburo como fracción de petróleo, que puede definirse como una densidad promedio de una mezcla de componentes, que puede ser descrita en función de la densidad y fracciones máxicas de estos componentes, de acuerdo a la siguiente relación

$$\frac{1}{\rho_{PROM}} = \sum_{i=1}^{N^{\circ}comp} \frac{\eta_i}{\rho_i} \quad \text{Ecuación (II)}$$

Donde:

$\rho_{PROM}$  : Densidad promedio la mezcla

$\eta_i$  : Fracción máxica de los componentes i

$\rho_i$  : Densidad de los componentes i



La densidad de cada componente si no se conoce, se puede expresar como una relación del peso molecular y el volumen molar

$$\rho_i = \frac{PM_i}{V_{MOLi}} \quad \text{Ecuación (III)}$$

Donde:

$\rho_i$ : Densidad del componente i

$PM_i$ : Peso molecular del componente i

$V_{MOLi}$ : Volumen molar del componente i

### 2.2.3. El gasóleo como fracción de petróleo

El gasóleo es una fracción de petróleo, que ha estado presente en los esquemas simples de refinación desde los años 1950, proveniente de unidades de separación primaria como la destilación atmosférica. Luego, en los años 1980, cuando el nuevo esquema de refinación incorpora las unidades de separación secundaria, como la destilación al vacío y la unidades de de conversión simple, como el craqueo catalítico fluidizado (FCC), y finalmente en la década de 1990, cuando surgen las unidades de conversión profunda, como el craqueo catalítico de residuos (RCC).

Esta fracción de petróleo esta dirigida a la producción de diesel por lo cual sus calidades, están asociadas a este producto final. El diesel es un combustible de múltiples aplicaciones desde vehículos de pasajeros, camionetas hasta camiones que pueden transportar hasta 38 toneladas. Tal diversidad de aplicación puede complicar la búsqueda de criterios de calidad, sin embargo como la mayor demanda es el parque vehicular, esta determina las especificaciones

de calidad. De esta manera todas las propiedades requeridas en el diesel, están asociados al buen funcionamiento del motor diesel. A continuación se describen algunas de ellas de interés para este trabajo.

*Densidad:* La densidad es usada para predecir el valor del número de octano, y unido a una curva de destilación permite predecir otras propiedades. Su rango debe estar entre 0.820 y 0.860 kg/l, de acuerdo a especificaciones europeas, el mínimo valor es para obtener suficiente poder y el máximo para evitar formación de humo.

*Curva de destilación:* Especificaciones han establecido dos criterios para la mínima y máxima volatilidad; siendo la fracción de destilado en % de volumen:

- ✓ Menos de 65 % para una temperatura de 250 °C
- ✓ Mayor de 85 % para una temperatura de 350 °C
- ✓ Mayor de 95 % para una temperatura de 370 °C

Los puntos de destilación inicial y final no son especificados porque no es precisa su determinación, los valores obtenidos para productos comerciales son encontrados entre 160 y 180 °C para el punto inicial y para el punto final entre 350 y 385 °C.

*Índice de Cetano:* expresa la estructura química que favorece la auto-ignición del combustible diesel midiéndose de esta manera la calidad de combustión de la mezcla, se puede predecir bajo la norma ASTM D976, en función de la densidad y la temperatura al 50% de destilado, como se describe a continuación.

$$\text{CCI} = 454.74 - 1641.416 * \rho + 774.74 * \rho^2 - 0.554 * (T_{50}) + 97.083 * (\log T_{50})^2 \quad \text{Ecuación (IV)}$$

Donde:

CCI : Índice de cetano calculado.

$\rho$  : Densidad a 15°C en kg./l.

$T_{50}$ : Temperatura en °C correspondiente a la destilación ASTM D86 a 50% de destilado.

## 2.3. Hidrotratamiento

### 2.3.1. Objetivo del proceso

Los procesos de hidrotratamiento tienen dos funciones básicas. Una es mejorar las características de los productos terminados al alcanzar sus especificaciones, en términos de calidad y emisiones estándar (contenido de azufre en particular). El segundo es preparar las alimentaciones a unidades de conversión en la refinería (isomerización, reformación, craqueo catalítico e hidrocraqueo) cuyos catalizadores son sensibles a impurezas como: el azufre para catalizadores metálicos, nitrógeno para catalizadores ácidos y metales de todos los tipos. (Leprince P. ,2001).

En este sentido, hay dos principales categorías de procesos de hidrotratamiento acorde a su objetivo, encontrar especificaciones de productos terminados o preparar la alimentación a otros procesos de refinería. La figura N°5 indica como estas categorías son incorporadas al esquema de refinación. Las principales unidades de hidrotratamiento que son diseñadas, para mejorar la calidad del

producto, son el hidrotratamiento de kerosén, gasoil y lubricantes. Y las principales unidades de hidrotratamiento que preparan alimentaciones a otros procesos son el hidrotratamiento nafta y destilado de vacío.

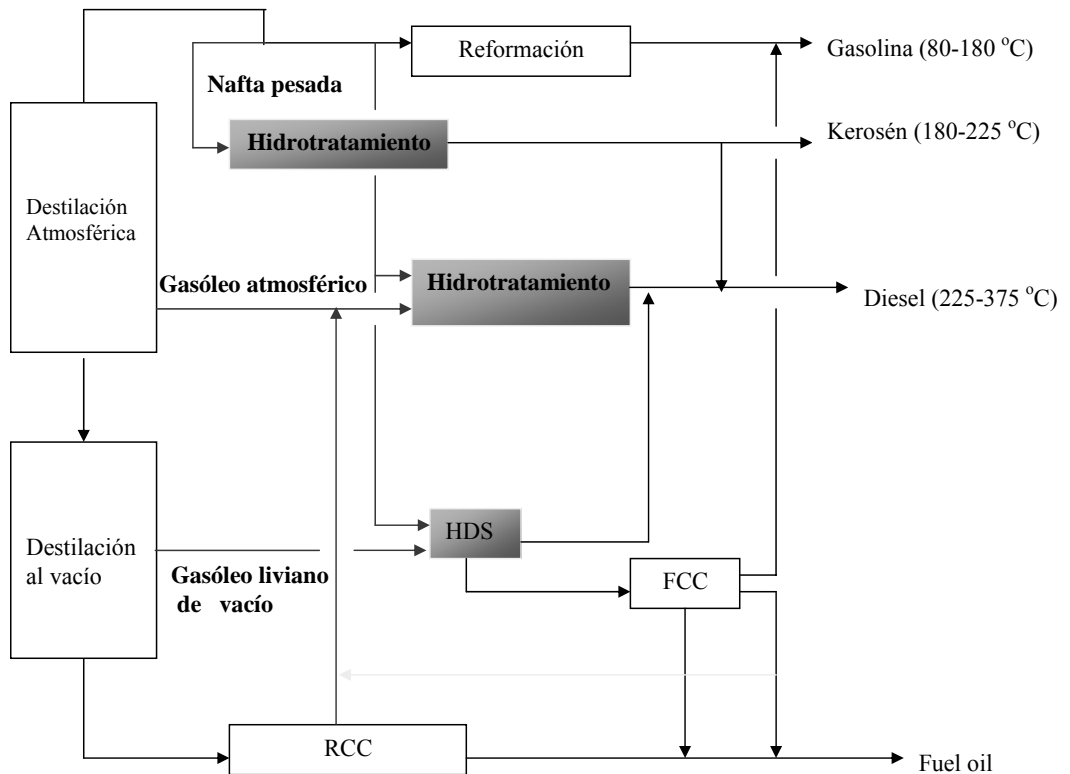


Figura N°5. Ubicación de las unidades de Hidrotratamiento en el esquema de refinación.

### 2.3.2. Impurezas y sus orígenes

Las impurezas presentes en los derivados del petróleo son parte integral de compuestos heteroátomos, compuestos en el crudo que están conformados por átomos distintos al carbono e hidrógeno, como el azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel, vanadio, hierro, sodio, calcio, y otros menos comunes, Meyer (2004 )

El tipo de compuesto que contiene la impureza, también depende del rango de destilación del corte de petróleo. Por ejemplo, destilados livianos, como nafta y kerosén, contienen azufre en forma de mercaptanos, sulfuros, polisulfuros, tiofenos y tiofenos sustituidos. Destilados medios, como el gasoil y el gasoil de vacío, pueden contener además moléculas más pesadas, tipo benzotiofeno y dibenzotiofeno. Los residuos contienen compuestos aún más pesados, como los benzonaftotiofenos y poli aromáticos heterocíclicos con uno o más anillos tiofénicos, Leprince ( 2001).

Además, de las impurezas, los cortes de petróleo a hidrotratar pueden contener productos insaturados, susceptibles de hidrogenarse. En primer lugar se encuentra los aromáticos y poli aromáticos, cuyo número de anillos aromáticos incrementa con el rango de destilación. Y en segundo lugar, las olefinas, compuestos originalmente ausente en los cortes del petróleo, pero presentes en ciertas alimentaciones a los procesos de hidrotratamiento, debido a que provienen de unidades previas de craqueo.

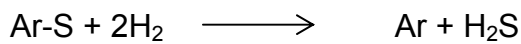
### **2.3.3. Química del proceso**

El hidrotratamiento pertenece a la clase de conversión que involucra reacciones con hidrógeno. El término “hidrotratamiento” es limitado a reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación, en las cuales se remueven heteroátomos (especialmente, azufre, nitrógeno y oxígeno) y tienen lugar algunas hidrogenaciones de dobles enlaces en los anillos aromáticos.

La química del proceso de hidrotratamiento puede dividirse de acuerdo al tipo de reacción según la siguiente categoría:

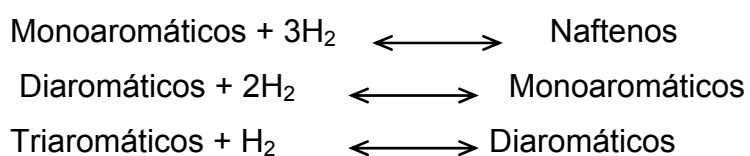
hidrodesulfuración, hidrodetrificación, hidrogenación de olefinas, e hidrogenación de aromáticos. Las categorías consideradas en este modelo, son la hidrodesulfuración y la hidrogenación de aromáticos, que se describen a continuación.

La reacción de hidrodesulfuración se considera exotérmica, irreversible bajo las condiciones de reacción empleadas industrialmente. Según Chowdhury (2002), puede ser descrita en forma general para cualquier compuesto aromático azufrado, como sigue:



La facilidad con la que se dan las reacciones de hidrodesulfuración es dependiente del tipo de componente. Componentes de puntos de ebullición bajos son desulfurados más fácilmente que aquellos con alto punto de ebullición. La dificultad de remoción del azufre incrementa en el orden de parafinas, naftenos y aromáticos, Girgis y Gates, (1991).

Las reacciones de hidrogenación de aromáticos, son de tipo reversible y exotérmica, con valores de conversiones en el equilibrio menores al 100% en condiciones normales del proceso, separándose del equilibrio a medida que aumenta la temperatura. Su estequiometría, dependen de los tipos aromáticos presentes en el corte de petróleo, y pueden describirse como sigue, Chowdhury (2002)



En cuanto a las reactividades del proceso se tiene la siguiente generalización: el naftaleno y naftalenos sustituidos son de un orden en magnitud más reactivos que el benceno y el benceno sustituido como consecuencia de una estabilización por resonancia de las especies aromáticas. Las reactividades relativamente altas del naftaleno se extienden a los monoaromáticos y diaromáticos. Girgis y Gates, (1991)

El catalizador de hidrotratamiento comprende un soporte óxido en base a alúminas, que ofrece una gran área específica, para depositar una fase activa altamente dispersa, en la forma de molibdeno ó tungsteno, promovido por cobalto y níquel. De esta manera, las formulas comúnmente usadas son CoMo, NiMo, NiW, dependiendo del objetivo del proceso. Por ejemplo el CoMo es empleada para la hidrosulfuración, y el NiMo es empleada para la hidrogenación y la hidrogenitrogenación.

#### **2.3.4. Variables principales de operación**

Las principales variables de operación desde el punto de vista cinético y termodinámico del proceso de hidrotratamiento, son la temperatura del reactor, la presión parcial del hidrógeno y la velocidad espacial horaria.

La temperatura esta generalmente entre 350 y 400°C, pero debido al efecto exotérmico de las reacciones de hidrotratamiento, un gradiente de temperatura se establece en el lecho catalítico. Cuando la temperatura excede los 410°C, el craqueo es muy severo y no puede ser manejada con la presión parcial del hidrógeno. Además a

altas temperaturas, la hidrogenación de los poliaromáticos precursores del coque, se limita termodinámicamente, y además compuestos insaturados tienden a condensar. Esto genera la desactivación del catalizador, por deposición de coque. La máxima temperatura del lecho, depende del tipo de alimentación y la calidad del producto (contenido de azufre, estabilidad térmica, contenido de aromáticos), Leprince (2001).

La presión parcial del hidrógeno favorece las reacciones principales de hidrogenación y minimiza las reacciones secundarias de producción de gas y deposición de coque en la superficie del catalizador. El consumo de hidrogeno al igual que la temperatura esta asociado al tipo de alimentación y a la calidad del producto.

La velocidad espacial horario de líquido, se refiere a una relación entre el volumen de alimentación y el volumen de catalizador por hora. Depende de la actividad del catalizador, el tipo de alimentación y la presión parcial de hidrógeno.

### **2.3.5. Descripción del proceso**

En la figura N°6, se ilustra un diagrama general del proceso de hidrotratamiento del gasoil. La alimentación se mezcla con hidrógeno fresco e hidrógeno de reciclaje, y se precalienta con el efluente del reactor. Esta corriente se alimenta un reactor de lecho escurrido, como se ilustra en la figura N°7, en el cual la fase líquida (gasoil) y gaseosa (hidrógeno) fluyen simultáneamente en forma descendente a lo largo del lecho fijo de partículas del catalizador (CoMo o NiMo), con un comportamiento análogo al flujo pistón. La sección de separación, esta conformada por un separador de alta presión



(55bar) el cual permite el reciclo de un gas rico en hidrógeno, un separador de baja presión (5 bar) que separa el gas con un alto contenido de sulfuro de hidrógeno, y finalmente un despojador para remover las fracciones livianas del gasóleo tratado

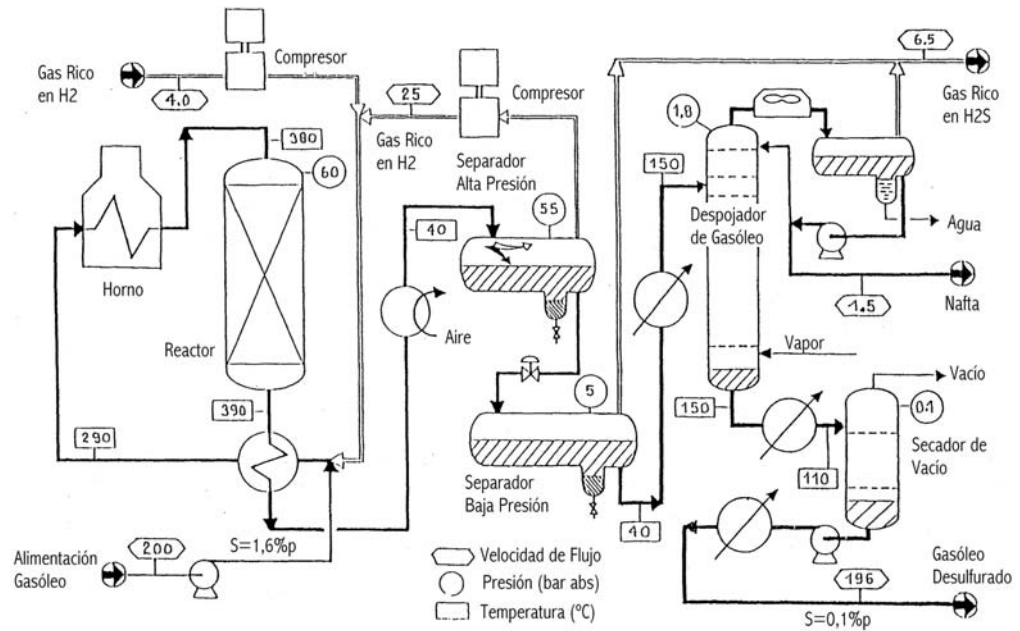


Figura N°6 Esquema simplificado del proceso de hidrotratamiento de gasóleo

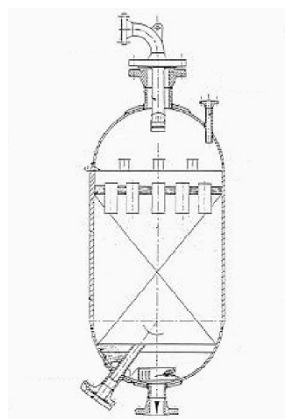


Figura N°7 . Esquema de un reactor de hidrotratamiento de gasóleo

## 2.4. Conclusión

Entre las destilaciones analíticas preliminares de interés en este trabajo, se encuentran la ASTM D2887 y la ASTM D86, que pueden relacionarse, mediante correlaciones reportadas en la literatura. En este sentido, se seleccionó la ASTM D86 para su predicción, por ser la más simple en cuanto a la facilidad de modelar el sistema, ya que puede ser simulada por una cadena de destilaciones de instantáneas, con la combinación de balances de materia y leyes de equilibrio líquido vapor para mezclas continuas.

El concepto de densidad de una mezcla discreta, se expresa en función de la composición de sus componentes y de las propiedades de los mismos, como peso molecular y volumen molar, este concepto, puede ser extendido a una mezcla compleja descrita bajo un comportamiento continuo.

La calidad del gasoil en términos del producto comercial “diesel”, se evalúa a través de los parámetros básicos de la caracterización la curva de destilación y la densidad, ya que existen correlaciones para predecir otras propiedades importantes, como se evidencia en el índice de cetano.

El proceso de hidrotratamiento tiene como principal objetivo eliminar contaminantes en las fracciones de petróleo, pero su campo de acción va desde encontrar especificaciones de productos terminados o preparar la alimentación a otros procesos de refinería, susceptibles a estos contaminantes. Estos

contaminantes e impurezas, susceptibles a hidrogenarse son compuestos conformados por azufre, nitrógeno y metales.

La química del proceso de hidrotratamiento está regida por reacciones de hidrogenólisis, para remover las impurezas, y de hidrogenación por presencia de aromáticos y olefinas en la carga. En este modelo se han considerado las reacciones de hidrodeshulfuración e hidrogenación de aromáticos.

La reacción de hidrodeshulfuración se considera irreversible y exotérmica, mientras que la reacción de hidrogenación son reacciones reversibles y endotérmicas. En orden favorecer estas reacciones, las principales variables de operación son la temperatura y la presión parcial de hidrógeno.

La reacción sucede en un reactor de lecho fijo con un modo de operación de lecho escurrido, donde la fase líquida (gasoil) y gaseosa (hidrógeno) fluyen simultáneamente en forma descendente a lo largo del lecho fijo de partículas del catalizador (CoMo o NiMo), con un comportamiento análogo al flujo pistón.



## **CAPITULO 3**

**MODELAJE CINETICO, AGRUPAMIENTO**

**Y MEZCLAS CONTINUAS**

---

---

### 3.1. Introducción

Los modelos de refinación actuales, dedican poca atención al contexto de la relación termodinámica-composición y se interesan enormemente sobre la logística de la planta, usando modelos simples de descripciones agrupadas, donde las especies químicas individuales no aparecen. A pesar de que esta vía puede ser satisfactoria para operar el proceso, puede ocultar información para mejorar procesos con importantes roles reservados en el futuro, como el hidrotratamiento (HDT) y el hidrocraqueo (HDC), Medeiros (2002).

La idea básica de los modelos agrupados es la asociación de una propiedad por ejemplo reactividad, con la identidad o índice de las especies agrupadas. En la revisión de los modelos agrupados, se encuentran dos clasificaciones, de acuerdo a la estrategia de agrupamiento aplicada, modelos discretos y modelos continuos. En los modelos discretos, será frecuentemente la asociación de una constante de velocidad con el punto de ebullición, solubilidad u otro índice de los agrupamientos. En los modelos continuos, un índice tal como el número de carbono será una medida de la constante de velocidad, y una integración sobre los límites de la mezcla permite evaluar el comportamiento de la misma, Klein, (1993).

Las fracciones de petróleo, los aceites vegetales y las soluciones poliméricas son mezclas tienen una composición compleja y expresar su composición en forma de cantidades convencionales, tales como fracción molar o fracción de peso, no es posible, en tal sentido el concepto de continuidad para describir la composición de dichas mezclas, abre una alternativa. La principal idea de este

método es la aplicación de una función de distribución continua, en lugar de las fracciones molares y peso para la representación de la composición de la mezcla, Modarres, (2001).

Aunado a esto, para los cálculos de equilibrio de fase para estas mezclas, se cuenta con un método poderoso desarrollado en las dos décadas pasadas, conocido como termodinámica continua, donde las propiedades de equilibrio para mezclas continuas son descritas como una extensión de los métodos termodinámicos para mezclas discretas. En tal sentido, para aplicar el equilibrio de fase de mezclas continuas al diseño de ingeniería, uno de los procedimientos más simples desarrollados, es la integración del balance de materia con la Ley de Raoult, acoplados con los métodos de integración numérica o aproximación de funciones para resolver las ecuaciones de balance de materia, Cotterman y Prausnitz (1985).

En este capítulo se sientan las bases para el planteamiento de la estrategia de agrupamiento adecuada, desde su selección hasta su aplicación. Para la selección, se realizó un análisis de estrategias revisadas, en términos la formulación del modelo aplicado, desde la caracterización de la alimentación, la selección de la red de reacción, las cinéticas consideradas, la estimación de los parámetros cinéticos, el comportamiento del reactor, y la estimación de propiedades del producto. Esto conlleva a la selección de una estrategia de agrupamiento continua, cuya aplicación, requirió abordar el tema de mezclas continuas, para comprender adecuadamente la descripción de este tipo de mezclas, y revisar las bases teóricas del equilibrio líquido vapor, para evaluar los cálculos de las destilaciones instantánea o flash en la arquitectura de la

termodinámica continua, que permitieran predecir la curva de destilación del gasóleo.



## 3.2. Agrupamiento

### 3.2.1. Estrategias Discretas

Ramage, et. al. (1987), desarrollaron un modelo cinético para reformación catalítica, la caracterización de la nafta se realizó por técnicas de cromatografía de gases y espectrometría de masa. El criterio utilizado para establecer los grupos de “características similares” fue el efecto del número de carbono de cada familia de compuestos (parafinas, ciclohexanos y ciclopentanos) en la constante termodinámica de equilibrio, lo que conllevó a trece (13) agrupamientos. Al definir el mínimo número de agrupamiento por ende se tiene la menor red de reacción, y el menor número de parámetros cinéticos. Sin embargo, el nivel de agrupamiento requirió ser incrementado para lograr predecir propiedades del producto, de 13 a 24 agrupamientos, y con esto se incremento la complejidad en la estimación de los parámetros cinéticos.

Allen y Liguras (1989), desarrollaron un modelo cinético para el craqueo catalítico. La caracterización del destilado de vacío se realizó a partir de un detalle analítico estructural, por la combinación de técnicas analíticas; como cromatografía de gases-espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear (RMN). La estrategia de agrupamiento en función de compuestos de clases similares se realizó a través del uso del concepto de contribución por grupo funcional, en donde cada agrupamiento representa una estructura química. La red de reacción se planteó de acuerdo a las reacciones de craqueo de compuestos puros, y la definición de los mecanismos de reacción y los parámetros cinéticos, de acuerdo al concepto de

contribución por grupo. Este modelo, conllevó a utilizar 20 pseudocompuestos con 23 parámetros de ajuste en la estimación de los parámetros cinéticos y permitió estimar las propiedades del producto.

Klein et al (1993), establecieron una estrategia de agrupamiento termoquímica para la pirolisis de hidrocarburos pesados. El agrupamiento de la alimentación, se fundamentó primero en la clase de compuestos (parafinas, alquilaromáticos y alquilciclohexanos) y segundo, en los pasos elementales de la pirolisis de cada miembro de una clase de compuestos que son restringidos por relaciones cuantitativas de estructura-reactividad (QSSR). La pirolisis de las cuatro familias de compuestos, desde el punto de vista del mecanismo se reduce a cuatro pasos elementales cuyos parámetros cinéticos pueden ser evaluados para cada familia, mediante el uso de las propiedades termoquímicas por relaciones de estructura y reactividad. Esta aproximación de agrupamiento reduce significativamente el número de parámetros cinéticos para el modelo.

Quann (1996), plantea un método de agrupamiento orientado a estructura, para sistemas de mezclas complejas en refinación de petróleo, por el concepto de contribución de grupo, por lo cual el detalle analítico involucra técnicas de avanzada como la resonancia magnética nuclear. En éste método cualquier molécula de hidrocarburo puede ser construida a partir de un conjunto de incrementos (parte de la molécula), que son una combinación específica de átomos de C, H, S, N y O., lo cual no permite diferenciar a los isómeros estructurales. Para la generación de la red de reacción, utiliza las reglas de reacción, para la selección de reactantes y generación de productos. Calcula los parámetros

cinéticos a partir de la relación estructura-reactividad, en la que se estudia la capacidad que tiene un compuesto para reaccionar, desarrollada a partir de componentes individuales. Determina las propiedades del producto considerándolas como un promedio de las propiedades individuales de los componentes de la mezcla.

Froment, G.F. (1999), propuso un modelo cinético para procesos en refinación de petróleo ácido-catalizados, con aplicación al craqueo catalítico. La caracterización de un gasoil de vacío se logró con la aplicación de técnicas combinadas: cromatografía de gases, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear. El número de grupos de compuestos de esta caracterización fue 127, y cada grupo genera una red de reacción compleja, difícil de estimar. En tal sentido, el agrupamiento se definió en base en los pasos elementales de la química del ión carbonio, evitando el agrupamiento de especies y reacciones. La estimación de los parámetros cinéticos, se realizó mediante el concepto de evento único (ocurre una reacción a la vez), la relación de Polanyi (para estimar la energía de activación para los pasos elementales), y la restricciones termodinámicas.

### **3.2.2. Estrategias Continuas**

Verma R.P., et al (1996), propone un modelo de Agrupamiento Continuo para Simulación de Hidrocraqueo. En la caracterización de la mezcla de reacción, el punto de ebullición verdadero de la mezcla (TBP) es usado como índice de caracterización. En lo que se refiere a la red de reacción, se considera una reacción irreversible con una cinética de primer orden y la constante de velocidad es una función del TBP, lo cual permite reformular las ecuaciones de balance de

masa en términos de la constante de velocidad como una variable continua. Por último, la selectividad de las diferentes reacciones se involucra a partir una función de distribución novel, la cual determina la distribución de rendimiento fraccional de especies (formulada basada en la de data de craqueo de varios modelos de compuestos). El modelo se ajusta a través de cinco parámetros que definen la constante de velocidad como una función del punto de ebullición verdadero. La metodología de solución conlleva a un conjunto ecuaciones integro-diferenciales que requieren ser resueltas numéricamente para obtener rendimientos de varias fracciones como una función del tiempo de reacción.

Verma, R.P., et al, (1997), propone un Modelo Cinético para la Hidrodesulfuración. La caracterización de la alimentación considera el punto de ebullición verdadero (TBP) como índice de caracterización, para cada clase de compuestos (mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, etc). La red de reacción, esta conformado por un esquema de reacción paralela para cada clase de compuestos, la cinética de reacción es de Langmuir y la constante de velocidad es función TBP de acuerdo al estudio de modelos de compuestos, por lo cual es posible reformular las ecuaciones de balance de masa en términos de la constante de velocidad como una variable continua. Por último, el comportamiento del reactor se considera flujo pistón pseudohomogeneo característico de la operación comercial. La metodología de solución del modelo conlleva a un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales que requieren ser resueltas numéricamente para obtener la concentración de azufre a lo largo del lecho del reactor. El modelo se ajusta a través de cinco parámetros que definen la constante de velocidad como una función del punto de ebullición verdadero.

Zhao., et al (2002), propone un Modelo Cinético Diferencial basado en Fracción para simular el proceso de hidrodesulfurización de cualquier fracción de petróleo. La caracterización de la alimentación se obtiene una función continua entre cada propiedad física: concentración de azufre, distribución de azufre, rendimiento de cada fracción diferencial y el punto de ebullición verdadero (TBP). En la cinética de la reacción se considera de pseudo-segundo orden para el agrupamiento de fracciones aplicado, según estudios de reactividad previos. Y finalmente en lo que respecta a la obtención de las constantes de velocidad para cada fracción, se desarrollan tres métodos de ajuste de la función continua que relaciona la constante de velocidad y la TBP. Dos de los métodos son de ajuste sobre aproximación: regresión lineal y algoritmo genético aplicados sobre un modelo empírico y el tercer método es la función "spline", la cual mostró mejor efecto que los métodos mencionados.

Medeiros, et al. (2002), propone una arquitectura composicional para la caracterización de la alimentación aplicada en el modelaje del proceso de hidrotratamiento de diesel. Este trabajo propone una metodología para modelar HDT, que consiste de: (1) Modelo composicional (MC) para la alimentación del HDT, mezclado (discreto-continuo), (2) El MC es entonado para una alimentación dada vía reconciliación con la data, (3) Red de reacción de HDT sobre la continuidad de especies reactivas y producto, permitiendo la influencia del tamaño de las especies sobre la cinética, (4) Modelo del reactor resuelto analíticamente, (5) Parámetros del modelo estimados con data piloto isotérmica. El MC se basa en un agrupamiento mezclado (discreto-continuo), el discreto se refiere a la agrupación por familias (aromáticos: mono, di, tri y tetra, benzotiofenos y dibenzotiofenos, etc) y el continuo: considera el

número de carbonos como un índice de caracterización que permita representar la composición de los agrupamientos discretos. Este MC discreto-continuo, permite estimar propiedades físicas de la corriente de producto como destilación TBP, mediante la estimación previa del modelo continuo que caracteriza la composición alimentación, los parámetros cinéticos para las 17 familias existentes en la alimentación y la aplicación de los modelos termodinámicos y técnicas de contribución de grupo (similares a los métodos de Joback).

### **3.2.3. Análisis de las estrategias de agrupamiento**

En los antecedentes descritos, se encuentran algunas estrategias de agrupamiento planteadas en función de desarrollar un modelo cinético predictivo de las propiedades del producto, tanto en los esquemas de agrupamiento discreto como en los esquemas de agrupamiento continuo.

Entre los esquemas de agrupamiento discreto de los años 80 que permitieron modelos cinéticos predictivos, cabe mencionar los modelos desarrollados por Ramage y Allen y Liguras, cuyo fundamento radica en una composición detallada de la alimentación, que ofrece cierta información estructural para la estimación de propiedades. En el modelo de Ramage, la composición detallada de la alimentación, una nafta de bajo rango de ebullición, se determina por un análisis combinado de cromatografía de gases (CG) y espectrometría de masa (MS). Sin embargo en el modelo desarrollado de Allen y Liguras para un gasóleo, la identificación molecular de un corte más pesado, requiere de la combinación de las técnicas analíticas mencionadas CG-MS, y técnicas analíticas

avanzadas como la resonancia magnética nuclear (RMN)., Gonzalez Y. et al., (2005)

En los esquemas de agrupamiento discreto de los años 90, como los de Klein, Froment y Quann, fundamentados en un agrupamiento de estructura-reactividad, asociados a reglas de reacción y mecanismos, si bien logran disminuir la complejidad en la estimación de los parámetros cinéticos, solamente Quann, indica la posibilidad de estimar propiedades de la corriente, en función del conocimiento estructural de las compuestos presentes en las fracciones, por técnicas analíticas avanzadas como la resonancia magnética nuclear (RMN).

Entre los esquemas de agrupamiento continuo que permitieron modelos cinéticos predictivos, cabe mencionar los modelos desarrollados por Medeiros y Verma, cuyo fundamento radica en reconstruir la composición detallada de la alimentación, con los datos disponibles del análisis global: (densidad, espectrometría de masa, destilación,...) a través de funciones de distribución, que permite la estimación de propiedades, mediante la aplicación de la termodinámica de mezclas continuas.

### **3.3. Mezclas Continuas**

#### **3.3.1. Descripción de una mezcla continua**

Para describir la composición de una mezcla continua, se usa una función de distribución que representa la probabilidad molar o másica de la fracción de los componentes de la mezcla en función del índice o variable de agrupamiento, cuya integral representa una función de distribución acumulativa de fracción, equivalente a la

sumatoria de las fracciones para las mezclas discretas, Cotterman y Prausnitz (1985).

$$\sum_i X_i = 1 \quad \text{es equivalente a decir} \quad \int_I F(I) dI = 1 \quad \text{Ecuación (V)}$$

La escogencia del tipo de función de distribución es determinada principalmente por su habilidad de representar adecuadamente un grado suficiente de aproximación, sin embargo otra consideración es la conveniencia matemática, para su resolución analítica. En tal sentido, por propósitos introductorios, y por simplicidad matemática, se ha seleccionada una de las funciones más utilizadas en la caracterización de mezclas de hidrocarburos, la función gamma aplicada por Whitson en 1983 para caracterizar fracciones de hidrocarburos de alto peso molecular, y ampliamente usada por muchos autores.

La función de distribución gamma mencionada, puede describirse como sigue

$$F(I) = \frac{(I - \gamma)^{\alpha-1}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} * \exp\left[-\left(\frac{I - \gamma}{\beta}\right)\right] \quad \text{Ecuación (VI)}$$

donde:

I: índice ó variable de agrupamiento

$\gamma$ : parámetro que define el origen de la función

$\Gamma(\alpha)$ : función gamma.



$\alpha$ ,  $\beta$ : parámetros que determinan la media y la dispersión de la función, de acuerdo a las ecuaciones de media  $\theta$  y varianza  $\sigma$ , descritas a continuación

$$\theta = \alpha\beta + \gamma \quad \sigma^2 = \alpha\beta^2 \quad \text{Ecuación (VII)}$$

### 3.3.2. Equilibrio de mezclas continuas.

Las fracciones del petróleo, como el gasóleo, son sistemas típicos con composiciones continuas, conformado principalmente por familias de compuestos, que al ser descritos como series homologas, se puede asumir a las condiciones atmosféricas la coexistencia del comportamiento ideal del equilibrio líquido vapor, en tal sentido se pueden aplicar las leyes ideales mencionadas, para una mezcla continua, Wenjung y Qunfang (2003)

Para mezclas discretas la ley de Raoult plantea que la presión parcial de un componente  $i$  en el gas, es igual al producto de presión de vapor ó presión de saturación del líquido por su fracción molar. Y por la ley de Dalton, la presión parcial es el producto de la presión total por la fracción molar en el gas

$$y_i * P = x_i * P_i^{sat} \quad \text{Ecuación (VIII)}$$

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{P} = m_i$$

En donde:

P es la presión total

$P_i^{sat}$  es la presión de vapor del componente  $i$  a la temperatura del sistema.

$m_i$  : coeficiente de distribución

La combinación de la ley de Raoult y ley de Dalton, aplicada a mezclas continuas, plantea que la composición en la alimentación y en cada fase, no es más que la función de distribución respectiva  $F(I)$ , y permite expresar el comportamiento continuo de una fase con respecto a la otra:

$$F^V(I) * P = F^L(I) * P^{sat}(I, T) \quad \text{Ecuación (IX)}$$

Donde:

$I$ , es la variable de agrupamiento:

$F$ ,  $V$ ,  $L$  son subíndices que designan la alimentación, el vapor y el líquido respectivamente.

$P^{sat}$  es la presión de vapor en función de la variable  $I$  y a la  $T$  del sistema.

Además estas funciones de distribución deben cumplir con la condición de normalización, que indica que sumatoria de las fracciones molares en cada fase es igual a la unidad:

$$\int_I F_V(I) * dI = 1 \quad \int_I F_L(I) * dI = 1 \quad \text{Ecuación (X)}$$

La combinación de la Ley de Raoult y Dalton conlleva a que es necesario una expresión continua de Antoine para la presión de vapor, en tal sentido se puede combinar la Regla de Trouton con la de Clausius-Clapeyron, en función de la variable de agrupamiento y temperatura del sistema, Modarres (2001)

La ecuación de Clausius-Clapeyron

$$P^{sat}(I, T) = P_{atm} * \exp\left[A * \left(1 - \frac{I}{T}\right)\right] \quad \text{Ecuación (XI)}$$

Donde:

$P^{sat}$  = presión de vapor en función de la variable I y a la T del sistema.

$P_{atm}$  : Presión atmosférica

A: es la relación entre entalpía de vaporización y la constante de los gases,

T: temperatura del sistema

I: variable de agrupamiento

Y finalmente, la ecuación de Trouton, permite expresar la entalpía de vaporización como sigue:

$$\Delta H_{vap} = 90 * T_{eb} \quad \text{Joule/(mol K)} \quad \text{Ecuación (XII)}$$

$T_{eb}$ : temperatura de ebullición

### 3.3.3. Balance de materia de una unidad “flash” para mezclas continuas

Partiendo del balance de materia por componente  $i$  para una destilación instantánea o flash para mezclas discretas:

$$z_i = \xi * y_i + (1 - \xi) * x_i \quad \text{Ecuación (XIII)}$$

Donde:  $z$ ,  $y$  y  $x$ : son la fracción molar en la alimentación, líquido y vapor y  $\xi$  la fracción vaporizada.

Para la mezcla continua, para una destilación instantánea o flash, la representación de la composición de las corrientes es, la que se indica en la Figura N° 8.

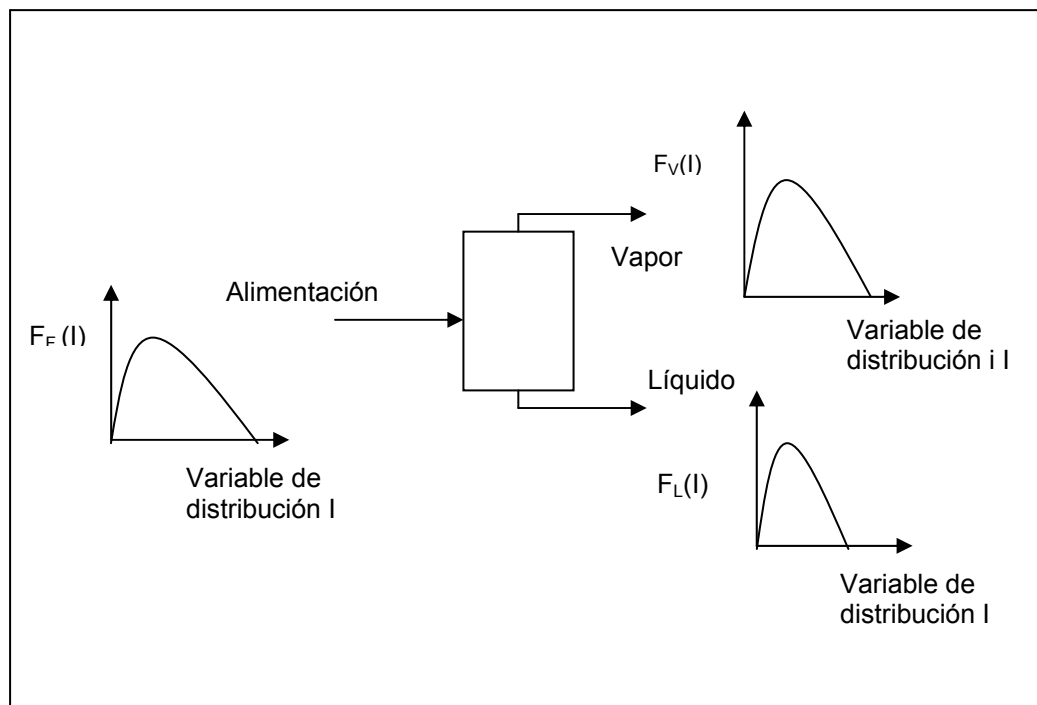


Figura N° 8. Equilibrio liquido vapor en mezclas continuas.

Fuente: Cotterman y Prausnitz (1985)

Lo que se traduce en:

$$F^F(I) = \xi * F^V(I) + (1 - \xi) * F^L(I) \quad \text{Ecuación (XIV)}$$

Para mezclas discretas la esencia del flash es resolver simultáneamente el balance de materia, el equilibrio de la fase, cumpliendo con las condiciones de normalización, conlleva al siguiente sistema de ecuaciones:

$$z_i = \xi * y_i + (1 - \xi) * x_i$$

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{P^{sat}}{P} = m_i$$

$$\sum_i x_i = 1 \quad \sum_i y_i = 1$$

Sustituyendo el coeficiente de distribución  $m$  en la ecuación de balance de materia

$$\frac{z_i}{y_i} = \xi + (1 - \xi) / m$$

Y la ecuación de la fracción molar de la fase de vapor para componente  $i$  quedaría:

$$y_i = \frac{z_i * m}{\xi * m + (1 - \xi)}$$

Esto indica que la fracción vaporizada puede obtenerse garantizando la condición de normalización de la fase de vapor y de la fase líquida

$$\sum \frac{z_i * m_i}{\xi * m + (1 - \xi)} = 1$$

Extendiendo este procedimiento a mezclas continuas

## ➤ Balance de materia

$$\eta_k^F * F_k^F(I) = \eta_k^V * \xi * F_k^V(I) + \eta_k^L (1 - \xi) * F_k^L(I)$$

Ecuación (XV)

## ➤ Ley de Raoult

$$\frac{\eta_k^V * F_k^V(I)}{\eta_k^L * F_k^L(I)} = \frac{P_K^{sat}(I, T)}{P} = m_K(I) \quad \text{Ecuación (XVI)}$$

## ➤ Condiciones de normalización

$$\sum_k \eta_k^L * \int_I F_k^L(I) dI = 1 \quad \sum_k \eta_k^V * \int_I F_k^V(I) dI = 1 \quad \text{Ecuación (XVII)}$$

La resolución del sistema de ecuaciones, para predecir la curva de destilación en términos de la fracción molar vaporizada, se refiere a combinar la relación de equilibrio con el balance de materia, para ello se introduce el coeficiente de distribución descrito por la Ley de Raoult en el balance de materia. Lo que permite expresar la función de distribución del líquido para cada familia k, como sigue

$$\frac{\eta_k^F * F_k^F(I)}{\eta_k^L * [1 + \xi * (m_K(I) - 1)]} = F_K^L(I) \quad \text{Ecuación (XVIII)}$$

Para cumplir la condición de normalización descrita, tanto la sumatoria de las fracciones como la integral de la función de distribución debe ser iguales a la unidad. Se tiene que:

Para  $\int F_K^L(I) * dI = 1$  se obtiene

$$\eta_k^L = \eta_k^F \int \frac{F^F(I) * dI}{[1 + \xi * (m_K(I) - 1)]} \quad \text{Ecuación (XIX)}$$

Si este desarrollo se aplica de igual manera a la fase de vapor,

$$\eta_k^V = \eta_k^F \int \frac{F^F(I) * m_K(I) * dI}{[1 + \xi * (m_K(I) - 1)]} \quad \text{Ecuación (XX)}$$

Finalmente, se debe cumplir la segunda condición de la normalización, de la sumatoria de las fracciones discretas tanto en el vapor o en el líquido debe ser igual a la unidad. Es decir,

$$\sum_K \eta_k^L - \sum_K \eta_k^V = 0 \quad \text{Ecuación (XXI)}$$

La solución del sistema se dirige a buscar un valor de fracción vaporizada que cumpla dicha condición. Al conocer dicha fracción a una temperatura, se puede repetir el procedimiento para la cadena de flash, conociendo la función de distribución del líquido de alimentación de la etapa siguiente.

### 3.4. Conclusión

Del análisis de las estrategias de agrupamiento presentado, las estrategias de agrupamiento discreto requieren de un detalle analítico exhaustivo de la corriente, para lograr predecir las propiedades, en cambio las estrategias de agrupamiento continuo permiten reconstruir este detalle analítico con un modelo de composición continua, que es factible de ser ajustado a través de un menor detalle analítico.

Entre las estrategias de agrupamiento continuo revisadas, Medeiros (2002), presentó una metodología para una descripción composicional del gasóleo, la cual es flexible y teóricamente significativa con el objeto de exhibir su mínima dependencia sobre la característica u origen del gasóleo. En este sentido, se selecciono como estrategia a aplicar, con la salvedad que en este caso se dispone de un menor detalle analítico del gasóleo.

Las fracciones de petróleo son mezclas complejas, cuya composición puede ser descrita a través de funciones de distribución continua, como la desarrollada por Whitson (1983), respecto a variables de caracterización de la mezcla, como punto de ebullición o peso molecular.

La extensión de la predicción del equilibrio de base de las mezclas discretas a mezclas continuas, descritas a través de funciones de distribución es posible, mediante la extensión de los balances de materia y las leyes de equilibrio de interés.



---

## **MATERIALES Y METODOS**

---

---



**CAPITULO 4**  
**METODOS NUMERICOS**

---

---

#### 4.1. Introducción

El modelo cinético predictivo se apoya en métodos numéricos, relacionados como la estimación de parámetros y la resolución numérica de integrales.

La estimación de parámetros, se usa en el modulo de desagrupamiento de la corriente de gasoil alimentado, para estimar los parámetros de la función de distribución gamma, que describe su comportamiento continuo. Para abordar esta técnica, fue necesario revisar algunos fundamentos relacionados con las técnicas de optimización.

La resolución numérica de integrales, a través de métodos de aproximación, se usan el modulo de caracterización para predecir la curva de destilación y específicamente en calculo de la separación instantánea de una mezcla continua, para resolver el balance de materia del equilibrio líquido vapor de mezclas descritas bajo un comportamiento continuo. Para abordar estos métodos, se seleccionan los recomendados por los autores para resolver estos tipos de sistemas.

## 4.2. Estimación de parámetros

Los problemas de estimación de parámetros surgen de la necesidad de ajustar un modelo matemático de forma conocida a unos datos obtenidos experimentalmente mediante determinaciones óptimas de los parámetros desconocidos, que minimicen la función error, la cual es una medida de la dispersión de los datos experimentales con la respuesta teórica del modelo previamente establecido. Este ajuste se realiza a través de la modificación de parámetros desconocidos en el modelo.

En forma general, un problema de optimización de parámetros es de la forma:

$$\begin{aligned} \text{Min } S(\mathbf{k}) &= \sum_{j=1}^m [y_j - f(\mathbf{x}_j, \mathbf{k})]^2 && \text{Ecuación (XIII)} \\ \mathbf{k} & \text{ s.t. } u(\mathbf{k}) > 0 \text{ y } h(\mathbf{k}) = 0 \end{aligned}$$

Donde  $\mathbf{x}$  es un vector de  $n$  variables continuas,  $\mathbf{k}$  es el vector de parámetros,  $m$  es el número de datos experimentales,  $y_j$  es el valor medido de la variable dependiente,  $f$  es el valor de la variable dependiente en el modelo,  $S(\mathbf{k})$  es la suma del cuadrado de los errores,  $u(\mathbf{k})$  es un vector de  $m$  restricciones de desigualdad y  $h(\mathbf{k})$  es un vector de restricciones de igualdad.

Para resolver este problema se procede con una secuencia iterativa: dado un valor inicial  $\mathbf{k}^{(0)}$  de los parámetros, se busca un nuevo valor  $\mathbf{k}^{(1)}$  el cual está más cerca del mínimo, tal que  $S(\mathbf{k}^{(1)}) < S(\mathbf{k}^{(0)})$ . Una vez que  $\mathbf{k}^{(1)}$  ha sido obtenido se procede a buscar  $\mathbf{k}^{(2)}, \mathbf{k}^{(3)}, \dots$

La naturaleza exacta del problema de estimación de parámetros dependerá del tipo de modelo matemático. La mayoría de estos problemas son no lineales con respecto a los parámetros y la linealidad de un modelo con respecto a los parámetros puede influir en la manera en la cual estos parámetros son determinados, lo que está relacionado con las técnicas de optimización aplicadas, que se abordarán posteriormente.

Existen diversas técnicas de optimización para estimar el vector  $k$  tal que minimicen la función error  $S(k)$ . La primera clase son los técnicas de programación matemática no lineal, y la segunda clase es la denominada técnicas heurísticas.

- Técnicas de Programación matemática no lineal: están basadas en los métodos de gradiente, y son los más comúnmente usados porque tienen la propiedad de converger rápidamente. Consiste de un proceso iterativo que comienzan con un valor inicial de  $k$  y luego mediante ecuaciones que involucran derivadas de primero y segundo orden se determina el próximo valor que conducirá a la función objetivo hacia un mínimo. Las desventajas de éste método es que suele converger a mínimos locales cuando se proporcionan valores iniciales muy alejados de los valores óptimos y pierde precisión cuando no se posee una forma de calcular las derivadas analíticamente.
- Técnicas Heurísticas: Los métodos heurísticos buscan una solución mediante la evaluación de la función objetivo en puntos muestreados aleatoriamente de la región factible, por lo que son menos influenciados por la forma de las ecuaciones y no requieren valores iniciales cercanos. El

mayor inconveniente es que se requiere mucho tiempo de computación y si el problema de optimización no está acotado, conseguir el rango de búsqueda que contenga el óptimo puede ser una tarea que requiere mucho tiempo.

En este sentido, cuando se tienen valores teóricos que en general son buenas aproximaciones, no está mal utilizar métodos programación no lineal exacta, por lo menos en una primera fase, y luego, en base a los resultados decidir si se requiere o no utilizar otros métodos.

Los diferentes tipos de métodos que existen dentro de ésta categoría se basan en el mismo principio, en el cálculo del gradiente, donde el nuevo de vector de parámetros  $k$ , se puede describir como sigue:

$$k^{(1)} = k^{(0)} - \lambda * R * g \quad \text{Ecuación (XIV)}$$

Donde  $\lambda$  es un escalar,  $R$  una matriz, y  $g$  el vector gradiente de  $S(k)$  dado por:  $g_i = \partial S / \partial k_i$

Los métodos del gradiente se diferencian uno del otro en la forma en que se escoge  $R$  y  $\lambda$ ,  $R$  determina la dirección de búsqueda y  $\lambda$  la magnitud del paso en la dirección de  $R$ , a continuación se describen algunos de estos métodos

El método del Steepest Descent utiliza  $R = I$ . Su convergencia es lenta en la mayoría de los problemas prácticos.

El método de Newton-Raphson, utiliza  $\mathbf{R} = \left[ \frac{\partial^2 S}{\partial \mathbf{k}^2} \right]^{-1} = \mathbf{G}^{-1}$  o inversa del hessiano. Se ejecuta satisfactoriamente cuando se está cerca del mínimo pero presenta dos dificultades principales: i) cuando se está lejos del valor mínimo de S ya que la dirección de búsqueda no garantiza la reducción de S para cualquier valor de  $\lambda$ ; y ii) se requiere calcular las segundas derivadas de S, lo que usualmente es un procedimiento laborioso.

Una solución alternativa sugerida por Levenberg, Marquardt y Goldfeld, se conoce como el método de Levenberg- Marquardt y consiste en escoger:

$$\mathbf{R} = [\mathbf{G} + v*\mathbf{I}]^{-1} \quad \text{Ecuación (XV)}$$

El valor del escalar  $v$  puede ser determinado por ensayo y error. Para evitar la evaluación de las segundas derivadas en el cálculo del Hessiano, se propone el método de Gauss-Newton donde se reemplazan los componentes  $G_{ij}$  de la matriz  $\mathbf{G}$  por la aproximación:

$$G_{ij} \cong 2 * \sum_{j=1}^m \frac{\partial f_j}{\partial k_i} * \frac{\partial f_j}{\partial k_l} \quad \text{Ecuación (XVI)}$$

### 4.3. Aproximación numérica de integrales

Los metodos de aproximación numérica de integrales reportados por Cotterman (1985), para predecir el equilibrio líquido vapor de sistemas de mezclas complejas, cuya composición es descrita a través de funciones de distribución tipo gamma, son el método de los



momentos y el método de la cuadratura gaussiana, cuyos fundamentos se describen a continuación.

- El método de los momentos usa la guía de la ecuación de balance, para generar un solución aproximada, multiplicando cada uno de los términos del balance por la variable de agrupamiento  $I$  e integrando sobre el rango pertinente de  $I$ , lo que genera una relación entre el momento estadístico  $r$  de la función de distribución, que se puede expresar como sigue:

$$M_r = \int_I I^r * F(I) * dI \quad \text{Ecuación (XVII)}$$

Donde:

$M_r$ : es el momento estadístico  $r$ -ésimo de la función  $F(I)$ , y  $r = (1, 2, \dots, \infty)$

Aplicando este concepto al balance de materia, se puede generar la ecuación de momentos como sigue:

$$\eta_k^F M_{r,k}^F = \eta_k^V * \xi * M_{r,k}^V + \eta_k^L * (1 - \xi) * M_{r,k}^L \quad \text{Ecuación (XVIII)}$$

- El método de la cuadratura introduce la integración numérica como la sumatoria de funciones peso, evaluadas a valores específicos de la variable de integración llamada puntos de cuadratura.

$$\int_I F(I) * dI = \sum_{p=1}^s w_p * F(I_p) = 1 \quad \text{Ecuación (XIX)}$$

Donde  $w_p$  es el factor peso y  $F(I_p)$  es la función de distribución evaluada en cada punto de cuadratura.

En este caso, el balance de materia evaluado en cada punto de cuadratura puede expresarse como sigue:

$$\eta^F * F^F(I_p) = \xi * \eta^V * F^V(I_p) + (1 - \xi) * \eta^L * F^L(I_p)$$

Ecuación (XX)

Para especificar los puntos de cuadratura y los factores pesos se selecciono un tipo de cuadratura gaussiana (determinada por el rango de la variable  $I$ ) y el número de puntos de cuadratura. Usando el peso molecular como variable de distribución  $I$  se selecciona un metodo integración semiinfinita, cuadratura de Gauss Laguerre para una variable de distribución entre valor gamma y el infinito.

#### 4.4. Conclusión

En el método de los momentos, cuando las funciones de distribución son conocidas, o tienen un resultado analítico factible, el sistema conlleva a un sistema de ecuaciones algebraicas. Sin embargo, el cierre de la ecuación del balance de materia implica satisfacer las ecuaciones de los momentos desde ( $r=1,2,.. \infty$ ), y al considerar que la función de distribución gamma tiene sólo dos parámetros a evaluar, se tienen solamente dos ecuaciones de momento, lo que introduce cierto error en el balance de materia.

En el método de la cuadratura puede ser usada una función de distribución arbitraria, analítica o no, el sistema siempre se convierte en un sistema de ecuaciones algebraicas. Además, el cierre del balance de materia se hace más efectivo al evaluar las funciones de distribuciones de las corrientes de salida, vapor y líquido, para cada punto de cuadratura.



**CAPITULO 5**  
**TÉCNICAS DE CONTRIBUCIÓN POR GRUPO**

## 5.1. Introducción

La base del diseño y simulación de muchas unidades de procesamiento químico, es un grupo de propiedades termodinámicas y físicas de los compuestos en el proceso, que están bajo alguna forma de transformación. Sin embargo, no siempre es posible encontrar valores experimentales de las propiedades para compuestos de interés. Ya que no es posible medir tantas propiedades como las requeridas, los métodos de estimación son generalmente aplicadas en esta y otras situaciones similares, Marrero Gani (2001).

Para la estimación de propiedades de compuestos puros, métodos de contribución por grupo como los desarrollados por Lydersen, Joback, Ambrose, Klincewicz y Reid, y Constantinou, han sido ampliamente usados. En estos métodos, la propiedad de un compuesto es función de parámetros dependientes de su estructura, los cuales son determinados por la frecuencia de ocurrencia de cada grupo molecular y su contribución.

Estos métodos presentan la ventaja de una estimación rápida sin requerimiento sustancial de recursos computacionales. Sin embargo, muchos de estos métodos, son limitados en cuanto su capacidad de precisión, en cuanto a distinguir entre isómeros debido a la simplificación de la estructura molecular, o en la extrapolación de compuestos pesados. En este sentido, Skander y Chitour (2002), y Marrero Gani (2001), proponen nuevos métodos que abordan las desventajas descritas.

En este capítulo, se abordaron los métodos de contribución por grupo de estos autores, para la predicción la temperatura de ebullición y el volumen molar de familias de compuestos presentes en el gasoil.

## 5.2. Temperatura de ebullición normal

Hay pocos métodos propuestos para estimar el punto de ebullición normal. Algunos métodos como los propuestos por Lyman y Reid, requieren además de la estructura molecular, algunos parámetros adicionales como la temperatura crítica, la refracción molar, el potencial de ionización etc., estos parámetros adicionales pueden ser estimados por métodos de contribución por grupo, pero la propagación del error por esta vía sería muy alta.

El primer método que depende exclusivamente de la estructura molecular fue propuesto por Joback, quien usó algunos grupos funcionales y evaluó las contribuciones de estos grupos para el punto de ebullición normal. Este método permite la estimación de propiedades muy rápidamente, pero falla en algunos aspectos como la distinción entre isómeros debido a la simplificación de la estructura molecular, o en la extrapolación de compuestos pesados. Skander y Chitour (2002).

En este sentido, Skander y Chitour (2002), y Marrero Gani (2001), proponen nuevos métodos que abordan las desventajas descritas por el método de Joback.

Skander y Chitour (2002), proponen un método de contribución por grupo, el permite capturar la diferencia entre isómeros, para estimar temperatura de ebullición, temperatura de congelación y densidad líquida a 20° C de compuestos puros. Este trabajo fue llevado a cabo sobre la base de propiedades compiladas de compuestos puros, obtenidas exclusivamente de la Base de Datos Termodinámica (TRC 1994). Este estudio concierne solamente a hidrocarburos



pertenecientes a las siguientes familias: n-parafinas, isoparafinas, olefinas, alquinos, naftenos y aromaticos, a causa de su predominancia en la industria petrolera. Es importante mencionar, que los anillos condensados no son considerados en este trabajo,

La ecuación básica para determinar el punto de ebullición de un compuesto a través del método propuesto por Skander es la descrita a continuación y detalles de la aplicación de este método se indica en anexos.

$$T(K) = a + b * \sum N_i * T_{Ci} + c \left( \sum N_i * T_{Ci} \right)^m$$

Ecuación (XXI)

Donde:

T(K) : es la Temperatura estimada en K

N<sub>i</sub>: es el número de veces de ocurrencia del grupo funcional i

T<sub>ci</sub>: es la contribución del grupo funcional i

a,b,c y m: son constantes fijas para la determinación de la temperatura de ebullición

En la tabla 1, se comparan las desviaciones absolutas promedios en términos de la temperatura de ebullición entre los distintos métodos mencionados y el método propuesto por Skander y Chitour (2002).

Tabla 1. Desviación en la predicción de la temperatura de ebullición

Comp.	n- parafinas	i- parafinas	Olefinas	Alquinos	Naftenos	Arom.
Temperatura de Ebullición Desviación Absoluta (%)						
Joback (1984)	48.79	9.62	2.29	7.70	24.22	29.48
Constantinou (1994)	6.28	1.89	3.27	3.98	3.59	4.42
Skander y Chitour (2002)	0.11	0.78	0.61	0.39	0.99	0.95

Fuente: Skander y Chitour (2002)

Otro método de estimación que viene a abordar las desventajas descritas anteriormente, es el desarrollado por Marrero y Gani (2001), para la estimación de propiedades de compuestos orgánicos, específicamente es capaz de abordar aquellos compuestos de altos peso molecular, que no pueden ser manejados por otros métodos. El presente método permite estimar las siguientes propiedades: punto de ebullición normal, temperatura crítica, presión crítica, volumen crítico, entalpía estándar de formación, entalpía de vaporización, energía estándar de Gibbs, punto normal de fusión y entalpía estándar de fusión. Las tablas de contribución por grupo han sido desarrolladas por regresión usando una data de más de 2000 compuestos en un rango de carbono de tres a 60, incluyendo compuestos poli cíclicos grandes y complejos. Esta estimación es desarrollada a través de tres niveles. El primer nivel usa

contribuciones de grupos simples que permite describir una amplia variedad de compuestos orgánicos, mientras que los niveles superiores involucran grupos estructurales y poli funcionales que proveen mas información de aquellos fragmentos moleculares que a través del primer grupo no es posible.

La ecuación básica para determinar el punto de ebullición de un compuesto a través del método propuesto por Marrero-Gani (2001) se describe a continuación y detalles de la aplicación de este método se indica en anexos.

$$T(K) = 222.543 * \ln\left(\sum N_i * T_{Ci}\right) \quad \text{Ecuación (XXII)}$$

Donde :

T(K): es la Temperatura estimada en grados kelvin

Ni: es el número de veces de ocurrencia del grupo funcional i

Tci: es la contribución del grupo funcional i

Estas contribuciones a su vez se desglosan en tres categorías:

$$\sum N_i * T_{Ci} = \sum [(N_i * T_{Ci})_I + (N_i * T_{Ci})_{II} + (N_i * T_{Ci})_{III}]$$

Donde los subíndices I II y III se refieren a las contribuciones de grupos funcionales del grupo 1, 2 y 3. La estimación de la temperatura utilizando la contribución del primer grupo es obligatoria para cualquier compuesto y es el único dato necesario en el caso de moléculas sencillas. El segundo y tercer grupo permiten un nivel de

detalle mayor y mejor aproximación en el caso de moléculas complejas con distintos tipos de grupos funcionales.

Finalmente en el caso de la temperatura de ebullición, de acuerdo a lo planteado se dispone de dos métodos para una buena predicción, el método de Skander y el método de Marrero Gani. En este sentido fue necesario realizar un análisis comparativo de ambos métodos, para las familias de compuestos presentes en el gasoil, ver tabla 8.

El análisis comparativo indicó que para la mayoría de las familias presentes en el gasoil, el método de Skander ofrece buenos resultados, excepto para los triaromaticos, benzotiofenos y dibenzotiofenos, que por su característica de compuestos complejos y polifuncionales, requirieron ser abordados por el método de Marrero Gani.

Adicionalmente el caso de la familia de los diaromaticos, que presenta un desviación en la predicción similar en los dos métodos, fue disminuida haciendo un ajuste en el método de Skander, que se detalla a continuación.

Para el caso particular de los diaromáticos el método de Skander no presentaba una contribución por anillos bencénicos fusionados, por lo que inicialmente se tomó como dos anillos bencénicos separados obteniendo la desviación con respecto a los datos bibliográficos, indicadas en la Figura N°9

Se puede observar que las gráficas son prácticamente paralelas, lo que lleva a pensar que se existe un error sistemático que permite buscar un factor único de contribución para anillos bencénicos

fusionados que minimice dicho error. Se observa que el error absoluto es casi constante para todos los puntos. Este error se suma a las temperaturas calculadas por Skander y se obtiene una mejora en la predicción, ver figura N°10.

Tabla 2. Desviaciones en la predicción de la temperatura de ebullición por los Métodos de Skander y Marrero Gani

Familia	AAE Skander	MaxE Skander	AAE MarrerGani	MaxE MarrerGani
Parafinas	0.43	1.56	4.83	8.44
Cicloparafinas	1.36	3.14	2.92	7.74
Dicicloparafinas	0.07	0.07	0.99	0.99
Tricicloparafinas	-----	-----	-----	-----
Monoaromaticos	0.80	1.95	4.92	7.60
Diaromaticos sin ajuste	8.37	12.27	4.47	12.35
Diaromaticos con ajuste	1.47	3.41	4.47	12.35
Triaromaticos	18.75	18.75	2.38	2.38
Benzotiofenos	No aplica	No aplica	5.98	5.98
Dibenzotiofenos	No aplica	No aplica	0.16	0.16

AAE: error relativo promedio absoluto      MaxE: error relativo promedio máximo

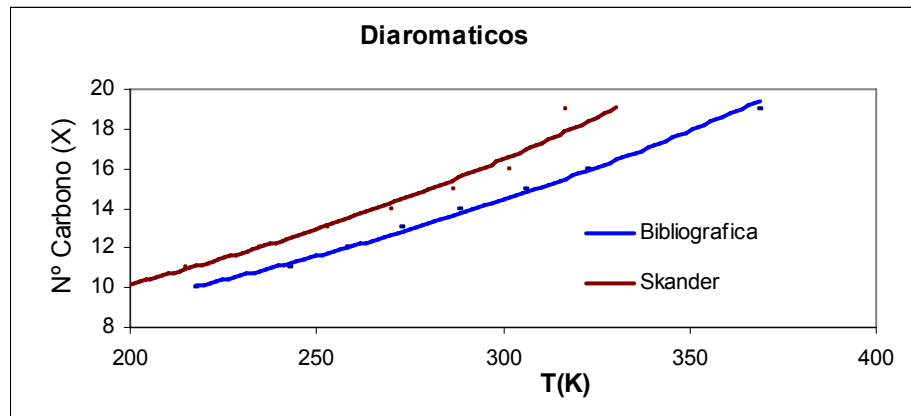


Figura N°9. Predicción de la temperatura de ebullición por Skander para la familia de diaromaticos

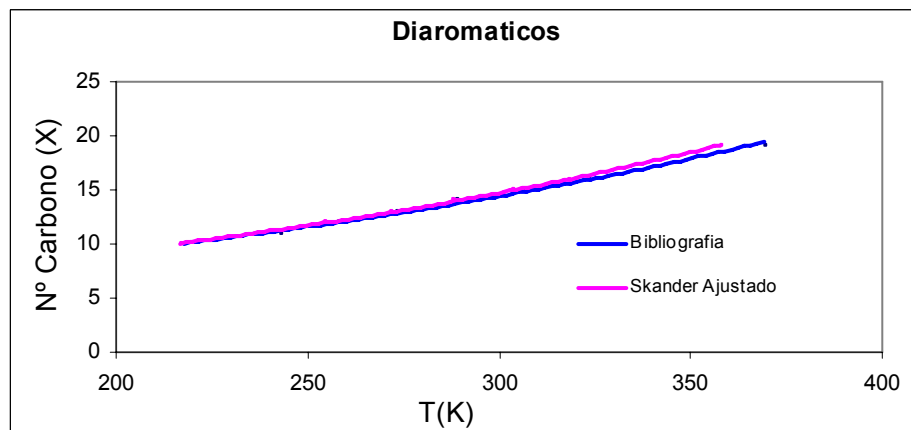


Figura N°10. Predicción de la temperatura de ebullición por Skander (diaromaticos) con ajuste.

### 5.3. Volumen Molar

Los volúmenes específicos de líquidos son más fáciles de medir experimentalmente que los volúmenes de gases, y, para la mayoría de los materiales conocidos se dispone al menos de una medición. Por ello de ser posible, se usaran los datos experimentales de preferencia a las ecuaciones de correlación que se estudiarán posteriormente. Esto se debe, a que no hay una ley conveniente para un líquido perfecto, sobre el cual basar las estimaciones P-V-T, tal como la ley del gas perfecto para los sistemas gaseosos. En este sentido, todas las técnicas confiables de estimación para las relaciones P-V-T de un líquido requieren al menos un punto de referencia experimental o un valor exacto del volumen crítico. El único punto de referencia conveniente (además del crítico) en el que las técnicas de estimación del volumen del líquido se han estudiado específicamente, es el punto de ebullición normal, Reid et al. (1987)

En este orden, para la estimación del volumen molar del líquido en el punto de ebullición normal, si se conoce con exactitud el volumen y la presión crítica o si puede estimarse con una exactitud razonable, se pueden usar los métodos de correlación, similares al método de Benson, en caso contrario, se pueden aplicar métodos aditivos, o de contribución por grupo como el método de Lebas, Reid et al. (1987).

La correlación más usada para predecir la densidad o volumen molar de líquidos orgánicos a cualquier temperatura, es la correlación de Rackett, usando como parámetro de entrada el volumen molar en el punto de ebullición normal y las condiciones de presión crítica y temperatura crítica, y para la estimación de estos parámetros se pueden usar métodos de contribución por grupo. Sin embargo, esta

combinación de métodos, puede conllevar a una propagación del error considerable. Reid et al. (1987).

En este sentido, el método seleccionado para estimar el volumen molar, fue el desarrollado por Skander (2002), ya que fue es un método directo, que no requiere de parámetros adicionales, y cuya predicción se describe a continuación, y el detalle de su aplicación de indica en los anexos.

$$M / \rho(l/mol) = a + b * \sum N_i * \rho_{ci} \quad \text{Ecuación (XXIII)}$$

Donde:

M: peso molecular (g/mol)

$\rho$ : densidad (g/l) a 20°C

M/ $\rho$ : volumen molar(l/mol) a 20°C

$N_i$ : es el número de veces de ocurrencia del grupo funcional i

$\rho_{ci}$ : es la contribución del grupo funcional i

a,b,: son constantes fijas para la determinación de la densidad

En la tabla 3, se comparan las desviaciones absolutas promedios en términos del volumen molar para distintas familias estimadas por el método propuesto por Skander y Chitour (2002), y un método desarrollado por Riazi (1995) solamente para n parafinas.



Tabla 3.. Desviación en la predicción del volumen molar

Comp.	n- parafinas	i- para finas	Olef.	Alquino	Naft.	Arom.
Volumen Molar Desviación Absoluta (%)						
Skander y Chitour (2002)	1	0.9	1	0.8	2.7	1.6
Riazi et.al. (1995)	0.9	----- -	-----	-----	-----	-----

Fuente: Skander y Chitour (2002)

#### 5.4. Conclusión

La base de propiedades (temperatura de ebullición y volumen molar), esta sustentada en los métodos de contribución por grupo de Skander y Marrero Gani, cuya revisión y análisis fue necesaria para disminuir el error en la predicción de dichas propiedades.

En el caso de la temperatura de ebullición, el análisis bibliográfico conllevó a recomendar el método de Skander para la mayoría de familias parafinicas y aromáticas, y el método de Marrero Gani, para los triaromaticos y azufrados. Sin embargo, la aplicabilidad del método de Skander, fue extendida a aromáticos fusionados, como diaromaticos, al incorporar al método de predicción, un aporte de contribución por anillo fusionado.

En la predicción del volumen molar, el método de Skander, fue la única alternativa de predicción directa que se encontró, para evitar la propagación del error.

**CAPITULO 6**  
**DATOS DEL MODELO**

---

---

## 6.1. Introducción

El modelo cinético predictivo se apoya en datos experimentales, y datos bibliográficos.

Entre los datos experimentales, cabe mencionar las propiedades de la corriente de alimentación (curva de destilación, densidad, índice de cetano, composición por familia), y las condiciones de operación (catalizador: tipo y densidad, temperatura, presión, velocidad espacial), y las propiedades de la corriente de producto (similares a mencionadas en la corriente de alimentación).

Entre los datos bibliográficos, se encuentra la base de compuestos, las constantes cinéticas y la base de propiedades físicas requeridas (temperatura de ebullición y volumen molar), que requirieron la evaluación de métodos de contribución por grupo, para su predicción.

En este orden, en este capítulo se presentan los datos experimentales del hidrotratamiento de un gasóleo, las consideraciones teóricas para la selección de los datos bibliográficos, como la base de compuestos y las constantes cinéticas, y finalmente una base de propiedades, conformado por la temperatura de ebullición y el volumen molar, para cada familia de compuestos presentes en el gasoil.

## 6.2. Datos Experimentales

Para desarrollar este trabajo se requirió de la información de datos experimentales para el gasóleo hidrotratado, de una planta piloto, referentes a la alimentación, condiciones de operación y el producto.

Tabla 4 Calidades de la alimentación

Azufre, ppm	13.200	% Peso	
Nitrogeno total, ppm	624	Saturados	60,1
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,8759	Parafinas	24,7
Densidad, °API	29,1	Monocicloparafinas	12
Contenido de agua, ppm	180	Dicicloparafinas	10,2
Indice de Cetano ASTM976	42.8	Tricicloparafinas+	13,3
Destilación simulada ASTM D2887	T (°C)	Aromáticos	39,9
IBP	82	Monoaromáticos	21,2
10 %	185	Diaromáticos	13
30%	257	Triaromáticos	2,5
50%	297	Tetaromáticos	0
70%	329	Pentaromáticos	0
90%	368	Tiofenos aromáticos	3,1
EBP	444	Benzotiofenos	3
		Dibenzotiofenos	0,1
		Naftobenzotiofenos	0

Tabla 5. Condiciones de Operación

Catalizador Ni/Mo, Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0.72		
Presión (psig)	600		
Temperatura (°C)	350,365		
LHSV (h <sup>-1</sup> )	0.5	0.8	1.2

Tabla 6. Composición en el producto

Condición	1	2	3	4	5	6
Temperatura (°C)	365			350		
LHSV (h <sup>-1</sup> )	0.5	0.8	1.2	0.5	0.8	1.2
% p/p						
MCP	13.8	13.3	13	12.8	12.9	13.3
DCP	11.5	11.1	10.8	11.3	12	11.4
TCP	12.9	12.8	12.2	12.4	12.5	13.5
MA	26.6	27.1	27.6	28.5	28.3	27.6
DA	5.5	6	6.7	6.1	5.3	4.4
TA	1	1.2	1.3	1.1	1.6	1.4
BT	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
DBT	0	0	0	0	0	0

Tabla 7. Calidades del producto

Condición	1	2	3	4	5	6
Densidad, °API	34.9	34.1	32.5	33.7	33.3	32.7
Índice de Cetano ASTM976	48.9	46.4	46.7	48.1	47.8	47
Destilación ASTM D2887						
IBP	84	91	113	100	100	101
10 %	173	179	192	187	188	192
30%	240	246	251	249	250	252
50%	280	285	289	286	288	289
70%	315	318	321	318	320	321
90%	359	361	363	361	362	362
EVP	422	420	429	415	415	416

Los datos experimentales de la curva de destilación del gasoil, tanto en la alimentación como en el producto corresponden a una ASTM D2887, la cual se convirtió a una ASTM D86. La metodología seguida para convertir estas destilaciones, recomendado por American Petroleum Institute API, es el método de Riazi, cuyos detalles de cálculo se describen en el apéndice, y a modo de ejemplo en la tabla 8, se ilustra la conversión de las destilaciones para el gasoil alimentado

Tabla 8. Destilación ASTM D2887 A D86 de la alimentación

GASOIL ALIMENTADO		
% Destilado	ASTM D2887 (°C)	ASTM D86 (°C)
0	82	133,70
10	185	210,16
30	257	263,66
50	297	292,57
70	329	320,55
90	368	351,13
100	444	397,36

### 6.3. Datos Bibliográficos

#### 6.3.1. Base de compuestos

*La base de compuestos* presentes en cada familia, se definen a través del rango de ebullición y del concepto de serie homóloga desarrollado por Quann (1996). Este concepto describe las series homólogas como clases moleculares de compuestos, tanto de anillos isómeros como de grupos alquilo isómeros, siendo la única información cuantificable el número de carbono. En la suposición de que los isómeros de una clase molecular a un número de carbono

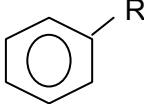
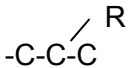
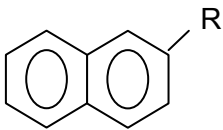
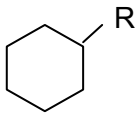
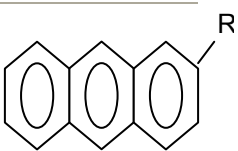
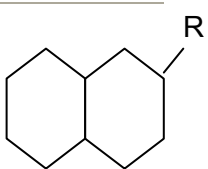
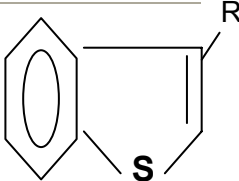
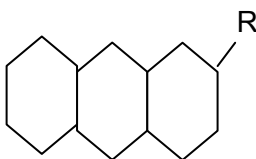
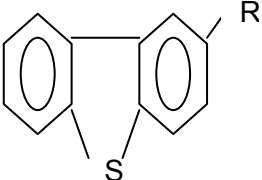
dado, exhibe propiedades físico químicas similares, desde el límite del detalle analítico disponible. Adicionalmente, en una serie homóloga se pueden describir relaciones estructura-propiedad, por ejemplo número de carbono, temperatura de ebullición y densidad.

En tal sentido, la selección de los posibles compuestos por familia, son descritos por una serie homóloga, de acuerdo al número de carbono, y en base al rango de ebullición del gasoil.

En el caso de los isómeros estructurales, se selecciona la estructura, de la que se disponía de un mayor conocimiento de su cinética y/o mecanismo de reacción, según Girgis y Gates (1991), y se resume en la tabla 9.



Tabla 9. Estructura típica por familia

Familias	Estructura	Familias	Estructura
Mono aromáticos		Parafinas	
Di aromáticos		Mono cicloparafinas	
Tri aromáticos		Di cicloparafinas	
Benzotiofeno		Tri cicloparafinas	
Di benzotiofeno			

### 6.3.2. Constantes cinéticas

Chowdhury 2002, reporta las constantes cinéticas para las familias aromáticos que incorporan en la constante la concentración de hidrógeno, para el catalizador Ni/Mo, y un rango de operación (300 a 380°C y 2-8MPa), similares a las condiciones de operación de la planta piloto seleccionada, para validar el modelo.

$$k_{MA}^* = 6.04E2 * \exp(-12414/T)$$

$$k_{DA}^* = 8.5 E2 * \exp(-12140/T)$$

$$k_{TA}^* = 2.66E5 * \exp(15170/T)$$

Estas constantes están en unidades de m<sup>3</sup>/kg.s, deben multiplicarse por la densidad del catalizador que es de 720 Kg/m<sup>3</sup>.

Con respecto a las constantes de equilibrio, se obtienen al correlacionar los datos reportados por Chowdhry

$$K_{Mono} = 1,1077E-16 * \exp\left(\frac{23827,3301}{T(K)}\right)$$

$$K_{Di} = 4,26133E-11 * \exp\left(\frac{15944,3798}{T(K)}\right)$$

$$K_{Poli} = 3,98405E-05 * \exp\left(\frac{7552,60096}{T(K)}\right)$$

Chowdhry 2002, reporta un comportamiento cinético para los azufrados, de acuerdo a una cinética de langmuir, el cual se convirtió en pseudoprimer.

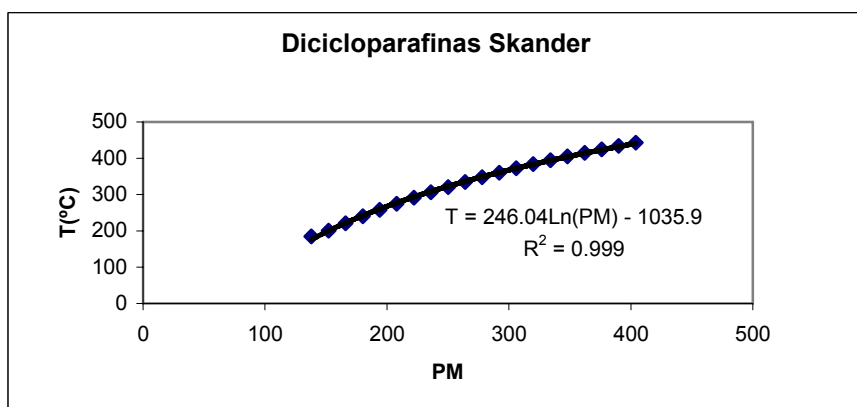
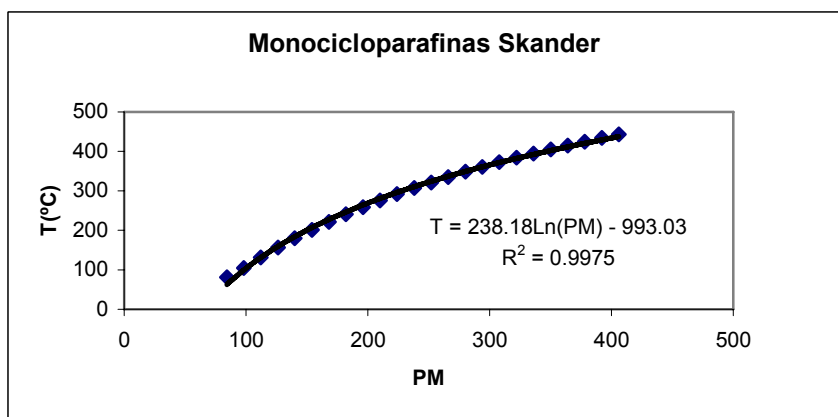
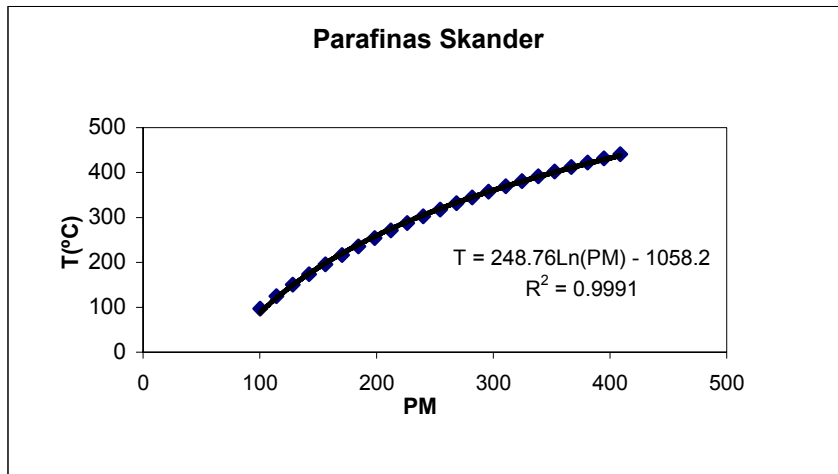
$$K_{BT,DBT} = 5,81429E8 * \exp\left(-\frac{19160}{T(K)}\right).$$

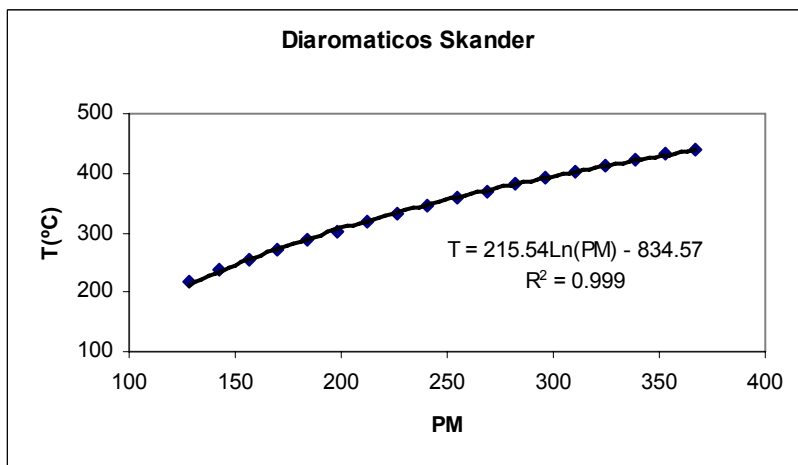
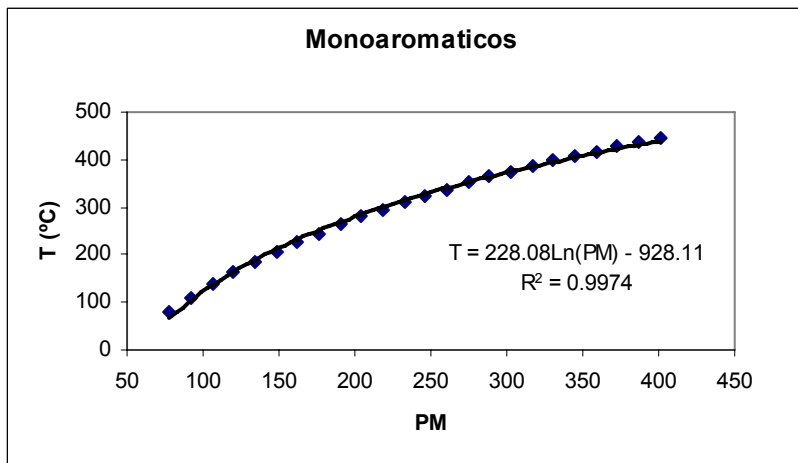
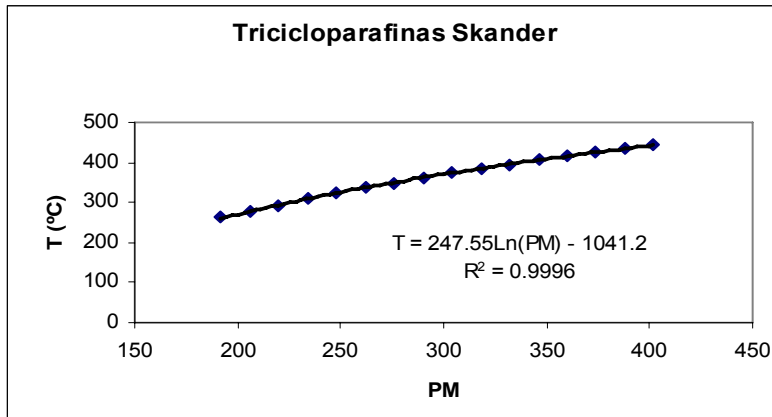
### 6.3.3. Base de propiedades

Las relaciones de propiedad versus la variable de agrupamiento, como por ejemplo la temperatura de ebullición respecto al número de carbono, presenta una relación exponencial, que puede introducir propagación del error. Por lo tanto se convirtió la variable de agrupamiento número de carbono en términos del peso molecular, variable que presenta relaciones lineales con las propiedades mencionadas, como se indica en las figuras N° 11 y N°12.

La predicción de las correlaciones para temperatura de ebullición ofrece un factor de correlación bastante aceptable para la mayoría de familias, el único caso que presenta un factor de correlación menor a 0,99 es los triaromaticos, pero su proporción en la corriente de gasóleo menor al 3% en peso, no es relevante. Y en el caso de la predicción de las correlaciones para volumen molar, el factor de correlación es aceptable, en la totalidad de las familias evaluadas

Figura N° 11. Correlaciones Temperatura de ebullición versus Peso molecular para cada familia de compuestos





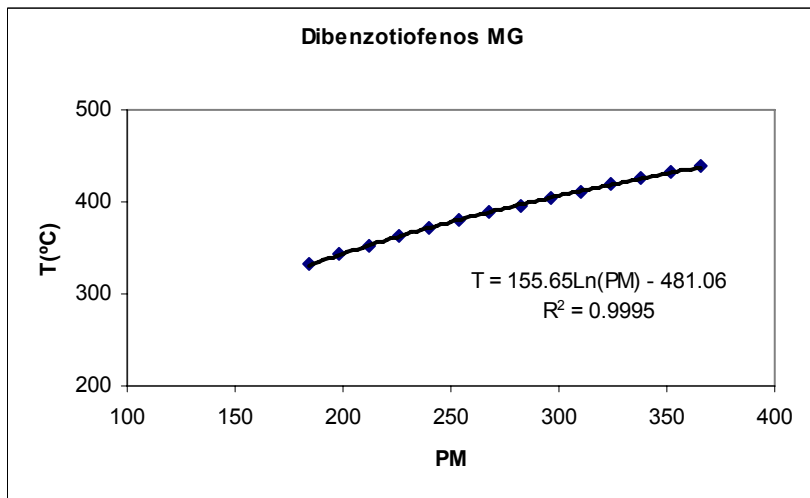
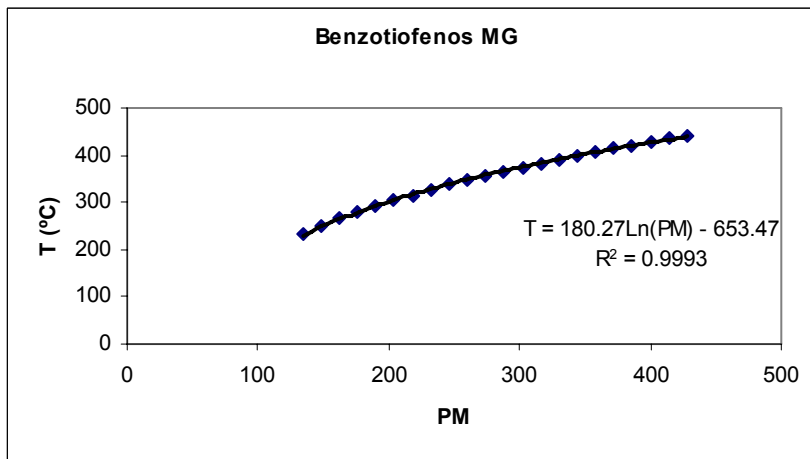
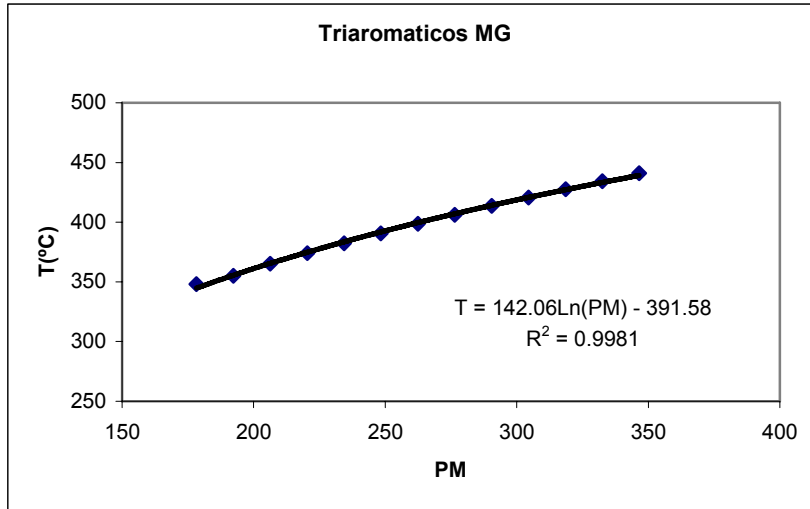
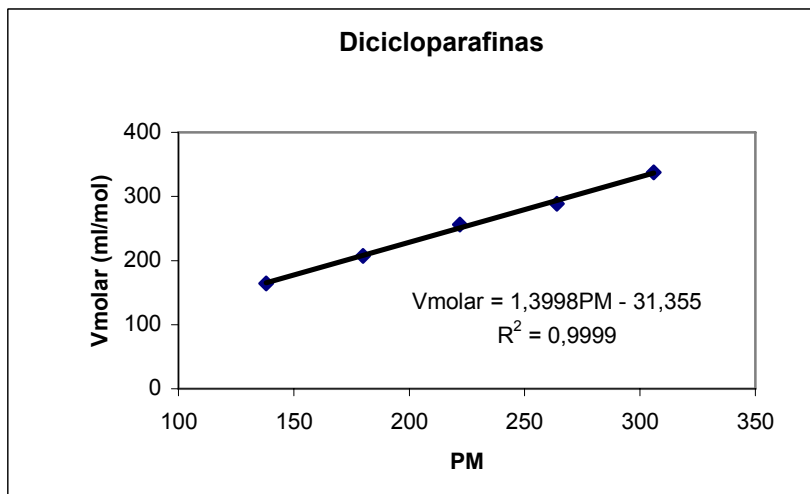
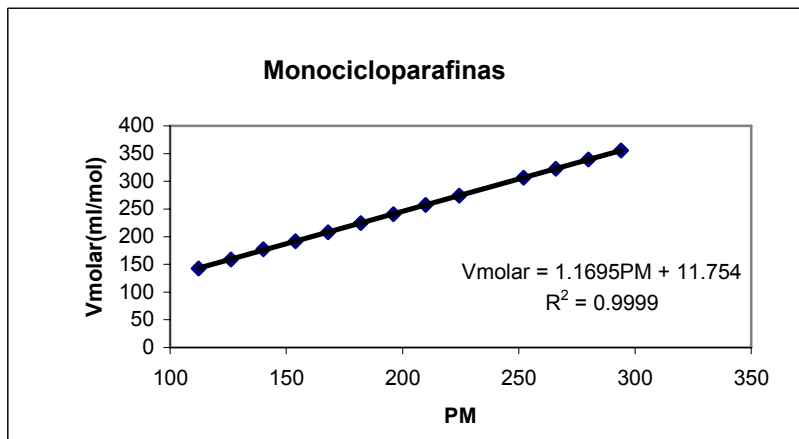
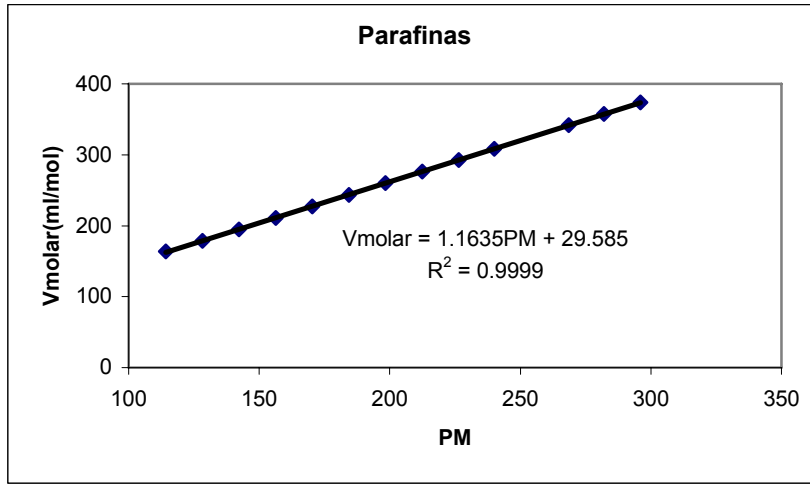
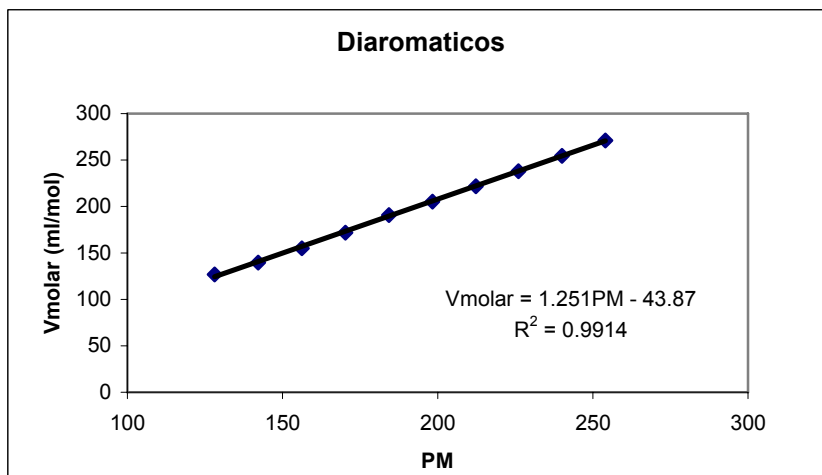
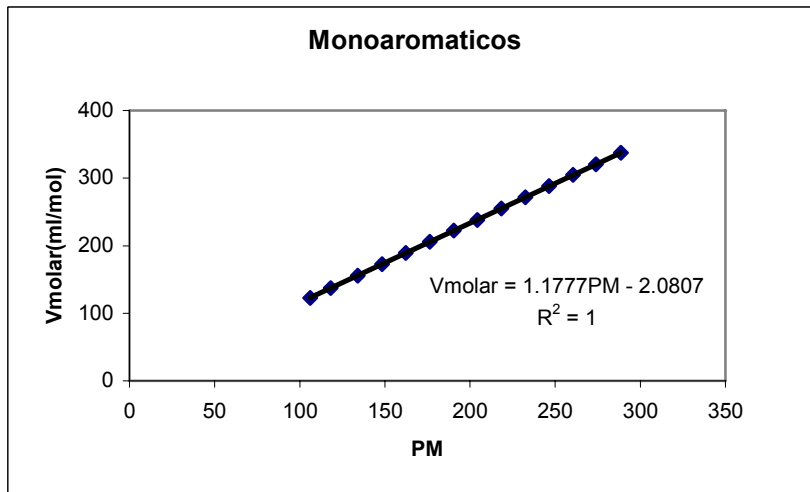
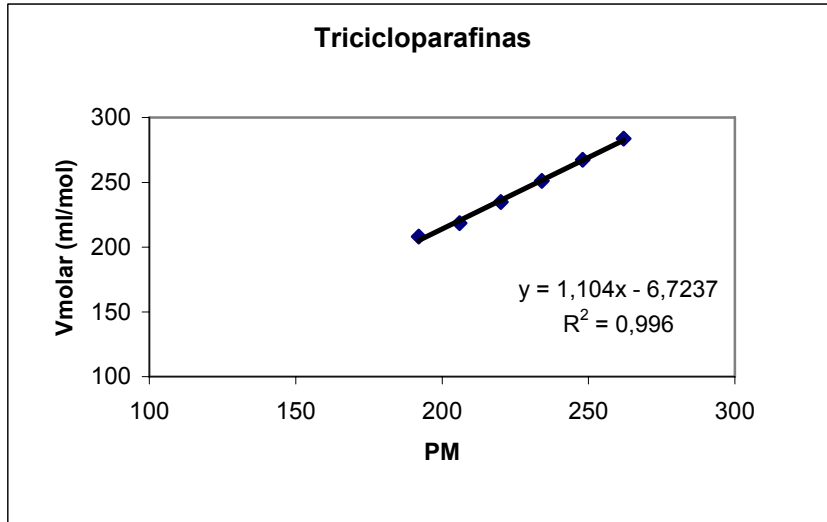
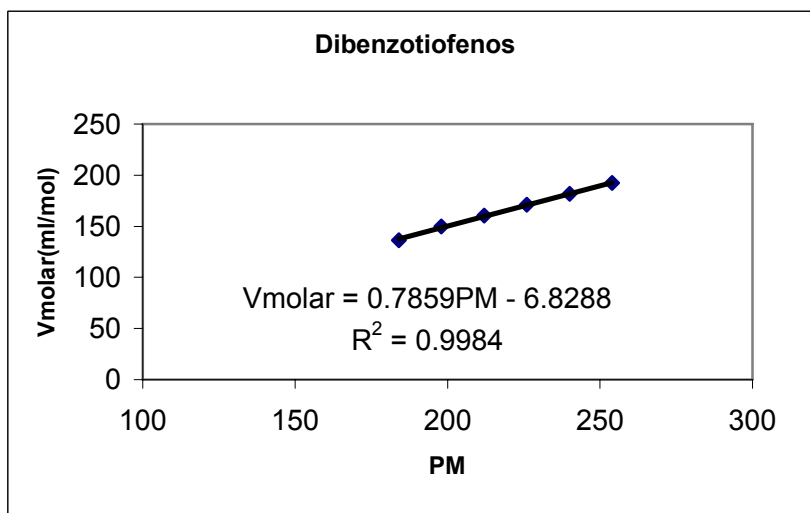
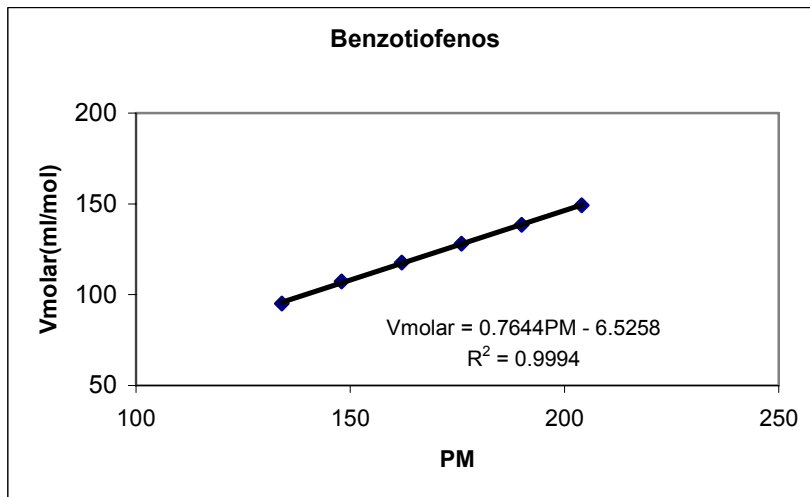
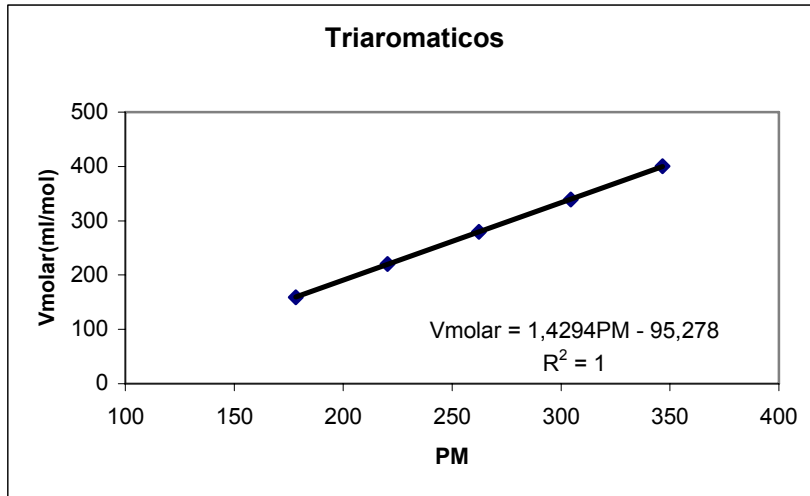


Figura N°12. Correlaciones Volumen molar versus Peso Molecular









#### 6.4. Conclusión

La base de compuestos desde el punto vista del agrupamiento discreto esta conformada por las familias que ofrece el detalle analítico, asumiendo una estructura típica, de la cual se disponía un mayor conocimiento de su reactividad. Y desde el enfoque continuo, cada familia esta conformado por compuestos presentes en series homologas, descritos por el número de carbono.

Las cinéticas reportadas en la bibliografía, por Choudry 2002, son aplicables al modelo cinético, por las condiciones similares, en términos de la red de reacción, condiciones de operación, presión, temperatura y catalizador.

La base de propiedades, ha sido desarrollado para la familia de compuestos, bajo el concepto de serie homologa, y esta representada por correlaciones lineales de temperatura de ebullición y volumen molar versus peso molecular, generadas por las técnicas de contribución por grupo.

**CAPITULO 7**  
**PLANTEAMIENTO DE UN**  
**MODELO CINETICO PREDICTIVO**

---

---

## 7.1. Introducción

En el modelado de procesos, se requiere desarrollar modelos cinéticos predictivos que involucren, tanto la estimación de conversiones como la caracterización de las corrientes. Para ello, se pretende definir la corriente de alimentación en términos de estrategias de agrupamientos, que permitan manejar la complejidad de la mezcla, respetar la reactividad de las familias de compuestos presentes, y predecir las propiedades básicas que conllevan a la caracterización.

Una definición apropiada de la alimentación a un proceso, surge de examinar la base molecular de la fracción de petróleo y la química del proceso, y luego proponer una estrategia de modelado con una representación molecular consistente con esta base y adecuada con las capacidades de los métodos y datos analíticos disponibles.

En este sentido en este capítulo, se abordaron las metodologías que conforman el modelo cinético predictivo propuesto. En primer lugar, el desagrupar la corriente alimentación del gasoil, mediante la aplicación de la estrategia de agrupamiento continua seleccionada, de acuerdo la data analítica disponible y a la reproducibilidad de la caracterización de la corriente. En segundo lugar, el balance de materia, para un corriente de gasoil descrita con un agrupamiento continuo, en el marco de la red de reacción del hidrotratamiento, conformada principalmente por hidrosulfuración e hidrogenación. Y en tercer lugar, la predicción de las propiedades fundamentales de la caracterización de una fracción de petróleo, (curva de destilación y densidad) para una corriente descrita con un agrupamiento continuo, que hacen posible tanto el desagrupamiento del gasoil alimentado

como la caracterización del producto del balance de materia ó gasoil hidrotratado.

## 7.2. Desagrupar la alimentación

### 7.2.1. Aplicación de una estrategia de agrupamiento continua

En este modelo se aplicó la estrategia de agrupamiento discreto-continua desarrollada por Medeiros (2002), con una componente discreta que proviene del detalle analítico de la corriente, expresada en composición por familias, y una componente continua que surge al desagrupar la composición de cada familia en sus posibles compuestos, respecto al número de carbono con la función de distribución continua tipo gamma desarrollada por Whitson (1983), como se ilustra en la figura N° 13.

La descripción de la composición continúa, involucra estimar los parámetros alfa y beta, que describen este tipo de función para cada familia presente, en función de reproducir las propiedades de la corriente. Sin embargo, Medeiros (2002), logró agrupar las 17 familias presentes en el gasoil, en dos grupos A y B, caracterizados dos pares de parámetros alfa y beta  $(\alpha, \beta)_A$  y  $(\alpha, \beta)_B$ , y estimar estos parámetros con una base disponible de 50 propiedades observadas. De esta manera, cada familia tiene su gamma propio, pero tienen alfa y beta pertenecientes a su grupo.

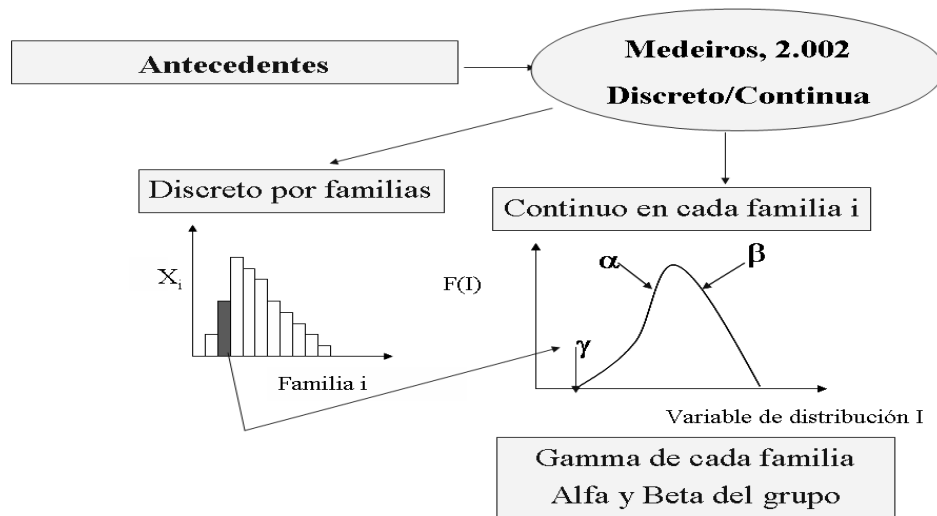


Figura N°13. Descripción del agrupamiento discreto-continuo por familias

### 7.2.2. Estimación del comportamiento continuo

La estimación del comportamiento continuo de las familias presentes en el gasoil, se limita a estimar parámetros alfa y beta de cada grupo, tal que se logre reproducir las propiedades fundamentales para la caracterización de la corriente, la curva de destilación y la densidad.

En forma general, es un problema de optimización, con el objetivo de minimizar el error cuadrático relativo (datos simulados y experimentales), de un sistema no lineal, donde se aplicó el método de estimación de parámetros de Levenberg-Marquardt.

Adicionalmente este problema de optimización, está limitado por un conjunto de restricciones asociadas al rango que delimita los parámetros alfa y beta.

Estas restricciones, están en la suposición de Medeiros (2002), de la existencia de dos únicos par de parámetros alfa y beta, y a las relaciones de estos valores con el rango, en una función de distribución tipo gamma. Estas consideraciones, conllevan a un conjunto de criterios que se exponen a continuación.

- ⇒ Para las familias en un mismo grupo, alfa y beta son los mismos.
- ⇒ Se debe cumplir que alfa sea mayor que 1, para evitar que la función gamma se convierta en una función exponencial.
- ⇒ Se considera la relación entre la media y los parámetros de la función de distribución alfa, beta y gamma
- ⇒ Se asume que la media de la función gamma puede variar dentro del rango de cada familia

Al desarrollar estos criterios, se obtiene el rango de búsqueda los parámetros alfa y beta, como se ilustra en la tabla 10, y cuyo detalle puede ver en el apéndice.

Tabla 10. Rangos ilustrativos de alfa y beta por grupo de familias

<p><i>Rango de Beta (A) : ( 0 , Rgo<sub>A</sub> )</i></p> <p><i>Rango de Alfa (A):</i></p> <p>Si: <math>\left\{ \begin{array}{l} \beta &lt; 1 \quad \alpha : [1/\beta , Rgo_A/\beta] \\ \beta \geq 1 \quad \alpha : (1 , Rgo_A/\beta] \end{array} \right.</math></p>	<p><i>Rango de Beta (B) : ( 0 , Rgo<sub>B</sub> )</i></p> <p><i>Rango de Alfa (B):</i></p> <p>Si: <math>\left\{ \begin{array}{l} \beta &lt; 1 \quad \alpha : [1/\beta , Rgo_B/\beta] \\ \beta \geq 1 \quad \alpha : (1 , Rgo_B/\beta] \end{array} \right.</math></p>
--	--



### 7.3. Balance Molar

#### 7.3.1. Planteamiento de un Modelo pseudomogeneo continuo

El modelo pseudohomogeneo, es una simplificación del modelo heterogéneo, donde las ecuaciones de balance se refieren a las concentraciones en la fase fluida, y todos los fenómenos cinéticos son agrupados en una ecuación de velocidad homogénea. Solamente las concentraciones en el líquido son consideradas, y si se adopta un comportamiento flujo pistón, la desaparición del reactante líquido A, en términos de la velocidad espacial, es descrita como sigue:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = (-r_A) \quad \text{Ecuación (XXIV)}$$

El modelo planteado para variables discretas (A), se puede extender a cada familia k que conforma la mezcla, en términos del agrupamiento continuo, considerando que la  $C_k$  y  $(-r_k)$  son funciones que dependen de dos variables: la variable de agrupamiento I y del tiempo de residencia ( $\tau$ ), por lo que su diferencial, se expone el modelo en términos de derivadas parciales

$$\frac{\partial C_k(\tau, I)}{\partial \tau} = (-r_k(\tau, I)) \quad \text{Ecuación (XXV)}$$

Esta expresión, indica la variación de la concentración neta de la familia k, lo que se logra a través de las infinitas reacciones en paralelo, para cada especie de la familia k, esto puede expresar

como el diferencial de la concentración neta de la familia k, de acuerdo al comportamiento continuo.

Para evaluar la variación de concentración en un diferencial de la familia k, lo que queda es derivar parcialmente con respecto a la variable de agrupamiento I, el balance de masa descrito para la familia k

$$\frac{\partial}{\partial I} \left( \frac{\partial C_k}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial I} (-r_k) \quad \text{Ecuación (XXVI)}$$

Esto es equivalente a decir:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial C_k}{\partial I} \right) = \frac{\partial}{\partial I} (-r_k)$$

La resolución del modelo continuo requiere una expresión para describir el diferencial de la concentración y de la velocidad de reacción, con respecto a la variable de agrupamiento I.

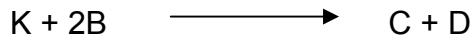
⇒ Diferencial de Concentración

Si se parte de la relación entre fracción molar de especies de una familia k, la función de distribución de probabilidad molar de la familia k, y un volumen total de mezcla, se tiene que:

$$\frac{\partial C_k}{\partial I} = C_k(\tau) * F_k(I, \tau) \quad \text{Ecuación (XXVII)}$$

⇒ Diferencial de velocidad

Si se supone que las infinitas reacciones pueden ser descrita a través de una reacción irreversible de la forma descrita a continuación:



La velocidad de reacción de cada especie en la familia  $k$ , será un diferencial de la velocidad neta, con respecto a la variable de agrupamiento  $I$ . Suponiendo que  $k$  es independiente de la variable  $I$ , es decir,  $k$  es la misma para cualquier especie de una misma familia de compuestos

$$\frac{\partial(-r_k)}{\partial I} = k * C_B(\tau) * \frac{\partial C_k}{\partial I} \quad \text{Ecuación (XXVIII)}$$

Al sustituir el diferencial de concentración en el diferencial de velocidad, se obtiene

$$\frac{\partial(-r_k)}{\partial I} = k * C_B(\tau) * C_k(\tau) * F_k(I, \tau) \quad \text{Ecuación (XXIX)}$$

Sustituyendo las ecuaciones que describen los diferenciales de velocidad y concentración, en la ecuación que describe el balance de masa para las especies reactivas en forma continua, se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (C_k(\tau) * F_k(I, \tau)) = k * C_B(\tau) * C_k(\tau) * F_k(I, \tau) \quad \text{Ecuación (XXX)}$$

Para simplificar la ecuación XXX, se plantean las siguientes consideraciones:

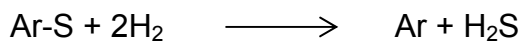
- ⇒ Se expresa la cinética de primer orden con respecto a los reactivos, como una cinética de pseudo primer orden con respecto al hidrocarburo, al agrupar la concentración de B o concentración del hidrógeno, en la constante de la velocidad de reacción, es decir:  $k_k^* = k_k * C_B$ .
- ⇒ Se expresa el producto  $C_k(\tau) * F_k(\tau, I)$ , como  $F_{C,k}(\tau, I)$ , a través de un cambio de variable, para obtener el comportamiento de la concentración de una familia k, con respecto a la velocidad espacial y a la variable de agrupamiento.

Con las consideraciones descritas, la ecuación XXX, se expresa como sigue, similar a la expresada por Medeiros, 2002:

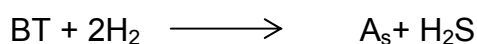
$$\frac{\partial}{\partial \tau} (F_{c,k}(I, \tau)) = k_k^* * F_{c,k}(I, \tau) \quad \text{Ecuación (XXXI)}$$

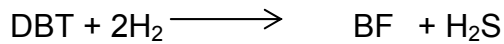
### 7.3.2. Definición de la red de reacción

La reacción de hidrodesulfuración se considera irreversible y según presenta la siguiente estequiometría, Chowdhury, 2002



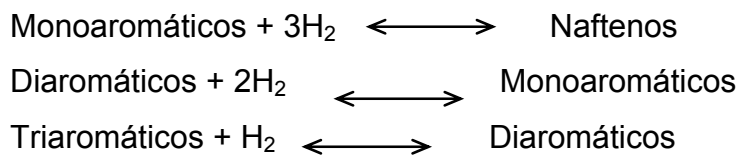
Aplicando esta reacción general de hidrodesulfuración a los compuestos azufrados:



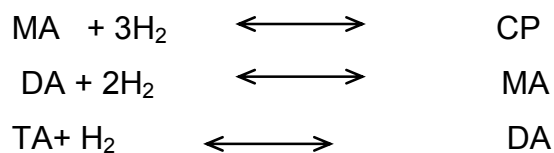


En la primera reacción los benzotiofenos (BT) desulfurados, se convierten en etilbenceno, cuya hidrogenación es inhibida por la presencia del etil (Girgis y Gates, 1991), por lo cual se diferencia de los monoaromaticos a través de la nomenclatura As. En la segunda reacción los dibenzotiofenos (DBT) desulfurados, generan una nueva familia los bifenil (BF).

Los aromáticos presentes en la alimentación se clasifican en tres grupos principales, mono, di, y los triaromáticos, por lo que las reacciones de hidrogenación siguen la siguiente estequiometría, Chowdhury, 2002.

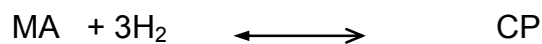


Generalizando se tiene

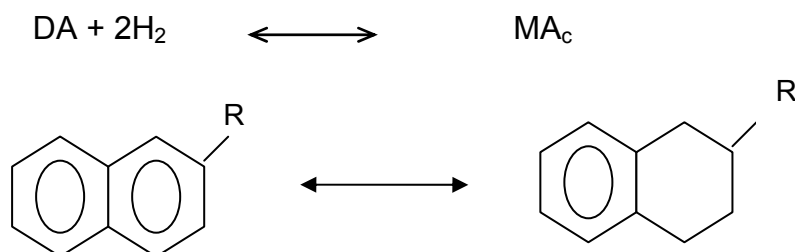


Se plantea las reacciones generalizada en estructuras.

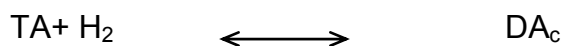
Los monoaromaticos considerados en la alimentación, son benzenos sustituidos, cuya hidrogenación según Girgis y Gate (1991), se pueden considerar como una reacción reversible

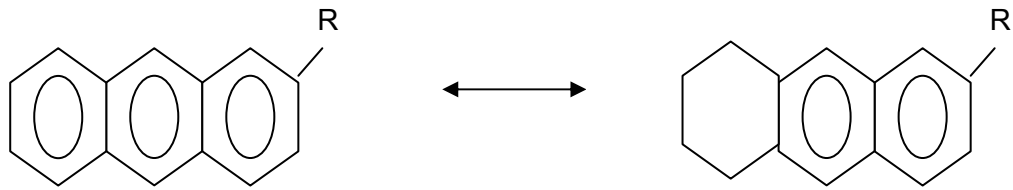


Los diaromaticos considerados en la alimentación son naftalenos monosustituidos, cuya hidrogenación según Girgis y Gate (1991), es una reacción reversible, y la etapa de hidrogenación del monoaromatico resultante (MAc), se puede considerar como la etapa lenta de la reacción, lo cual es consistente con la baja hidrogenación de los monoaromaticos relativos a los diaromáticos, por lo que se considera solamente la etapa principal de hidrogenación, en esta familia de compuestos.



Con respecto a la hidrogenación de los triaromaticos, para las estructuras típicas, antraceno y fenantreno no se han propuesto redes de reacción, y para el caso del antraceno lo único que se conoce es que se establece como su principal producto primario, el 1,2,3,4,-tetrahydroantraceno, (Girgis y Gate 1991). Por lo tanto se considera como etapa principal de la reacción la hidrogenación de esta familia de triaromaticos, su hidrogenación a diaromaticos ciclicos (DAc)

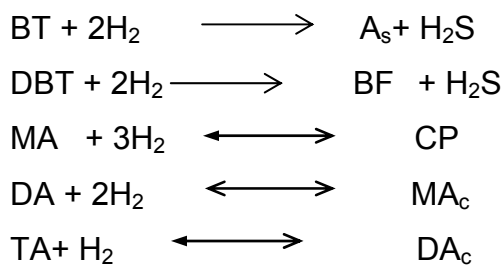




La hidrogenación de los monoaromaticos (MA), origina cicloparafinas (CP), descritas en la alimentación, la hidrogenación de los diaromaticos (DA) en la alimentación, generan una nueva familia de monoaromaticos ( $MA_c$ ), y finalmente los triaromaticos (TA) se hidrogenan y generan una nueva familia de diaromaticos ( $DA_c$ ).

### 7.3.3. Aplicación del modelo continuo a la red de reacción

La red de reacción está conformada por ocho familias: BT, DBT, MA, DA, TA, y CP,  $MA_c$ ,  $DA_c$



La expresión del modelo pseudohomogeneo para las ocho familias presentes en el sistema reactivo son,

$$\begin{array}{l}
 r_{BT} = k_{BT}^* * C_{BT} \\
 r_{DBT} = k_{DBT}^* * C_{DBT} \\
 r_{MA} = k_{MA}^* * C_{MA} - k_{-MA}^* * C_{CP}
 \end{array}$$

$$r_{CP} = k_{-MA}^* * C_{CP} - k_{MA}^* * C_{MA}$$

$$r_{DA} = k_{DA}^* * C_{DA} - k_{-DA}^* * C_{MAc}$$

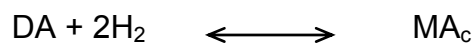
$$r_{MAc} = k_{-DA}^* * C_{MAc} - k_{DA}^* * C_{DA}$$

$$r_{TA} = k_{TA}^* * C_{TA} - k_{-TA}^* * C_{DAc}$$

$$r_{DAc} = k_{-TA}^* * C_{DAc} - k_{TA}^* * C_{TA}$$

Las últimas seis expresiones de velocidad, representan las reacciones de equilibrio involucradas, con el objetivo de facilitar la resolución del modelo, se plantea expresar estas velocidades, como reacciones irreversibles, en función de las constantes de equilibrio. Las reacciones en equilibrio son la hidrogenación de monoaromáticos, diaromáticos y triaromáticos respectivamente, se plantea la simplificación para los diaromáticos, siendo análoga para el resto

La reacción reversible de hidrogenación de diaromáticos, tiene la siguiente estequiometría, y las velocidades de reacción en términos de la familia de los diaromáticos es:



$$r_{DA} = k_{DA}^* * C_{DA} - k_{-DA}^* * C_{MAc}$$

La expresión de velocidad en términos de tiempo, puede ser expresado como sigue:

$$\frac{dC_{DA}}{dt} = k_{DA}^* * C_{DA} - k_{-DA}^* * C_{MAc}$$

$$C_{MAc} = (C_{MAc})_o + (C_{DA})_o - C_{DA}$$



Sustituyendo la nueva expresión de  $C_{MAc}$  en la expresión de velocidad de reacción, queda expresada en función de las concentraciones iniciales y  $C_{DA}$

$$\frac{dC_{DA}}{dt} = k_{DA}^* * C_{DA} - k_{-DA}^* * [(C_{MAc})_o + (C_{DA})_o - C_{DA}]$$

En el equilibrio las velocidades de reacción inversa y directa son iguales, por lo que la expresión de velocidad de reacción en términos de tiempo, genera lo siguiente:

$$k_{DA}^* * (C_{DA})_{eq} = k_{-DA}^* * (C_{MAc})_{eq}$$

$$K_{DA} = \frac{k_{DA}^*}{k_{-DA}^*} = \frac{(C_{MAc})_{eq}}{(C_{DAc})_{eq}}$$

Para expresar la velocidad de reacción en términos de una única constante nos queda, sustituir el concepto de la constante de equilibrio (K).

$$\frac{dC_{DA}}{dt} = (k_{DA}^* + k_{-DA}^*) * C_{DA} - k_{-DA}^* * [(C_{MAc})_o + (C_{DA})_o]$$

$$\frac{dC_{DA}}{dt} = k_{DA}^* * \left[ \left( \frac{K_{DA} + 1}{K_{DA}} \right) * C_{DA} - \frac{1}{K_{DA}} * (C_{MAc})_o + (C_{DA})_o \right]$$

Luego, se puede expresar la sumatoria de las concentraciones iniciales en términos de la concentración en el equilibrio como sigue:

$$K_{DA} = \frac{(C_{MAc})_o + (C_{DA})_o - (C_{DA})_{eq}}{(C_{DAc})_{eq}}$$

$$(K_{DA} + 1) * (C_{DAc})_{eq} = (C_{MAc})_o + (C_{DA})_o$$

La expresión de velocidad de reacción, quedaría como sigue:

$$\frac{dC_{DA}}{dt} = k_{DA}^* \left[ \left( \frac{K_{DA} + 1}{K_{DA}} \right) C_{DA} - \left( \frac{K_{DA} + 1}{K_{DA}} \right) (C_{DA})_{eq} \right]$$

Haciendo cambios de variable,

$$C'_{DA} = C_{DA} - (C_{DA})_{eq}$$

$$k'_{DA} = k_{DA}^* \left( \frac{K_{DA} + 1}{K_{DA}} \right)$$

Finalmente

$$\frac{dC'_{DA}}{dt} = k'_{DA} C'_{DA} = r'_{DA}$$

Aplicando esta simplificación al resto de reacciones de hidrogenación, el sistema de ecuaciones de 8 ecuaciones puede expresarse con 5 ecuaciones.

Adicionalmente si el sistema de 5 ecuaciones, se expresa en términos de un modelo pseudo homogéneo continuo, se tiene como sigue:

1.  $\frac{\partial}{\partial \tau} (F_{C,BT}(I, \tau)) = -k_{BT}^* F_{C,BT}(I, \tau)$
2.  $\frac{\partial}{\partial \tau} (F_{C,DBT}(I, \tau)) = -k_{DBT}^* F_{C,DBT}(I, \tau)$
3.  $\frac{\partial}{\partial \tau} (F'_{C,MA}(I, \tau)) = -k'_{MA} F'_{C,MA}(I, \tau)$

$$4. \frac{\partial}{\partial \tau} (F'_{c,DA}(I, \tau)) = -k'_{DA} * F'_{c,DA}(I, \tau)$$

$$5. \frac{\partial}{\partial \tau} (F'_{c,TA}(I, \tau)) = -k'_{TA} * F'_{c,TA}(I, \tau)$$

Donde Generalizando

$$F'_{c,k} = F_{c,k} - \sum (F_{c,k})_0 / (K_k + 1) \quad \text{Ecuación (XXXII)}$$

$$k'_k = k_k^* * \frac{K_k + 1}{K_k}$$

$(F_{c,k})_0$ : la función de concentraciones iniciales de las familias k involucradas en cada reacción

$k_k^*$ : constantes cinéticas de las reacciones directas.

$K_k$ : constantes de equilibrio de las reacciones reversibles

## 7.4. Caracterizar el producto

### 7.4.1. Predicción de la densidad

La densidad promedio del gasoil, se puede describir en función de la densidad promedio y de las fracciones másicas de cada familia k, extrapolando el concepto para mezclas discretas propuesto en el tema de caracterización, como sigue:

$$\frac{1}{\rho_{PROM}} = \sum_{k=1}^{N^{\circ} \text{ fam}} \frac{\eta_k}{\rho_{PROM\_k}} \quad \text{Ecuación (XXXIV)}$$

Donde:

$\rho_{PROM\_k}$  : Densidad promedio de cada familia k (masa/vol)

$\eta_k$  : Fracción másica para la familia k

La densidad promedio de cada familia k, se puede expresar como una relación del peso molecular promedio y el volumen molar promedio de cada familia.

$$\rho_{PROM\_k} = \frac{PM_{PROM\_k}}{V_{MOL\_PROM\_k}} \quad \text{Ecuación (XXXV)}$$

Donde:

$\rho_{PROM\_k}$  : densidad promedio de la familia k (masa/vol)

$PM_{PROM\_k}$  : peso molecular promedio para la familia k

$V_{MOL\_PROM\_k}$  : volumen molar promedio de la familia k (mol/vol)

La composición de cada familia  $k$  esta descrita a través de un comportamiento continuo, con una función de distribución gamma respecto al número de carbono, variable que puede ser convertida a peso molecular por su relación de linealidad. De esta manera el peso molecular promedio, es el promedio de una función de distribución gamma que puede evaluarse a través de la siguiente relación:

$$PM_{PROM\_k} = \int_0^{\infty} PM * F(PM) dPM = \alpha_k * \beta_k + \gamma_k \quad (\text{Ecuación (XXXVI)})$$

Y finalmente, el volumen molar promedio, puede obtenerse a través de las correlaciones de volumen molar versus peso molecular de cada familia, reportadas en el tema de base de propiedades.

#### 7.4.2. Predicción de la curva de destilación

Para simular teóricamente la curva de destilación ASTM D86, se modela el sistema a través de una serie de destilaciones sucesivas, propuesto en el tema de caracterización, que conllevó a una función de la fracción vaporizada, que se describe como sigue, y cuyo desarrollo se realizó haciendo uso de técnicas de integración numérica, que se pueden ver en el anexo.

$$f(\xi) = \sum_K \eta_k^F \sum_{i=1}^n \left( \frac{w_i}{\Gamma(\alpha_k)} * \frac{[1 - m_k(I_i)]}{[1 + \xi * (m_k(I_i) - 1)]} \right) = 0$$

Ecuación (XXXVII)

Donde:

$m_k(I)$ : coeficiente de distribución en función de la variable de agrupamiento para cada familia  $k$ .

$I$ : variable de agrupamiento número de carbono.

$W_i$ : factores peso para cada punto de cuadratura

$\Gamma(\alpha_k)$ : Función gamma para  $k$ -ésima familia

$\eta_k^F$ : Fracciones molares de la  $k$ -ésima familia en la alimentación,

$\xi$ : Fracción vaporizada

Al estimar la fracción vaporizada ( $\xi$ ), se pueden predecir las fracciones molares por familia en el líquido y en el vapor, que se separan en cada paso de la cadena de destilaciones instantáneas, con las con las ecuaciones planteaas en el capítulo 2, después de haber aplicado la aproximación de la cuadratura gaussiana, desarrollada en el anexo.

$$\eta_k^V = \eta_k^F \sum_{i=1}^n \left( w_i * \frac{1}{\Gamma(\alpha_k)} * \frac{m_k(I_i)}{[1 + \xi * (m_k(I_i) - 1)]} \right) \quad \text{Ecuación (XXXVII)}$$

$$\eta_k^L = \eta_k^F \sum_{i=1}^n \left( w_i * \frac{1}{\Gamma(\alpha_k)} * \frac{1}{[1 + \xi * (m_k(I_i) - 1)]} \right) \quad \text{Ecuación (XXVIII)}$$

Posteriormente, para encontrar el valor de las funciones de distribución del líquido y el vapor  $F_k^L$  y  $F_k^V$ , que se separan en cada paso de la cadena de destilaciones instantáneas, se hace un sistema de ecuaciones con las ecuaciones de balance de materia y ley de Raoult evaluadas en cada punto de cuadratura, que permita encontrar el valor de la función de probabilidad molar en cada punto, como se describe a continuación, y se ilustra en la figura N°14.

$$\eta_k^F F^F(I_p) = \xi * \eta_k^V * F^V(I_p) + (1 - \xi) * \eta_k^L * F^L(I_p) \quad \text{Ecuación (XXXIX)}$$

$$\eta_k^V * F_k^V(I_p) * P = \eta_k^L * F_k^L(I_p) * P^{sat}(I_p, T) \quad \text{Ecuación (XL)}$$

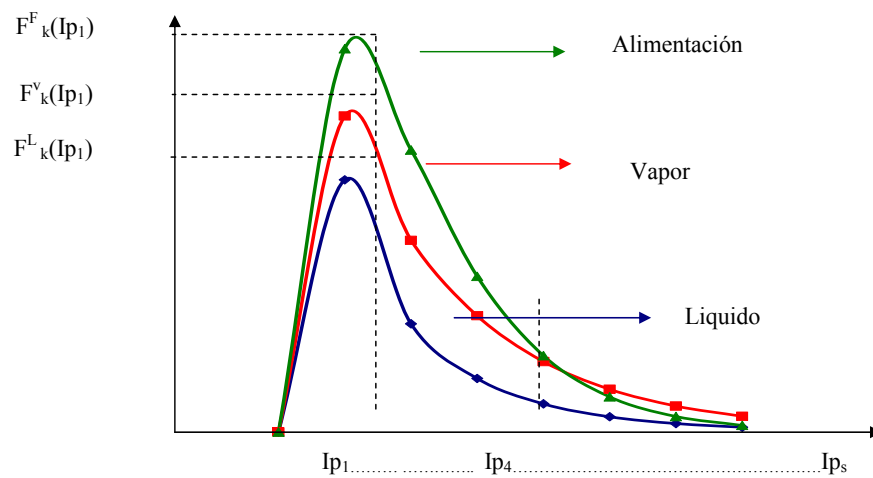


Figura N° 14. Representación de las funciones de distribución usando puntos de cuadratura.

Para predecir la curva de destilación ASTMD86, se requirió convertir fracción molar vaporizada a fracción volumétrica de destilado, para una mezcla descrita bajo un agrupamiento discreto-continuo. En este sentido, se parte de la premisa que la materia vaporizada es igual a la condensada, y que la función de distribución que describe la composición del vapor y de condensado para cada familia  $k$ , es la misma, ver detalles en la figura N°15

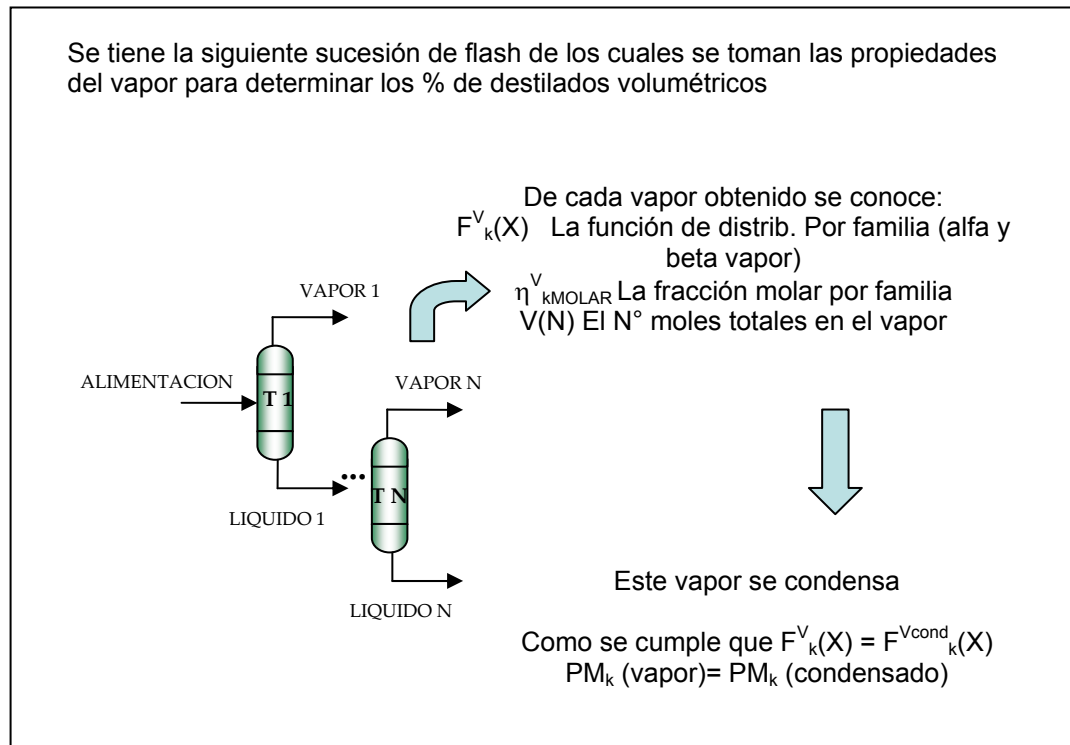


Figura N°15. Propiedades del vapor en la sucesión de flash

Finalmente, la fracción volumétrica de destilado, definida como la relación entre el volumen de condensado y el volumen de alimentación en la cadena sucesiva de flash, se estima en función de los flujos molares y los volúmenes molares respectivos.



## 7.5. Conclusión

El desagrupamiento de la corriente de gasóleo, análogo al propuesto Medeiros (2002), se basó en un problema de optimización, para estimar dos pares de parámetros alfa y beta, que describieron el comportamiento continuo de la corriente, en función de reproducir las propiedades disponibles en la data analítica, la curva de destilación y la densidad.

El balance de materia desarrollado en base al desagrupamiento de la alimentación y a la red de reacción del hidrotreamiento, se basó en un modelo pseudohomogeneo típicamente aplicado para mezclas discretas, que se extendió hacia mezclas continuas, con la consideración de una red de reacción (hidrodesulfuración e hidrogenación) dirigida por la etapa controlante, y con una cinética de pseudo primer orden con respecto al hidrocarburo.

La caracterización del producto, involucra las metodologías para predecir la curva de destilación y la densidad, de una corriente descrita bajo un agrupamiento continuo, desarrolladas base a los fundamentos de los temas de caracterización y mezclas continuas. En el caso de la curva de destilación, se obtuvo una función de la fracción vaporizada molar de fácil resolución, que se convirtió en la fracción volumétrica de destilado, al disponer de las relaciones de volumen molar-peso molecular descritas en el tema de base de propiedades. Y en el caso de la densidad, se aplicó una extensión de la predicción de esta propiedad, de mezclas discretas a mezclas continuas.



---

## **RESULTADOS**

---

---



**CAPITULO 8**  
**VALIDACIÓN DEL MODELO**

---

## 8.1. Introducción

El modelo cinético predictivo propuesto permitió desagrupar el gasoil alimentado al proceso de hidrotratamiento, en términos de un agrupamiento discreto-continuo, evaluar la transformación de las reacciones principales del proceso, a través de un balance molar discreto-continuo, y finalmente predecir algunas propiedades importantes para la caracterización del gasóleo hidrotratado.

Este modelo esta conformado por un algoritmo modular que involucra el, desagrupamiento de la alimentación, el balance molar y, la caracterización del producto.

En este capitulo se dan detalles de cómo esta integrado este algoritmo modular, y se presentaron los resultados de la validación alcanzados en cada módulo.

## **8.2. Estructura del modelo**

El modelo esta conformado principalmente por los módulos mencionados, desagrupamiento de la alimentación, balance molar, y caracterización del producto, desarrollados en Matlab, por lo cual sus objetivos se describen a continuación.

El modulo de desagrupamiento de la alimentación, permitió describir la corriente de gasoil a través de un agrupamiento discreto continuo, respecto al número de carbono. El modulo de balance molar permitió predecir la composición discreto-continua del producto. Y finalmente en el módulo de caracterización del producto, se predice las propiedades de interés.

Estos módulos principales, se sustentan con dos módulos auxiliares, como el tratamiento de datos experimentales, bases de compuestos y propiedades, que ha sido desarrollado en hojas de excel.

La conformación de un modelo cinético predictivo, conllevo a plantear una estructura modular de interconexión de los módulos descritos, que ilustra en la figura N° 16.

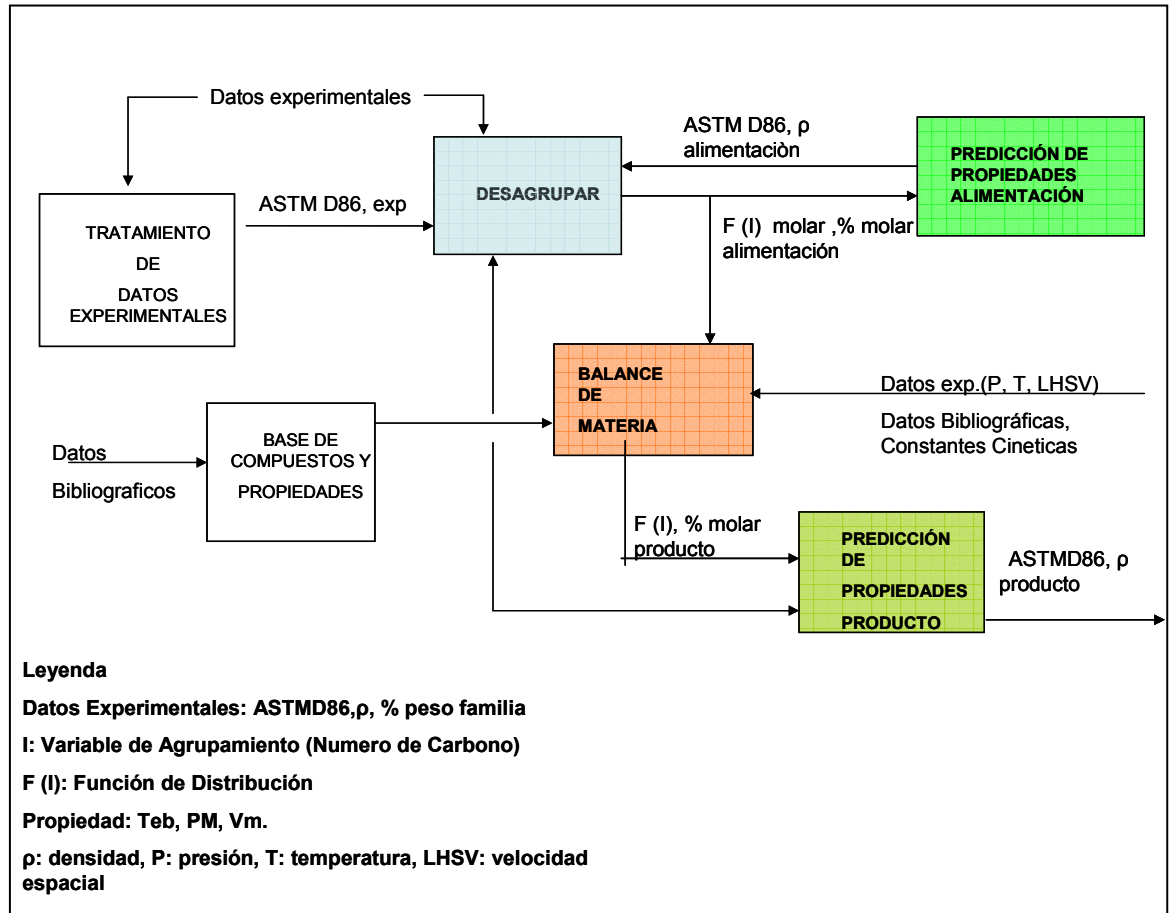


Figura N° 16. Algoritmo modular general del modelo cinético predictivo

### 8.3. Desagrupar la alimentación

Este módulo es un problema de estimación de los parámetros alfa y beta asociados a describir la composición continua de las familias presentes en la alimentación respecto al número de carbono. Esta estimación de parámetros se logra mediante la minimización del error entre los datos experimentales y simulados, de la destilación y la densidad.



En primer lugar el rango de búsqueda de los parámetros alfa y beta, se fijo de acuerdo a los criterios expuestos en tema de desagrupamiento, relacionados con la clasificación de las familias en dos grupos, con alfa y betas característicos de cada grupo. En este sentido, se identificaron dos rangos de búsqueda para cada grupo, como el rango común de las familias presentes en el grupo. Este rango esta asociado a los valores mínimos y máximos de número de carbono por familias, ver tabla 11.

Tabla 11 Rango de números de carbono por familia y por grupo

	X Inferior	X Superior	Rango
<b>Grupo A</b>			
Parafinas	8	30	22
Monocicloparafinas	8	30	22
Dicicloparafinas	10	34	24
Monoaromáticos	8	30	22
Diaromáticos	10	34	24
Benzotiofenos	8	30	22
<b>Rango A</b>	<b>Min Rango</b>		<b>22</b>
<b>Grupo B</b>			
Tricicloparafinas	14	25	11
Triaromaticos	14	25	11
Dibenzotiofenos	12	22	10
<b>Rango B</b>	<b>Min Rango</b>		<b>10</b>

Adicionalmente estableciendo las relaciones entre el rango y los parámetros alfa y beta, que describen una función de distribución gamma, se obtienen finalmente el rango de búsqueda dicho parámetros, como se puede ver en la tabla 12.

Tabla 12. Valores de los rangos alfa y beta

<i>Rango de Beta (A) : ( 0 , 22 )</i>	<i>Rango de Beta (B) : ( 0 ,10)</i>
<i>Rango de Alfa (A):</i>	<i>Rango de Alfa (B):</i>
Si: $\left\{ \begin{array}{l} \beta < 1 \quad \alpha : [1/\beta , 22/\beta] \\ \beta = 1 \quad \alpha : (1 , 22/\beta] \end{array} \right.$	Si: $\left\{ \begin{array}{l} \beta < 1 \quad \alpha : [1/\beta , 10/\beta] \\ \beta = 1 \quad \alpha : (1 , 10/\beta] \end{array} \right.$

La estimación de los parámetros alfa y beta, en el rango de búsqueda definido anteriormente, se realizó en dos fases, una primera fase donde se ajusta la curva de destilación y la densidad, y en una segunda fase donde se evalúa este primer ajuste para evaluar otras propiedades de interés para el gasoil, la densidad en términos de unidades (API), la temperatura al 50% de destilado (T50) y el índice de cetano (CI).

La primera fase del ajuste, se fundamenta en resolver el problema de estimación de parámetros desde el caso simulación, donde el número de grados de libertad se hace nulo, ajustando el máximo número de datos experimentales, hasta el caso de optimización, donde se hace el número de grados de libertad mayor que cero, para dar una solución con algún valor estadístico al sistema.

Este ajuste se realizó en tres casos, un primer caso de simulación donde se ajustaron el mayor número de datos experimentales, y los dos casos restantes, de optimización, donde se ajustan las temperaturas que tienen incidencia en la temperatura media promedio, y en la temperatura al 50%. Los resultados se indican en la tabla 13 y en la figura N°17.

Tabla 13. Resultados del ajuste del modelo de desagrupamiento

CASO		Dens.(g/ml)	T10(°C)	T30	T50	T70	T90	TMAV
	Dat. Exp.	0,8759	210,16	263,66	292,57	320,6	351,1	286,61
1	<b>Parámetro Ajustado</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>
	Error Absoluto	0,0095	11,03	11,65	6,32	1,45	7,66	1,52
		Optimization terminated successfully: Gradient in the search direction less than tolFun						
	<i>Error Cuadrático</i>	0,0014						
	Alfa y Beta	1,2481	6,3001	3,8772	0,51578			
2	<b>Parámetro Ajustado</b>	<b>X</b>	<b>X</b>		<b>X</b>		<b>X</b>	<b>X</b>
	Error Absoluto	0,0101	5,78		10,12		6,87	1,90
		Optimization terminated successfully: Gradient in the search direction less than tolFun						
	<i>Error Cuadrático</i>	0,00073						
	Alfa y Beta	1,14	5,3799	3,9620	0,6057			
3	<b>Parámetro Ajustado</b>	<b>X</b>		<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>		<b>X</b>
	Error Absoluto	0,0073		1,02	2,51	2,76		6,11
		Optimization terminated successfully: Gradient in the search direction less than tolFun						
	<i>Error Cuadrático</i>	0,00023						
	Alfa y Beta	1,6682	1,4591	3,3903	1,5276			

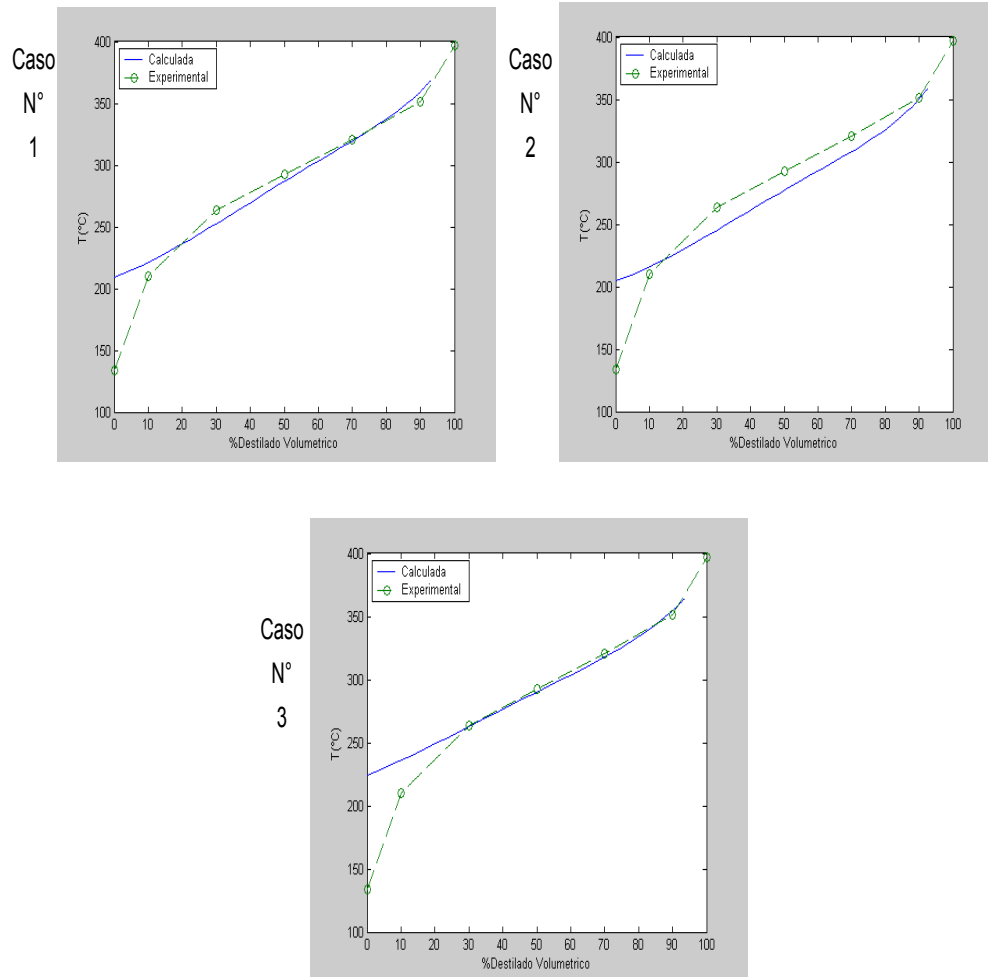
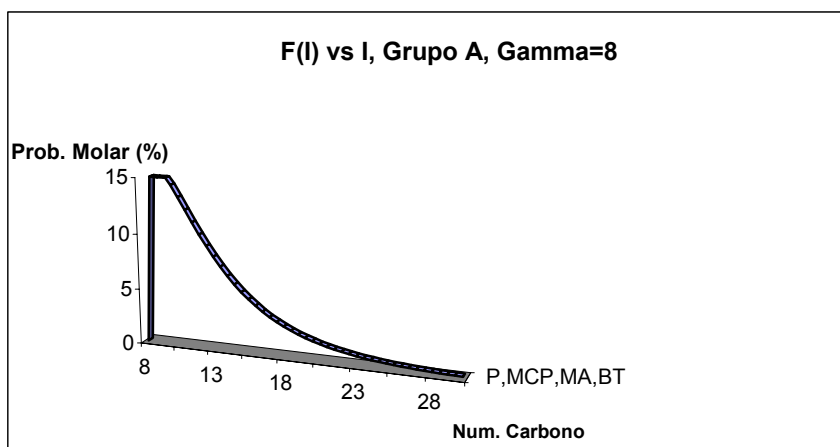


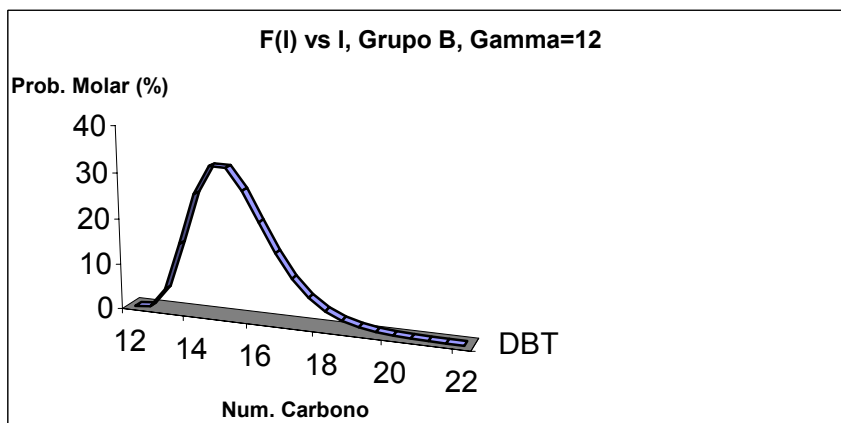
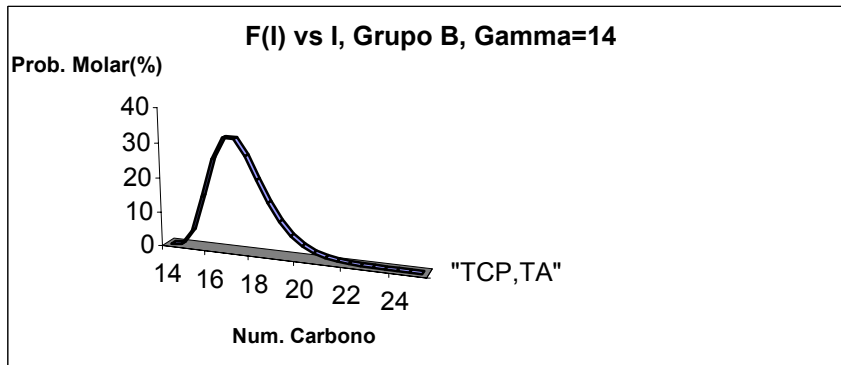
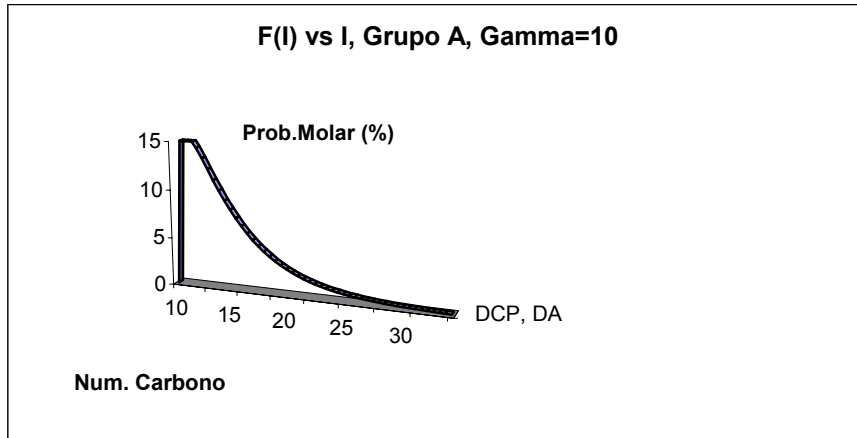
Figura N° 17. Resultados de la predicción de la curva de destilación,

Los resultados demuestran, que el sistema presenta distintas soluciones según el ajuste requerido. De los tres casos en estudio, el tercer caso es que el presente el menor error cuadrático en el orden de  $10E-4$ , un menor error absoluto en términos de la densidad y la T50. Sin embargo, si el objetivo que se persigue es reproducir la curva de destilación, el primer caso de simulación indica que a pesar de las no linealidades el sistema tiene al menos una solución, con un mínimo error en la TMAV menor a  $2^{\circ}\text{C}$ , el cual se considera aceptable.

De esta manera, para este primer ajuste, siguiendo como criterio ajustar la densidad y la curva de destilación, se selecciona el caso 1, para ilustrar el desagrupamiento la alimentación a través de los parámetros alfa y beta, con funciones de distribución para cada familia, como se indica en la figura N° 18

Figura N° 18. Funciones de distribución para las familias de la alimentación





La segunda fase de la estimación de los parámetros alfa y beta se refiere a evaluar los resultados del modelo de desagrupamiento del gasoil, en términos de reproducir otras propiedades de interés (API, T50, CI). Esta evaluación, se realiza para cada uno de los casos de desagrupamiento, y se indican en la tabla 14.

Tabla 14. Error del modulo de desagrupamiento en la predicción de otras propiedades de interés

Caso	Propiedad	Experimental	Modelo	Error Absoluto	Error permitido
1	API	29,89	31,66	1,77	1,00
	T50 (°C)	292,57	286,25	6,32	5,00
	CI	42,80	41,55	1,25	2,00
2	API	29,89	31,77	1,88	1,00
	T50 (°C)	292,57	282,45	10,12	5,00
	CI	42,80	41,07	1,73	2,00
3	API	29,89	31,24	1,36	1,00
	T50 (°C)	292,57	290,06	2,51	5,00
	CI	42,80	41,52	1,28	2,00

En los dos primeros casos, se presentan desviaciones considerables en la T50, fuera del rango permitido, sin embargo, el tercer caso, se considera aceptable en términos de reproducir los tres parámetros considerados, de acuerdo al rango de error permitido. Existe una divergencia menor en la predicción de la densidad, lo cual se debe probablemente a las desviaciones en los métodos de predicción de volumen molar.

#### 8.4. Balance Molar

Este modulo se planteó evaluar la composición del producto, en términos del agrupamiento discreto continuo, para una red de reacción, con un modelo pseudohomogeneo discreto continuo, y constantes cinéticas reportadas o evaluadas de la bibliografía.

Este modulo se describió la alimentación con el comportamiento continuo descrito en el modulo de desagrupamiento y se realizan las corridas del balance molar para las diferentes condiciones de operación del reactor.

En la tabla 15 se reportan los resultados para alimentación descrita en el caso de desagrupamiento 1, donde se ajusta la temperatura media promedio y la densidad, y para dos condiciones de operación, a la misma velocidad espacial, y las dos temperaturas de reacción disponibles.

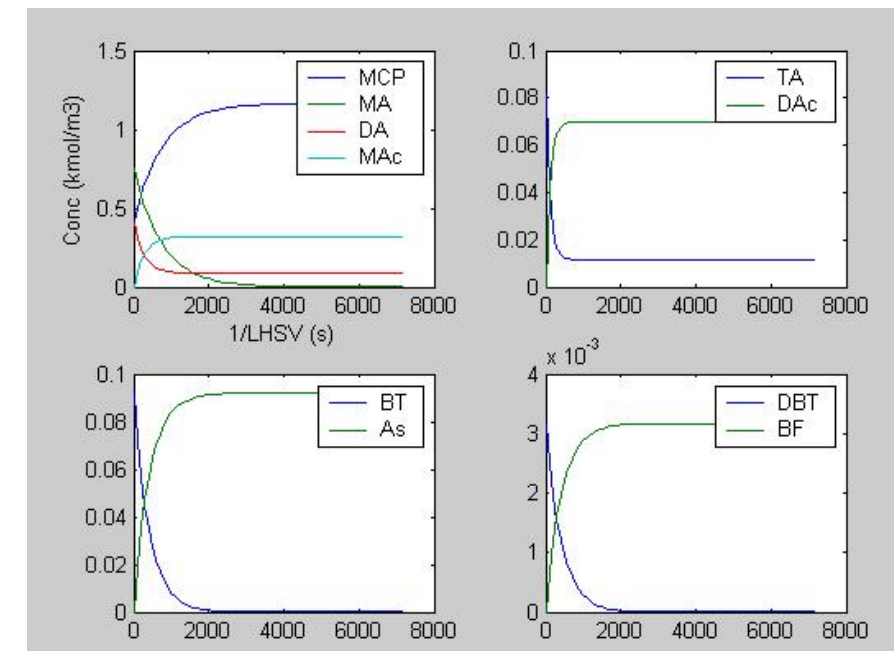
Tabla 15 Composición en el producto para el gasoil alimentado, desagrupado según el caso 1

Condición	1			4		
Temperatura (°C)	350			365		
LHSV (h <sup>-1</sup> )	0.5			0.5		
% p/p	Exp	Modelo	Error	Exp	Modelo	Error
MCP	12,8	27,19	14,39	13,80	21,57	7,77
DCP	11,3	10,01	1,29	11,50	10,05	1,45
TCP	12,4	12,98	0,58	12,90	13,11	0,21
MA	28,5	21,04	7,46	26,60	25,18	1,42
DA	6,1	4,24	1,86	5,50	5,39	0,11
TA	1,1	0,30	0,80	1,00	0,38	0,62
BT	0,2	0,00	0,20	0,20	0,00	0,20
DBT	0	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00



El resto de condiciones de operación, se refieren al cambio en la velocidad espacial, la respuesta del modelo a esta variable en el rango de los datos experimentales desde ( $0.5$  a  $1 \text{ h}^{-1}$ ), es la misma, debido a que el tiempo de residencia requerido para alcanzar la conversión máxima es menor a  $1 \text{ h}^{-1}$ , esta en el orden de los  $2000\text{s}$ , como puede verse en la figura N° 19

Figura N°19 Concentraciones por familias vs velocidad espacial, para una  $T=350^\circ\text{C}$



De igual manera se reportan los resultados del balance molar para las dos condiciones de operación descritas, pero con el nivel de desagrupamiento del caso 3, donde se ajustaron los parámetros de  $T_{50}$  y densidad en la corriente de alimentación, ver tabla 16.

Tabla 16. Composición en el producto para un gasoil alimentado, desagrupado según el caso 3

Condición	1			4		
Temperatura (°C)	365			350		
LHSV (h <sup>-1</sup> )	0.5			0.5		
% p/p	Exp.	Modelo	Error	Exp.	Modelo	Error
MCP	13,8	21,55	7,75	12,8	27,18	14,38
DCP	11,5	10,06	1,44	11,3	10,02	1,28
TCP	12,9	13,12	0,22	12,4	13,07	0,67
MA	26,6	25,14	1,46	28,5	20,92	7,58
DA	5,5	5,39	0,11	6,1	4,42	1,68
TA	1	0,38	0,62	1,1	0,30	0,80
BT	0,2	0,00	0,20	0,2	0,00	0,20
DBT	0	0,00	0,00	0	0,00	0,00

Estos resultados indican, la necesidad de ajustar los parámetros cinéticos, desde varios enfoques, un primer enfoque es visualizar el consumo o producción acelerado con respecto a la velocidad espacial, y un segundo enfoque, el máximo error absoluto que presentan reacciones como la hidrogenación de aromáticos. Desde el punto de vista, que esta herramienta, planteó predecir la caracterización del producto, se evaluó la necesidad del ajuste de los parámetros cinéticos, desde el segundo enfoque, que tiene incidencia directa en reproducir la caracterización del producto.

### 8.5. Caracterización del Producto

En este modulo se planteo evaluar las propiedades que conllevarán a la caracterización del producto. En este sentido, se evalúan las propiedades del producto para los casos de desagrupamiento de la alimentación ( 1 y 3), y las dos condiciones de operación reportadas en el balance molar (1 y 4), y se indican desviaciones de las propiedades principales de la caracterización del producto, la densidad API, la T50, el CI y la TMAV, ver tabla 17.

Tabla 17. Caracterización del producto

Caso	Propiedad	Experimental	Modelo	Error Absoluto	Error permitido
P11	API	34,90	36,41	1,51	1
Desag. Caso 1 Condición 1	T50 (°C)	283,36	278,00	5,36	5
	CI	48,90	47,88	1,02	2
	TMAV(°C)	277,33	285,50	8,17	2
P14	API	33,70	37,24	3,54	1
	T50 (°C)	286,62	277,00	9,62	5
	CI	48,10	49,09	0,19	2
	TMAV(°C)	282,38	285,73	3,35	2
P31	API	34,90	35,95	1,05	1
	T50 (°C)	283,36	283,00	0,36	5
	CI	48,90	48,00	0,90	2
	TMAV(°C)	277,33	289,50	12,17	2
P34	API	33,70	36,64	2,94	1
	T50 (°C)	286,62	282,00	4,62	5
	CI	48,10	48,99	0,09	2
	TMAV(°C)	282,38	289,50	7,12	2

La predicción de la densidad API del producto, se encuentra en un error aceptable para la condición de operación 1, es decir a 365°C, lo que coincide tanto con la predicción lograda en la alimentación como con el menor error reportado en el balance molar, en la hidrogenación de monoaromaticos, para dicha condición de operación.

La T50 se encuentra en un error aceptable, para el caso de desagrupamiento 3 y las distintas condiciones de operación, similar a la predicción en la alimentación. Para el caso de desagrupamiento 1, y la condición de operación 1, es decir a 365°C, la predicción de esta propiedad presenta una mayor desviación, lo que coincide con el menor error reportado en el balance molar, en la hidrogenación de monoaromaticos.

El CI, al ser una propiedad que se predice función de la densidad API y la T50, conllevó a una predicción aceptable en todos los casos.

Finalmente la TMAV, presenta un comportamiento distinto al resto de las propiedades, en este caso la incidencia de los errores del balance molar, no se ven reflejados en un menor error en esta propiedad. Además, en el caso del desagrupamiento 1, donde se esperaba un mejor ajuste, se obtuvo un error absoluto mayor al de la alimentación.

Este análisis conllevó a plantear si el ajuste en el balance molar es condición suficiente para garantizar la caracterización del producto.

### 8.6. Análisis de sensibilidad sobre ajustes al modelo

Estos ajustes, se pueden visualizar por dos vías, el ajuste de los parámetros cinéticos, para lograr reproducir la composición de las familias, y en segundo lugar un ajuste con respecto a la variable de agrupamiento, número de carbono. Definir cual de las vías, conlleva a reproducir la caracterización del producto, involucra realizar un análisis de sensibilidad, que indique el mejor camino a seguir.

Si se plantea realizar un ajuste de los parámetros cinéticos, para llevar el producto modelado a una composición coincidente por familia con la experimental, manteniendo las funciones de distribución que describen el comportamiento de cada familia. En este sentido, se predice la caracterización del producto para una condición de desagrupamiento, y no se observa una mejoría apreciable en la predicción de la temperatura media promedio, y muy al contrario se observa una desviación apreciable en términos de densidad, ver tabla 18.

Tabla 18 Predicción de la caracterización del producto, asumiendo composición experimental, y para el desagrupamiento del caso 3.

% vol ASTM D86	Texp (°C)	Tmodelo (°C)	Error abs
0	135,41		
10	200,08	214,2	
30	250,32	244,2	
50	283,36	279,2	4,16
70	306,93	592,2	
90	342,51	369,2	
	378,80		
Tmav (°C)	277,33	285,45	8,12
API	34,90	29,12	5,78
CI	48,90	28,45	20,45

Estos resultados, plantean que el ajuste en el balance molar propuesto en las secciones anteriores no es suficiente, sino se abordan un ajuste del parámetro cinético en términos del comportamiento continuo, en función del número de carbono.

En este orden, se abordó la incidencia del cambio del comportamiento continuo entre la alimentación y el producto, en pro de la caracterización adecuada de este último. Para ello, se desagrupó la corriente producto experimental para la condición de operación 1, con el objetivo de evaluar los parámetros alfa y beta, que conllevan a una buena predicción en la caracterización del producto, ver tabla 19.

Tabla 19. Desagrupamiento del producto experimental para la condición de operación 1.

Propiedad	Experimental	Modelo	Error Absoluto	Error permitido
API	34,90	36,38	1,48	1,00
T50 (°C)	283,00	277,73	5,27	5,00
CI	48,90	47,78	1,12	2,00
TMAV (°C)	277,25	272,49	4,76	2,00
	<b>GRUPO A</b>		<b>GRUPO B</b>	
Alfa y Beta Prod	1,8504	3,2096	2,9395	0,7650
Alfa y Beta Alim	1,6682	1,4591	3,3903	1,5276

En esta tabla 19, se puede visualizar que mientras el producto puede ser desagrupado adecuadamente en pro de su caracterización, la descripción continua del gasóleo hidrotratado es diferente a la del gasóleo alimentado, por lo cual un ajuste discreto-continuo de los parámetros cinéticos requiere ser incorporado al modelo.

### 8.7. Conclusión

El modulo de desagrupamiento, es una herramienta que permite predecir la composición discreta continua de una corriente de gasoil, en términos de obtener un error aceptable en las propiedades de la caracterización de interés (TMAV, API, T50, CI).

El modulo de balance molar, permitió evaluar la composición del producto, con constantes cinéticas reportadas en la bibliografía, con un error aceptable, excepto en las familias relacionadas con la reacción de hidrogenación de monoaromaticos, cuyo constante requiere ser ajustada.

El modulo de caracterización del producto, predice las propiedades de API, T50, CI con un error aceptable, para la condición de operación, que ofreció un menor error en el balance molar en la reacción de hidrogenación de aromaticos, lo que probablemente implica la necesidad de ajustar los parámetros cinéticos de esta reacción.

El análisis de sensibilidad sobre las vías de ajustes al modelo, permitió comprobar que el ajuste en el balance molar no es condición suficiente para predecir adecuadamente la caracterización del producto, por lo que se recomienda abordar el ajuste de los parámetros cinéticos desde un enfoque discreto-continuo.





---

## **CONCLUSIONES**

---

---

La idea orientadora de este trabajo ha sido contribuir, en la propuesta de una metodología para lograr la caracterización del producto del reactor del hidrotratamiento gasóleo, que plantea formular un modelo cinético predictivo, en términos de aplicar un agrupamiento acertado en cuanto a los datos analíticos disponibles, el sistema reactivo en estudio, y un detalle composicional suficiente, para predecir las propiedades de las corrientes. En esta sección se exponen las conclusiones de los resultados principales, las aportaciones relevantes y se proponen posibles extensiones futuras del trabajo realizado.

### **Conclusiones de la tesis**

El desarrollo de nuevos procesos para adecuar a las corrientes de refinación a las continuas exigencias del mercado, conllevan a la necesidad de incorporar en el modelado de los procesos, la predicción adecuada de la caracterización de fracciones de petróleo.

El modelado cinético de sistemas de reacción complejos debido al gran número de componentes y reacciones, como es el caso de la refinación de petróleo se aborda a través de la aplicación de estrategias de agrupamiento

En las estrategias de agrupamiento y su aplicación al modelado cinético hacia la caracterización de las corrientes, se evidenció que existen dos tipos de estrategias, las estrategias de agrupamiento discreto que requieren de un detalle analítico exhaustivo de la corriente, para lograr predecir las propiedades, y las estrategias de agrupamiento continuo, que plantean un modelo de composición

continua, que permite predecir propiedades, y que es factible de ser ajustado a través de un menor detalle analítico.

En tal sentido, en el presente trabajo se expuso una metodología basada en la aplicación de una estrategia de agrupamiento continua para predecir esta caracterización, en especial el gasóleo, a través de su aplicación en un modelo cinético predictivo para el proceso de hidrotratamiento.

El modelado cinético predictivo de sistemas complejos, se inicia con una descripción adecuada de la corriente de alimentación, la evaluación del producto a través de las reacciones principales, y la estimación de propiedades del producto. En este contexto, el modelo desarrollado está conformado por tres módulos: el desagrupamiento de la alimentación, el balance molar y la caracterización del producto, cuyas conclusiones de los resultados relevantes se describen a continuación.

El módulo de desagrupamiento de la alimentación, es adecuado para describir la corriente de gasoleo en términos de un agrupamiento continuo, propuesto por Medeiros (2002). En este sentido, es posible describir las familias de un gasóleo, mediante la función gamma, desarrollado por Whitson (1983), y ajustarla, a través de la minimización del error entre los datos experimentales y simulados, de la destilación y la densidad, con un error cuadrático relativo aceptable. La validación de este módulo para predecir otras propiedades de interés, como la densidad en términos de grados API, la temperatura al 50% de destilado (T50), y el índice cetano

(CI), ofrece un error absoluto aceptable en cada una de estas propiedades.

El modulo del balance molar, para las reacciones de hidrogenación e hidrosulfuración, mediante un modelo pseudomogeneo permite evaluar la composición del producto, en términos del agrupamiento continuo, con un detalle analítico suficiente para su posterior caracterización. La validación de este modulo, en el orden de reproducir la composición de las 9 familias presentes en el producto, ofrece un error absoluto aceptable, excepto en la familias relacionados con la hidrogenación de los monoaromaticos.

El análisis de sensibilidad del ajuste de los parámetros cinéticos, conlleva a concluir, que el ajuste de la constante cinética de la reacción de hidrogenación de los monoaromaticos, no es condición suficiente para garantizar la caracterización del producto, se requiere incorporar un ajuste de los parámetros cinéticos con un comportamiento continuo, respecto al número de carbono.

El modulo de caracterización del producto, incorpora la predicción de dos propiedades básicas, la curva de destilación y la densidad. La primera se simulo como una cadena de destilaciones de instantáneas para mezclas continuas. Y la segunda, la densidad, se estimo como una extrapolación de su concepto para una mezcla discreta, aunado a las relaciones de peso molecular y volumen molar promedio de cada familia. La validación de este módulo, en términos de reproducir la curva de destilación y densidad del producto, indico un error mayor al reportado en la caracterización del gasóleo alimentado, esto debido a la necesidad de incorporar un ajuste discreto-continuo de los parámetros cinéticos.

En los métodos de contribución por grupo, para estimar las propiedades termodinámicas y físicas de los compuestos presentes en un gasóleo, bajo una estrategia de agrupamiento continuo, se evidencio que los métodos de contribución como los de Skander y Marrero Gani, minimizan considerablemente el error en la predicción de propiedades.

### **Aportaciones Relevantes**

*Las aportaciones de la tesis se relacionan con la evaluación de las metodologías planteadas, para desarrollar el modelo cinético predictivo*

El desagrupamiento del gasóleo a partir de la estrategia propuesta por Medeiros (2002), partiendo de un menor detalle analítico de la corriente de gasóleo, es adecuada para representar la composición de las familias mediante con funciones de distribución tipo gamma, descritas con solamente dos pares de parámetros alfa y beta,

El balance molar, desde el enfoque de un modelo pseudohomogeneo normalmente planteado para mezclas discretas, ha sido desarrollado, como una extensión, para mezclas continuas, donde la concentración y la velocidad de reacción, son función tanto del tiempo de residencia como de la variable de agrupamiento.

La caracterización del producto, es un aporte en la predicción de dos propiedades fundamentales en la caracterización de una fracción de petróleo, como es la curva destilación y la densidad, cuando la

composición de esta fracción se describe por familias, cuya composición se describe en términos de sus posibles compuestos, con una función de distribución tipo gamma, ampliamente usada en la literatura.

Finalmente, se desarrolló un modelo cinético predictivo para el hidrotratamiento del gasóleo mediante la interrelación de las metodologías descritas, y soportados en una base de datos bibliográficos relacionados con bases de compuestos, constantes cinéticas y bases de propiedades.

### **Lineas de investigación**

Las principales líneas de investigación para la continuación del trabajo realizado se divide en:

- ⇒ Aplicación de técnicas de optimización más robustas para la estimación de parámetros en el desagrupamiento de la corriente.
- ⇒ Ajuste de los parámetros cinéticos desde un enfoque discreto continuo, en el balance molar.
- ⇒ Incorporar la predicción de otras destilaciones de mayor exactitud, como la TBP, en la caracterización.

---

## **BIBLIOGRAFIA**

---

---

Allen, D. y Liguras, D. (1989). "Structural Models for Catalytic Cracking". Model Compound Reactions". Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 28, N° 6.

Astarita G., Oncone R., (1988). " Lumping Nonlinear kinetics". AIChE Journal, Vol 34, n° 8, pp 1299-1309.

Ancheytta J., et al., (1999) " Hydrotreating of straight run gas oil-light cycle oil blends". Applied Catalysis A, pp-195-205.

Biardi G, Baldi G. (1999)." Three phase catalytic reactors". Catalysis Today (52), pp 223-234.

Collings George. (2003). Fundamental Methods and Data Analysis. Mc Graw Hill.

Cotterman, R.L; Prausnitz, J. (1.985). "Phase Equilibria for Mixtures Containing Very Many Components. Development and Application of continuous Thermodynamics for Chemical Process Design". American Chemical Society, vol. 24 pp 194-203

Cotterman, R.L; Prausnitz, J. (1.985). "Flash Calculations for Continuous or semicontinuous mixtures using and equations of state". American Chemical Society, vol. 24 pp 434-443.



Chowdhury et.al., (2002) "Trickle Bed Reactor Model for Desulfurization and Dearomatization of Diesel". *AICHE Journal*, Vol.48, No1.

Froment, G. F. (1999). "Kinetic Modeling of Acid-Catalyzed Oil Refining Processes". *Catalysis Today* 52, pp 153–163.

González Y., et al.. (2005). "Estrategias de Agrupamiento en los Modelos Cinéticos de Mezclas Complejas del Petróleo". En: *Ingeniería Química*. N° 424

Girgis y Gates, (1991). "Reactivities, Reaction Networks and Kinetics in High Pressure Catalytic Hydroprocessing" *Ind.Eng.Chem*,30, 2021-2058.

Inoue S. et al., (2000) "Distribution function model for deep desulfurization of diesel fuel". *Fuel* 79, pp 843-849.

Joback K., (2001). " Knowledge bases for computerized physical property estimation", *Fluid Phase Equilibria* 183, pp 45-52.

King C., (1980). *Procesos de Separación*. Editorial Reverte. Barcelona, España, pp 117, 120, 163.

Klein, M. y Abhash, N. (1993). "A Mechanism-Oriented Lumping Strategy for Heavy Hydrocarbon Pyrolysis: Imposition of Quantitative

Structure-Reactivity Relationships for Pure Components". Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 32, N°7.

Korsten H., y Hoffman U. (1996). "Three Phase Reactor Model for Hydrotreating in Pilot Trickle Bed Reactors. AIChE Journal, Vol 42, n° 5, pp-1350-1360.

Leprince P. (2001). Conversion Processes. Institut Français du Pétrole. Petroleum Refining. Éditions Technip. Paris.

Lopez R, Dassori C, PDVSA Intevep. "Mathematical Modeling of a VGO Hydrotreating Reactor". SPE 6949, pp 1-14.

Mansoori G.A. et al. (1999). "Phase Behavior Prediction of Petroleum Fluids with Minimum Characterization Data. Journal of Petroleum Science and Engineering", Vol. 22, pp. 67-93.

Marrero J, Gani R. (2001) "Group contribution based estimation of pure component properties". Fluid Phase Equilibria 183-184 , pp 183-208

Medeiros J., et al. (2002) "A compositional framework for feed characterization applied in the modeling diesel hydrotreating processes". Congreso de Ingeniería Química. Brasil.

Medeiros J., et al. (2003) "A methodology for diesel hydrotreating modelling based on a continuous compositional framework". AICHE Conference, Advances in hydrotreating/desulfurization, N° 46.

Meyer R. ( 2004 ).Handbook Of Petroleum Refining Processes, Third Edition. McGraw Hill

Modarres H., et al. (2001). "Continuous thermodynamics of petroleum fluids fractions". Chemical Engineering Processing, 40, 431-435

Quann, R. J. y Jaffe, S. B. (1996). "Building Useful Models of Complex Reaction Systems in Petroleum Refining". Chemical Engineering Science, Vol. 51, N°10.

Ramage M., et al (1987). "KINPTR (Mobil's Kinetic Reforming Model): A Review of Mobil's Industrial Process Modeling Philosophy". Advances in Chemical Engineering, Vol. 13, pp 193–267.

Riazi M.R. (2005). Characterization and Properties of Petroleum Fractions. ASTM International. Philadelphia.

Reid, R.; Prausnitz, J. y Sherwood, T. (1987). The Properties of Gases and Liquids. Fourth Edition. Mc.Graw Hill, pp 15, 25.

Schultz H., et al., (1999). " Refractory sulfur compound in gas oils". Fuel Processing Technology 61, pp 5-41.

Steven K, Shibata et.al.,(1986). “ Phase equilibrium calculations for continuous and semi continuous mixture”. Chemical Engineering Science, vol 42, n°8, pp 1977-1988.

Skander N. y Chitour C.E., (2002). “A New Group-Contribution Method for the Estimation of Physical Properties of Hydrocarbons”. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 57, No. 4, pp. 369-376.

Verma, et al., (1996). “Continuous lumping model for simulation of hydrocracking”. AIChE Journal. Vol 42. No.9..

Wenjung y Qunfang (2003) .”Continuous thermodynamic correlation and calculation of vapor pressure and vapor–liquid equilibrium constant of hydrocarbon fuel fractions”. Fluid Phase Equilibria 213, pp 125–138.

Wauquier, J-P. (1995) Petroleum Refining. Éditions Technip. Paris.

Whitson C. (1983) “Characterizing Hydrocarbon plus Fractions. Society of Petroleum Engineers Journal”.(12233). August (683-693).

---

## APÈNDICES

---

---

## Conversión de curva de destilación ASTMD2887 a ASTMD86

Los datos experimentales de la curva de destilación del gasoil, corresponden a una ASTMD2887, análisis típico para esta fracción pesada, la cual se convirtió en una ASTMD86. La metodología seguida para convertir estas destilaciones, es el recomendado por API, el método de Riazi, cuyos de detalles, se describen a continuación:

$$T' = aT^b F^c$$
$$F = 0.01411(T_{10})^{0.05434}(T_{50})^{0.6147}$$

donde:

T': Temperatura de la destilación ASTM D86 (K)

T: Temperatura de la destilación ASTM D2887 (K)

a,b,c: coeficientes de correlación, ver tabla.

T<sub>10</sub>: Temperatura correspondiente al 10% de destilado (K)

T<sub>50</sub>: Temperatura correspondiente al 50% de destilado (K)

Tabla 20 Coeficientes para conversión de destilación  
ASTM2887-2886 (Método de Riazi)

% destilado vol.	a	b	c	F
0	5.1766	0.7445	0.2879	1.1259
10	3.7451	0.7944	0.2671	1.5176
30	4.2748	0.7719	0.3450	1.5386
50	18.4448	0.5425	0.7132	1.0395
70	1.0750	0.9867	0.0486	1.4287
90	1.0850	0.9834	0.0354	1.2341
100	1.7992	0.9007	0.0625	0.6596

Fuente: Wauquier, J-P, 1995.

## Rango de búsqueda de valores alfa y beta

De acuerdo al rango de ebullición, se tendrá una cantidad de compuestos presentes en cada familia  $k$ , lo cual a su vez está asociado a un número de carbonos totales del compuesto. Esto significa que en cada familia los compuestos estarán en un rango definido por el número de carbonos que va de un  $X_{\text{INFERIOR}k}$  a un  $X_{\text{SUPERIOR}k}$  (donde  $X$  representa el número de carbonos)

Para hallar el rango de alfa y beta se consideran los criterios los expuestos en la metodología que se retoman y detallan a continuación.

- ⇒ Para las familias en un mismo grupo alfa y beta son los mismos.
- ⇒ Se debe cumplir que alfa sea mayor que 1, para evitar que la función gamma se convierta en una función exponencial.
- ⇒ Se considera la relación entre la media y los parámetros de la función de distribución  $\theta = \alpha * \beta + \gamma$
- ⇒ Se considera que  $\gamma_k = X_{\text{INFERIOR}k}$
- ⇒ Se asume que la media ( $\theta$ ) de las familias de un mismo grupo puede variar desde:

$$(\theta_{\text{INFERIOR}k} = X_{\text{INFERIOR}k} \quad \text{a} \quad \theta_{\text{SUPERIOR}k} = X_{\text{SUPERIOR}k} )$$

De la a relación de la media, podemos obtener:

$$\alpha * \beta = \theta - \gamma$$

Es decir el rango del producto que valores que puede tomar alfa y beta, viene determinado por el rango de la media, como se describe a continuación.



$$\text{Rango de } \alpha * \beta = \begin{matrix} \text{Limite Inferior} & & \text{Limite Superior} \\ (\theta_{\text{INFERIOR}k} - \gamma_k & \text{hasta} & \theta_{\text{SUPERIOR}k} - \gamma_k) \end{matrix}$$

Al considerar que los valores de la media no son más que el número de carbono, identificado con la letra X, un cambio de variable, implica que:

$$\theta_{\text{INFERIOR}k} = X_{\text{INFERIOR}k}$$

$$\theta_{\text{SUPERIOR}k} = X_{\text{SUPERIOR}k}$$

$$\text{Rango de } \alpha * \beta = (0 \text{ hasta } X_{\text{SUPERIOR}k} - X_{\text{INFERIOR}k})$$

$$\text{Rango}_k = X_{\text{SUPERIOR}k} - X_{\text{INFERIOR}k}$$

Se escoge entre todas las familias del grupo el menor valor de  $\text{Rango}_k$  y este será el común del grupo.

Se tendrá entonces que

$\text{Rango } (\alpha * \beta)_{\text{GRUPO N}} = (0, \text{Rango}_j)$ , donde j es la familia con el menor valor del rango del grupo N.

Para determinar los rangos de alfa y beta se establece alfa como variable dependiente de beta, y se toma en cuenta:

⇒ La restricción de alfa:  $\alpha > 1$

⇒ La restricción del producto:  $(\alpha * \beta)_{\text{GRUPO N}} = (0, \text{Rango}_j)$

Para hallar el rango de beta:

Al tomar en cuenta que  $\alpha > 1$ , y para que  $(\alpha * \beta)_{\text{GRUPO N}} = (0, \text{Rango}_j)$ , se deduce que  $\beta < \text{Rango}_j$ , lo que implica  $\beta = (0, \text{Rango}_j)$

Para hallar el rango de alfa:

Se despeja alfa del rango ( $\alpha*\beta$ ) y se obtiene que el rango dado por el producto es:  $\alpha = (0, \text{Rango}_i/\beta)$ , considerando que  $\alpha > 1$  se obtiene que el rango de alfa es:  $\alpha = (1, \text{Rango}_i/\beta)$

Por ejemplo se tienen las familias del grupo B con los siguientes rangos de X:

Tricicloparafinas 14-25

Triaromaticos 14-25

Dibenzotiofenos 12-22

Rango Triciclo = 25 - 14 = 11

Rango Triarom = 11

Rango Dibenzo = 22 - 12 = 10

El Rango común es = 10

Rango de alfa\*beta = (0, 10)

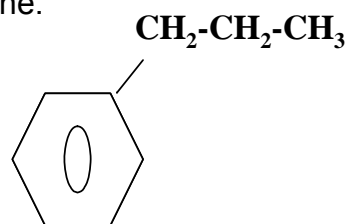
⇒ Rango de  $\beta = (0, 10)$

⇒ Rango de  $\alpha = (1, 10/\beta)$

## Aplicaciones de los métodos de estimación por grupo

- Predicción de la temperatura de ebullición

Para el propilbenceno se tiene:



### Método de Skander

Incrementos de temperatura por método de Skander para el propilbenceno

$$T(K) = a + b * \sum N_i * T_{Ci} + c \left( \sum N_i * T_{Ci} \right)^m$$

Contribución	Cantidad	Incremento Teb individual
-CH=	5	6.33765
> C=	1	-21.1492
-CH <sub>2</sub> -	2	6.01945
CH <sub>3</sub> -	1	33.6103
Anillo aromático	1	56.6156

$$T_{eb} (K) = 2.105E3 - 1.7744E-1 * (5 * 6.33765 - 21.1492 + 2 * 6.01945 + 33.6103 + 56.6156) - 6.1943E3 * (5 * 6.33765 - 21.1492 + 2 * 6.01945 + 33.6103 + 56.6156)^{-2.802E-1}$$

$$T_{eb} (K) = 437.08 K$$

### Método de Marrero Gani

Incrementos de temperatura por método de Marrero Gani para el propilbenceno

$$T(K) = 222.543 * \ln(\sum N_i * T_{Ci})$$

Contribución Grupo 1	Cantidad	Incremento Teb individual
-aCH (CH aromático)	5	0.8365
aC-CH2	1	1.4925
-CH2-	1	0.7141
CH3-	1	0.8491

$$T_{eb}(K) = 222.543 * \ln(5 * 0.8365 + 1.4925 + 0.7141 + 0.8491) = 440.5 K$$

## Aplicación de integración numérica por cuadratura gaussiana

El método de la cuadratura introduce la integración numérica por la cuadratura gaussiana, para la resolución numérica de las integrales, como la sumatoria de funciones peso, evaluadas a valores específicos de la variable de integración llamada puntos de cuadratura.

$$\int_I F(I) * dI = \sum_{p=1}^s w_p * F(I_p) = 1$$

Donde  $w_p$  es el factor peso y  $F(I_p)$  es la función de distribución evaluada en cada punto de cuadratura.

La función gamma es del tipo mostrado en la ecuación anterior, como se describe a continuación

$$F(I) = \frac{(I - \gamma)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha) * \beta^\alpha} * \exp\left(-\frac{(I - \gamma)}{\beta}\right)$$

Tomando como ejemplo la función de normalización:

$$\int_{\gamma}^{\infty} F(I) dI \quad \text{es decir}$$

$$\int_{\gamma}^{\infty} \frac{(I - \gamma)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha) * \beta^\alpha} * \exp\left(-\frac{(I - \gamma)}{\beta}\right) * dI$$

Si rescribimos la ecuación

$$\int_{\gamma}^{\infty} \frac{\left(\frac{I - \gamma}{\beta}\right)^{\alpha-1}}{\beta * \Gamma(\alpha)} * \exp\left(-\frac{I - \gamma}{\beta}\right) * dI$$

Al realizar el cambio de variable  $u = \frac{I - \gamma}{\beta}$  y  $du = \frac{dI}{\beta}$ , se obtiene:

$$\int_0^{\infty} (u)^{\alpha-1} * \exp(-u) * \frac{1}{\Gamma(\alpha)} * du$$

Esta integral tiene la forma de la integral de Gauss Laguerre por lo tanto se puede aplicar la definición de la ecuación:

$$\int_0^{\infty} (u)^{\alpha-1} * \exp(-u) * \frac{1}{\Gamma(\alpha)} * du = \sum_{i=1}^n w_i * \frac{1}{\Gamma(\alpha)}$$

De esta manera, aplicando cuadratura gaussiana a las fracciones de vapor y líquido de cada familia k, se obtiene

$$\eta_k^V = \eta_k^F \sum_{i=1}^n \left( w_i * \frac{1}{\Gamma(\alpha_K)} * \frac{m_K(I_i)}{[1 + \xi * (m_K(I_i) - 1)]} \right)$$

$$\eta_k^L = \eta_k^F \sum_{i=1}^n \left( w_i * \frac{1}{\Gamma(\alpha_K)} * \frac{1}{[1 + \xi * (m_K(I_i) - 1)]} \right)$$

Finalmente la evaluación de la fracción vaporizada, que surge de cumplir con la condición de normalización de estas fracciones discretas, se expresa como sigue:

$$f(\xi) = \sum_K \eta_k^F \sum_{i=1}^n \left( \frac{w_i}{\Gamma(\alpha_K)} * \frac{[1 - m_K(I_i)]}{[1 + \xi * (m_K(I_i) - 1)]} \right) = 0$$

Como puede verse, la resolución del sistema conlleva a encontrar las raíces de una ecuación, para una temperatura supuesta, que involucra la fracción molar vaporizada.