



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**MODELAMIENTO DE UN HIDROCRAQUEADOR PARA
GASÓLEO DE VACÍO COLOMBIANO**

Autor

Luis Eduardo Correa Gallego

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química

Medellín, Colombia

2019



Modelamiento de un hidrocraqueador para gasóleo de vacío colombiano

Luis Eduardo Correa Gallego

Trabajo de grado
como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico

Asesor

Douglas Ramón Rodríguez Ordoñez
Doctor en Ingeniería Química

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química
Medellín, Colombia
2019.

Tabla de contenido

1.	Resumen	1
2.	Introducción.....	2
3.	Objetivos.....	3
4.	Marco Teórico.....	4
4.1	Proceso de hidrocrqueo.....	4
4.2	Alimentos usados en el proceso	5
4.3	Catalizadores para hidrocrqueo.....	6
4.4	Termodinámica	9
4.5	Factores que determinan las condiciones de operación del reactor	9
4.6	Niveles de severidad y tipos de hidrocrqueadores.....	10
4.7	Contexto petrolero colombiano	11
4.8	Estado del arte	14
4.9	Aspectos cinéticos.....	45
4.10	Modelamiento y simulación de hidrocrqueadores.....	45
5.	Metodología.....	47
5.1	Modelo termodinámico	47
5.2	Modelo del reactor	52
5.2.1	Balances de materia modelo pseudohomogéneo unidimensional	54
5.2.2	Balances de energía para modelo pseudohomogéneo unidimensional.....	55
5.3	Modelos cinéticos	57
5.3.1	Modelo de Qunyong et al. [41].....	57
5.3.1.1	Modelamiento matemático.....	57
5.3.1.2	Modelo del reactor	58
5.3.1.3	Estimación de parámetros cinéticos.....	59
5.3.1.4	Simulación del modelo estático.....	59
5.3.2	Modelo de Sadighi et al. [40].....	60
5.3.2.1	Modelamiento matemático.....	60
5.3.2.2.	Modelo del reactor	62
5.4	Aplicación simulación en Python como lenguaje de programación interpretado	63
5.4.1.	Código para la regresión de datos de capacidad calorífica	64
5.4.2.	Código para la solución de los modelos	65
5.5	Modelamiento y simulación de un hidrocrqueador de gasóleo de vacío colombiano	67

6.	Resultados y análisis	69
6.1	Evaluación de las propiedades termodinámicas	69
6.2	Validación de los modelos cinéticos	74
6.3	Efecto de las condiciones de operación	77
6.3.1	Modelo de Qunyong et al. [41]	77
6.3.2	Modelo de Sadighi	78
6.4	Perfiles con respecto a la longitud adimensional del reactor	79
6.5	Predicción del desempeño de un hidrocraqueador de gasóleo de vacío colombiano.....	85
7.	Conclusiones	90
8.	Referencias Bibliográficas	92
9.	Anexos.....	97

Lista de tablas

Tabla 1 Calores de reacción.....	9
Tabla 2 Condiciones de operación según el nivel de severidad.....	10
Tabla 3 Tipología de crudos según su gravedad API.....	13
Tabla 4 Parámetros cinéticos del modelo de agrupación de Aboul & Gheit [18].....	17
Tabla 5 Parámetros cinéticos para el modelo de Yui & Sanford.....	19
Tabla 6 Parámetros cinéticos para el modelo de Orochko.....	20
Tabla 7 Parámetros cinéticos para el modelo propuesto por Botchwey et al. [21].....	22
Tabla 8 Parámetros cinéticos según Ayasse et al. [25].....	27
Tabla 9 Parámetros cinéticos del modelo propuesto por Sánchez et al. [26].....	29
Tabla 10 Constantes para el primer orden de la red cinética de la Figura 18.....	30
Tabla 11 Ecuaciones del modelo cinético para hidro craqueo basado en TBP de pseudocomponentes	34
Tabla 12 Comparación de datos calculados y de planta por Mohanty et al. [30].....	35
Tabla 13 Parámetros cinéticos para el modelo de Qunyong et al. [41].....	59
Tabla 14 Parámetros cinéticos hallados para el modelo de Sadighi et al.[40].....	63
Tabla 15 Propiedades del gasóleo de vacío.....	67
Tabla 16 Curva de destilación para el gasóleo de vacío, bajo ASTM D1160.....	67
Tabla 17 Parámetros cinéticos para el modelado del gasóleo de vacío colombiano.....	68
Tabla 18 Validación del modelo de Qunyong et al. [41].....	75
Tabla 19 Validación del modelo de Sadighi et al. [40].....	76

Lista de figuras

Figura 1 Diagrama esquemático de un proceso de HDC con las secciones HDT y HCK.....	5
Figura 2 Adsorción sobre la superficie del catalizador.....	7
Figura 3 Rompimiento de enlaces carbono-carbono	7
Figura 4 Quimisorción disociativa del hidrógeno sobre la superficie catalítica	7
Figura 5 Reservas de petróleo probadas en Colombia.....	11
Figura 6 Distribución de reservas de petróleo por departamentos en 2018.....	12
Figura 7 Constantes de razón para el hidrocrackeo de residuo atmosférico Maya.....	16
Figura 8 Diagrama de paridad: residuo atmosférico, crudos ligeros, gases.....	16
Figura 9 Red cinética para el modelo de Aboul & Gheit.....	17
Figura 10 Red cinética propuesta por Yui & Sandford [19].....	18
Figura 11 Red cinética propuesta por Orochko	20
Figura 12 Red cinética propuesta por Botchwey et al.	22
Figura 13 Red cinética propuesta por Botchwey et al. [22].....	23
Figura 14 Red cinética propuesta por Aoyagi et al. [23]	24
Figura 15 Modelo cinético agrupado generalizado propuesto por Mosby et al. [24]	25
Figura 16 Resultados de rendimientos para el modelo de Ayasse et al. [25]	26
Figura 17 Resultados de rendimientos para el modelo de Ayasse et al. [25]	28
Figura 18 Red cinética propuesta por Sánchez et al. [26].....	28
Figura 19 Red cinética detallada para hidrocrackeo propuesta por Krishna & Saxena [27]	30
Figura 20 Comparación de rendimientos calculados según el modelo de Krishna & Saxena [27]	31
Figura 21 Curvas TBP normalizadas para el alimento	32
Figura 22 Función de razón de craqueo [29]	33
Figura 23 Comparación de rendimientos medidos (0) y predichos (---) [29].....	34
Figura 24 Red cinética propuesta [34].....	37
Figura 25 Gráfico de paridad para los valores predichos y experimentales a 480 °C (□ gasolina, ■ LPG, ○ gas seco, ● coque).....	38
Figura 26 Red cinética propuesta [26].....	39
Figura 27 Gráfico de paridad [26]	39
Figura 28 Algoritmo de simulación de composición del alimento	40
Figura 29 Algoritmo de simulación de hidrocrackeo	41
Figura 30 Modelo cinético completo de 6 lumps.....	43
Figura 31 Red cinética propuesta por Qunyong et al. [41]	44
Figura 32 Resultados para la simulación del modelo propuesto por Qunyong et al. [41]	44
Figura 33 Capacidad calorífica del VGO.....	69
Figura 34 Capacidad calorífica del DIESEL	70
Figura 35 Capacidad calorífica del KEROSENE	70
Figura 36 Capacidad calorífica del GAS	71
Figura 37 Capacidad calorífica de nafta ligero	71
Figura 38 Capacidad calorífica de la nafta pesada a temperaturas menores de 304.5460 °C.....	72
Figura 39 Capacidad calorífica de la nafta pesada a temperaturas mayores o igual a 304.5 °C.....	72
Figura 40 Variabilidad del modelo de Qunyong et al. [41] respecto a presión (a) y respecto a temperatura (b).....	77

Figura 41 Variabilidad del modelo de Sadighi et al. [40] respecto a presión (a) y respecto a temperatura (b).....	78
Figura 42 Perfiles de rendimiento fraccional para los modelos de Qunyong et al. [41] (a) y Sadighi et al. [40] (b)	79
Figura 43 Perfiles de flujos molares para los modelos de Qunyong et al (a) y Sadighi et al. [40] (b)81	
Figura 44 Perfiles de flujos másicos para los modelos de Qunyong et al [41] (a) y Sadighi et al. [40] (b).....	83
Figura 45 Perfiles de conversión porcentual para los modelos de Qunyong et al [41] (a) y Sadighi et al. [40] (b)	84
Figura 46 Perfil de temperatura para el modelo de Qunyong et al. [41].....	85
Figura 47 Perfil de temperatura a lo largo del reactor para el modelo de Sadighi et al. [40]	85
Figura 48: Perfiles de rendimiento para gasóleo de vacío colombiano	86
Figura 49 Perfiles de flujos molares a lo largo del reactor	87
Figura 50 Perfiles de flujo másico a lo largo del reactor	88
Figura 51 Perfil de temperatura a lo largo del reactor	89
Figura 52 Perfil de conversión del gasóleo de vacío	89

1. Resumen

La extracción de petróleo a nivel mundial ha supuesto la progresiva exploración de yacimientos de crudo más pesados para satisfacer la creciente demanda de derivados específicos. Para el procesamiento de estos crudos han surgido tecnologías emergentes, así como el mejoramiento de muchas existentes, como por ejemplo el proceso de hidrocrackeo. En el contexto petrolero colombiano, desde la perspectiva de extracción se estima que los crudos serán cada vez más pesados y con ello sobreviene la necesidad de trabajar en tecnologías como el hidrocrackeo, actualmente se manejan crudos como por ejemplo mezclas de Castilla, Vasconia y Vasconia Norte, del sur y del Magdalena con gravedades API promedio de 18.7. Un componente clave de esta práctica tecnológica, es la predicción de diferentes escenarios operacionales a través del modelamiento del hidrocrackeador, por eso, este trabajo busca predecirse satisfactoriamente el desempeño de un reactor de hidrocrackeo para gasóleo de vacío colombiano. Para tal fin, se propone un pseudohomogeneo unidimensional para un hidrocrackeador alimentado con gasóleo de vacío colombiano. Se estableció una red cinética se seis agrupaciones, a partir de modelos cinéticos reportados en la literatura. Las seis agrupaciones correspondieron a cortes de hidrocarburos, como nafta pesada, nafta liviana, diesel, gas, queroseno y VGO. Las ecuaciones resultantes se resolvieron usando Python como lenguaje de programación interpretado, para determinar propiedades y características de los pseudocomponentes establecidos, a su vez los rendimientos, conversiones, flujos molares, flujos másicos y perfiles de temperatura a lo largo del reactor. Los resultados de rendimiento fueron comparados con la información obtenida de la literatura, para lo cual se obtuvo que el modelo resultante se ajusta a los sistemas evaluados y cada uno de ellos son sensibles a la variación de cualquier condición de operación o características básicas del reactor dentro del modelamiento. Haciendo uso de parámetros estadísticos sobre el modelo propuesto se encontraron errores absolutos menores al 3%. Finalmente, el modelo propuesto fue aplicado a un corte de gasóleo característico de Colombia, prediciéndose rendimientos elevados a diesel y en menor proporción a queroseno y nafta liviana para conversiones globales de 89.7 %.

Palabras clave

Hidrocrackeo, agrupamientos, Python, modelo pseudohomogéneo unidimensional, gasóleo de vacío.

2. Introducción

La extracción de petróleo a nivel mundial ha supuesto la progresiva exploración de yacimientos de crudo más pesados para satisfacer la creciente demanda de derivados específicos. Para el procesamiento de estos crudos han surgido tecnologías emergentes, así como el mejoramiento de muchas existentes, como por ejemplo el proceso de hidrocrqueo. No obstante, todos estos procesos dependen de la naturaleza y propiedades de los crudos extraídos en su contemporaneidad y geografía. A este respecto, por ejemplo, una refinería con capacidad de procesamiento de crudo liviano, no puede sin cambios en la reconfiguración de algunas o aún de todas sus unidades, ser empleada para procesar la totalidad del crudo pesado.

El contexto petrolero colombiano cuenta, a noviembre de 2018, con 207 áreas de explotación, 2 áreas pendientes de declaración de comercialidad y 34 áreas en evaluación dejando un total de 243 áreas. Se cuenta además con seis oleoductos: oleoducto de Colombia, oleoducto Caño Limón-Coveñas, oleoducto de los Llanos, oleoducto Bicentenario (Primera etapa), oleoducto Trasandino Orito-Tumaco y oleoducto del Alto Magdalena. Los crudos manejados corresponden a las mezclas de Castilla, Vasconia y Vasconia Norte, del sur y del Magdalena. El primero y el último corresponden a la tipología de crudos pesados, caracterizados por gravedades API de 18.7. Desde la perspectiva de extracción, se estima que los crudos serán cada vez más pesados y con ello sobreviene la necesidad de trabajar en tecnologías como el hidrocrqueo, donde se pueden obtener compuestos de mayor valor agregado y demanda comercial a partir de cortes más pesados. Un componente clave de esta práctica tecnológica, es la predicción de diferentes escenarios operacionales a través del modelamiento del hidrocrqueador. Sin embargo, la efectividad de este proceso depende del modelo cinético empleado, cuyas variantes se ven afectadas por la escasa información disponible, en particular para modelos de seis agrupamientos. En consecuencia, este trabajo busca predecirse satisfactoriamente el desempeño de un reactor de hidrocrqueo para gasóleo de vacío colombiano, usando un modelo cinético de 6 agrupamientos.

3. Objetivos

Objetivo general: Proponer un modelo pseudohomogéneo unidimensional para un hidrocraqueador de gasóleo de vacío colombiano, empleando un modelo cinético de seis agrupamientos y Python como lenguaje de programación interpretado.

Objetivos específicos:

- Identificar información relevante en el contexto de la industria de refino de petróleo colombiano, datos operacionales del hidrocraqueador y características de un gasóleo de vacío colombiano suministrado por Ecopetrol.
- Proponer un modelo que describa el comportamiento de un reactor de hidrocraqueo, operando con gasóleo de vacío colombiano.
- Analizar el efecto de un modelo cinético de seis agrupamientos en el desempeño de un hidrocraqueador.
- Comparar los resultados del modelo desarrollado con datos experimentales obtenidos en estudios similares.

4. Marco Teórico

4.1 Proceso de hidrocrqueo

El origen de este proceso data del año 1927, cuando el proceso Bergius para hidrogenación de destilados derivados de carbón entró en producción en la refinería Leuna, en Alemania. Rápidamente éste, tanto en Alemania como en Inglaterra y Reino Unido, tendió a procesos utilizados para el hidrocrqueo de destilados de alquitrán de hulla. Dichos procesos operaban a altas presiones parciales de hidrógeno con catalizadores de baja calidad en términos de rendimiento y conversión. La primera planta en hacer uso de un proceso moderno, Isocracking, desarrollado por Standard Oil Company de California, entró en producción en Estados Unidos en 1959. Las condiciones de presión y temperatura implementadas eran mucho menos severas gracias al uso de catalizadores bifuncionales, características explotadas desde 1960 por industrias bajo el proceso Unicracking JHC, desarrollado por Union Oil de California y Esso, así como el proceso UOP Lomax. A este respecto, la primera zeolita de tipo Y bifuncional data del decenio de 1960, suceso que permitió un amplio progreso en el desarrollo de catalizadores de tipo amorfo y zeolítico [1].

Este tipo de proceso tiene por objetivo la producción de componentes de gasolina de crudos ligeros o pesados, gasóleos craqueados o corridas rectas de gasóleo desde la unidad de destilación de crudo [2]. El desarrollo de este proceso se debe a la necesidad de producir altos rendimientos de destilados con mejores características que las obtenidas por medio de FCC, el cual se lleva a cabo bajo condiciones más severas que en HDC y se utiliza principalmente para la obtención de gasolina. Este tipo de procesamiento se ha estado convirtiendo en uno más importante que el FCC, tomando en cuenta la tendencia a utilizar componentes más pesados, asfaltenos y materia prima de pesos moleculares altos similares [3]. Los productos de procesos petroquímicos que no pueden ser llevados a craqueo catalítico por su contenido de metales pesados, azufre, nitrógeno y asfaltenos suelen tratarse bajo este proceso [4]. Desde el punto de vista técnico, es una combinación de las operaciones de desulfuración y craqueo. Por tanto, el tipo de material utilizado para estos equipos consta de aceros inoxidable de tipologías 304, 321, 347, 410 y 430. Se prefiere el acero austenítico debido a su resistencia a altas temperaturas. Del mismo modo, aceros ferríticos como los tipos 430 y 26-1 se utilizan como

material para las tuberías de alimentación de efluente en los intercambiadores operando a temperaturas por debajo de 375 °C (705 °F). Con la alimentación y reciclo de gas fluyendo a través de los intercambiadores de calor, es seguro asumir que la temperatura de la corriente estará por encima de 290 °C (555 °F) y el uso de acero inoxidable se justifica. El efluente del reactor, del lado opuesto estará por encima de 345 °C (650 °F), utiliza aceros inoxidables de tipos 321 ó 347, debido a su baja susceptibilidad a la corrosión asociada a esfuerzos poliónicos [5]. Así mismo, este proceso remueve impurezas como azufre, nitrógeno y metales como níquel y vanadio, lo cual lo ubica también en la tipología de hidrotratamiento. El principal alimento para este proceso es el VGO (Vacuum Gas Oil). Las principales reacciones que toman lugar en este proceso corresponden, entre otras, a hidrocraqueo de alcanos, hidroalquilación, apertura de anillo, hidroisomerización e hidrocraqueo de aromáticos polinucleares [6]. Un diagrama esquemático tradicional del proceso como tal puede visualizarse en la Figura 1.

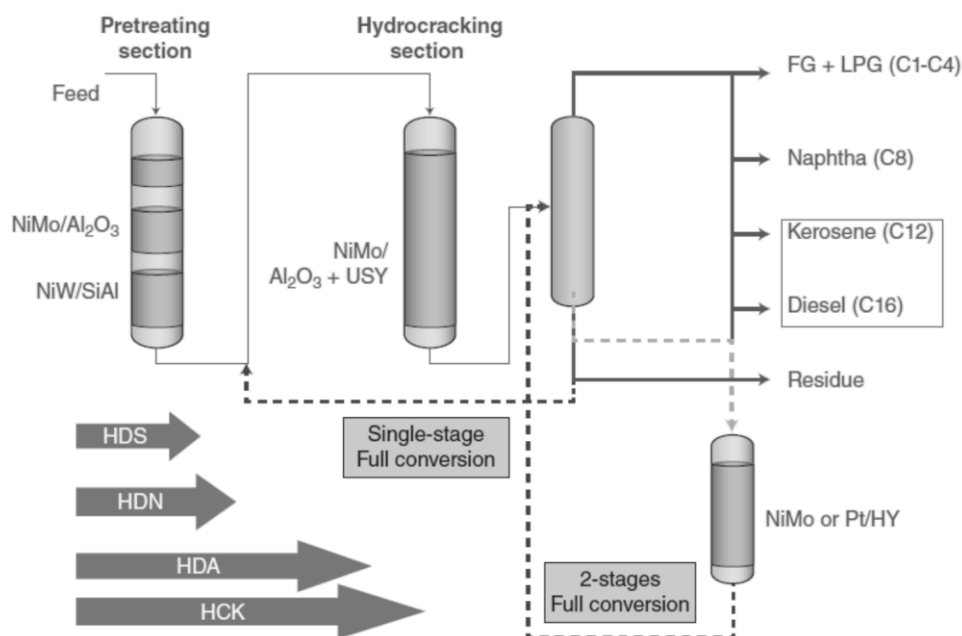


Figura 1 Diagrama esquemático de un proceso de HDC con las secciones HDT y HCK

4.2 Alimentos usados en el proceso

A continuación se relacionan las alimentaciones de mayor uso en este tipo de proceso, así como los productos derivados de los mismos [6]:

- Queroseno: Nafta

- Diesel de corrida directa: Nafta y y/o combustible para aviones
- Gasóleo atmosférico: Nafta, combustible para aviones y/o diésel
- Gasóleo de vacío: Nafta, combustible para aviones, diésel y aceite lubricante
- FCC LCO: Nafta
- FCC HCO: Nafta y/o destilados
- Coque LCO: Nafta y/o destilados
- Coque de HCO: Nafta y/o destilados
- Petróleo desasfaltado: Materia prima para planta de olefinas.

4.3 Catalizadores para hidrocrqueo

La principal característica de los catalizadores bifuncionales es proveer alta superficie de sitios activos para craqueo y sitios de hidrogenación-deshidrogenación [4].

La función de craqueo, debida al soporte ácido, se logra convencionalmente con tres tipos de material [6]:

- Óxidos amorfos, como SiO_2 , Al_2O_3 y $Hal - Al_2O_3$.
- Baja zeolita cristalina / amorfo, como modificada Y / $SiO_2 - Al_2O_3$
- Alta zeolita + aglutinante, como modificada Y + Al_2O_3

La función de hidrogenación, debida al metal, se logra con dos tipos de material [6]:

- Metales nobles, como platino o paladio.
- Metales no nobles M_xS_y del grupo VIA + grupo VIIIA: Como molibdeno o tungsteno más cobalto o níquel.

De forma similar al craqueo catalítico, las principales reacciones ocurren por medio de rompimiento de iones carbanión y de tipo beta, dejando dos fragmentos que pueden hidrogenarse sobre la superficie del catalizador en el caso de cadenas largas de alcanos y de remoción de cadenas laterales en alquilaromáticos [7]. La reacción principal se evidencia con la formación en primera etapa de un carbocación sobre la superficie catalítica [4], debido a la interacción de los átomos de carbono en la alimentación con la superficie [7], como se evidencia en la Figura 2.

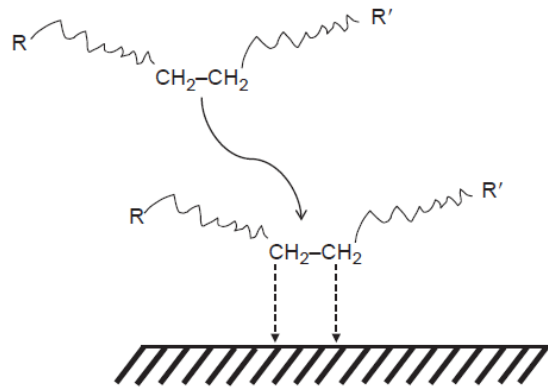


Figura 2 Adsorción sobre la superficie del catalizador

Luego de la adsorción, se presenta el rompimiento de enlaces carbono-carbono, generando así compuestos de menor peso molecular [7], como lo ilustra la Figura 3.

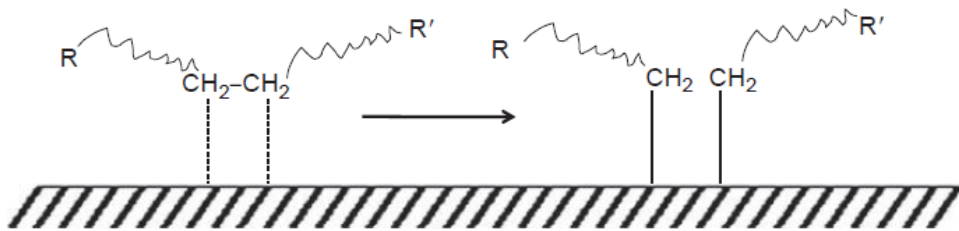


Figura 3 Rompimiento de enlaces carbono-carbono

Por último, se presenta la quimisorción disociativa del hidrógeno, sellando con grupos metileno los puntos de rompimiento de enlaces carbono-carbono para dar paso a los hidrocarburos más estables [7], tal como se visualiza en la Figura 4.

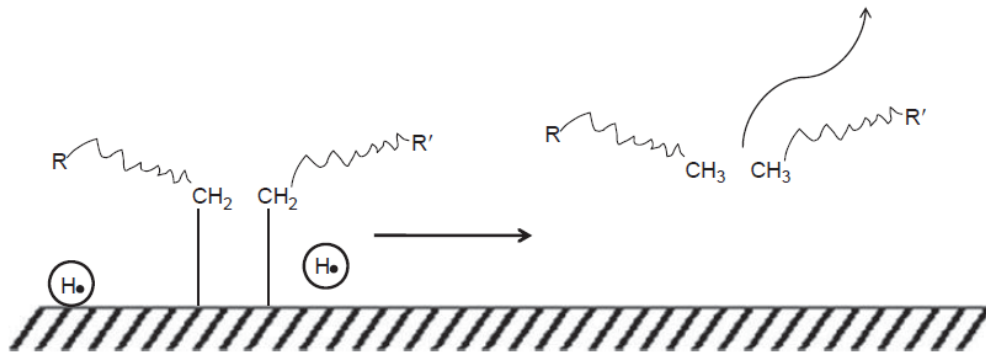


Figura 4 Quimisorción disociativa del hidrógeno sobre la superficie catalítica

Esta tendencia permite anticipar la naturaleza saturada de los hidrocarburos resultantes como productos. Debido a ello, la gasolina procedente de las unidades de hidrocraqueo posee bajo octanaje que aquella producida en craqueo catalítico [4]. Sin embargo, en comparativa con el craqueo catalítico que posee una alta selectividad pero un amplio espectro de productos, este proceso descarta la aparición de alquenos en la gasolina o altos niveles de formación de coque [7].

En el caso particular de contar con alimentaciones cuyo contenido de azufre es significativo, el catalizador debe encontrarse en su forma sulfitada para evitar el envenenamiento del mismo [7]. Este tipo de circunstancias especiales de composición del alimento permite dilucidar inicialmente el tipo de catalizador.

Con mayor detalle se pueden encontrar estados del arte sobre tecnología de hidrocraqueo [8]. Tal vez el primero de éstos y más completo se deba a Choudhary y Saraf [9] en el año de 1975. Este documento discute aspectos tales como hidrocraqueo, catálisis, efectos del alimento, acidez del catalizador, difusión de poros y venenos de catalizador sobre reacciones de hidrocraqueo. Un punto principal es la distinción entre los procesos primordiales de hidrocraqueo. Sin embargo, no menciona detalles como el modelamiento cinético de hidrocraqueo.

Mohanty et al. [10] revisa aspectos como la tecnología, química, cinética y modelado del reactor de hidrocraqueo. Ni modelos cinéticos ni modelado de reactor se describen con suficiente detalle pues los autores reportan de forma sumariada las principales características de los modelos reportados. Reconocen que se ha publicado información considerable sobre hidrocraqueo de hidrocarburos puros, en contraste con muy pocos estudios reportados sobre cinética y modelado de reactor de hidrocraqueo de fracciones de petróleo.

Chaudhuri et al. [11] discute el estado del arte de procesos de hidrocraqueo moderado, incluyendo caracterización de datos de reactividades, redes cinéticas y cinética. Se hicieron comparaciones entre hidrocraqueo convencional e hidrocraqueo moderado. Solo unos pocos modelos cinéticos para hidrocraqueo son tratados. Estos autores concluyeron que la complejidad de los alimentos industriales sugiere que el uso de pseudocomponentes debería continuar en el estudio de cinética de reacciones. De las revisiones más recientes de hidrocraqueo se encuentra el propuesto por Valavarasu et al. [12], cuya contribución se enfoca

en aspectos importantes del hidrocrqueo moderado, tales como los procesos, catalizadores, reacciones y cinética. Los autores enfatizan que la literatura disponible sobre cinética de hidrocrqueo es escasa y que el modelamiento estructural basado en estructuras completas de hidrocarburos requiere ser estudiados en detalle.

4.4 Termodinámica

Las reacciones de hidrogenación de aromáticos, hidrocrqueo de parafinas, reacciones de hidroalquilación de aromáticos e hidrocrqueo de naftenos son de tipo exotérmico y por tanto requieren controlar de forma efectiva la temperatura del lecho fluidizado. Regularmente esto se logra por medio de represión gaseosa en el reactor. El particionado del catalizador del lecho debe aplicarse como estrategia en el diseño para garantizar una mejor distribución de la mezcla. La Tabla 1 resume algunas de las reacciones llevadas a cabo en el hidrocrqueo y los calores de reacción promedio asociados según diferentes fuentes [6].

Tabla 1 Calores de reacción

Tipo de reacción	Calor promedio de reacción a 400 °C $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{gmol}}\right)$
	[6]
Hidrogenación de aromáticos	-210
Hidrocrqueo de parafinas	-46 a -58
Hidrocrqueo de naftenos	-42 a -50
Hidroalquilación de aromáticos	-42 a -46

4.5 Factores que determinan las condiciones de operación del reactor

Los siguientes factores pueden afectar la calidad del producto final, el rendimiento y la economía total en cuanto al proceso en sí mismo [6]:

- Configuración del proceso: una etapa o dos etapas, según la configuración del reactor.
- Tipo de catalizador
- Condiciones de operaciones:
 - Nivel de conversión
 - Maximización de cierto producto particular según requerimientos

- Calidad del producto
- Ciclo del catalizador
- Presión parcial del hidrógeno
- Velocidad espacial del líquido horario (LHSV)
- Razón de reciclaje alimento/hidrógeno, relacionado con el hidrógeno de reposición.

Es mandatorio el papel de la temperatura en el proceso como tal. Variables tales como la presión parcial de hidrógeno o presión total, aumentan la conversión. Por otra parte, si se presentase hidrogenación (generación de amoníaco) o altos flujos de alimentación, la conversión se reduciría debido al cambio en la presión total para el primer caso y a la reducción del tiempo de residencia en el segundo [7]. El consumo de hidrógeno en hidrocrackeo resulta ser la variable de mayor importancia debido a los elevados costos que acarrea.

4.6 Niveles de severidad y tipos de hidrocrackeadores

En hidrocrackeo existen dos niveles de severidad: moderado y convencional. En el primero, el proceso corre a condiciones de operación menos severas, similares a las condiciones de desulfuración. Las condiciones entre un proceso y otro se ilustran en la Tabla 2 [6].

Tabla 2 Condiciones de operación según el nivel de severidad

Tipo	Condiciones de operación					Catalizador			
	Conversión (%)	Presión de hidrógeno (bar)	Flujo de hidrógeno (L/min)	Tempatura (°C)	LHSV	Transferencia de hidrógeno	Metal	Soporte	Craqueo (
Moderado [6]	20-70	35-70	300- 1000	350-440	0.3-1.5	Ni/Mo	Co/Mo	Alúmina	Si-Al
Moderado [13]	20-40	50-80	-	380-440	0.2-2.0	-	-	-	-
Convencional [6]	70-100	85-140	1000-2000	350-450	0.5-2.0	Ni/Mo	Ni/W Pd	Si-Al	Zeolita
Convencional [7]	30-100	-	-	260-430	-	-	-	-	-
Convencional [8]	-	35-220	-	280-475	-	-	-	-	-
Convencional [13]	80-100	100-200	-	350-430	0.2-2.0	-	-	-	-

Clasificación de hidrocraqueadores

Entre las tecnologías de hidrocraqueo convencional e hidrocraqueo moderado, la principal diferencia reside en la presión de trabajo. Según la presión de trabajo, se tienen las siguientes tipologías de hidrocraqueadores [13]:

- Presión menor a 100 kgf/cm²: moderado
- Entre 100 y 120 kgf/cm²: convencional de baja presión
- Entre 120 y 140 kgf/cm²: convencional de media presión
- Presión mayor a 140 kgf/cm²: convencional de alta presión, llegando incluso a valores típicos de 160 y 180 kgf/cm².

4.7 Contexto petrolero colombiano

Según informes de años cercanos, desde el año 2014 y hasta el año 2017 se han verificado las reservas probadas mostradas en la Figura 5, con tendencia a disminuir un 5.60% entre 2013 y 2014, un 13.30% entre 2014 y 2015, un 16.80% entre 2015 y 2016 y un aumento del 7% entre 2016 y 2017.

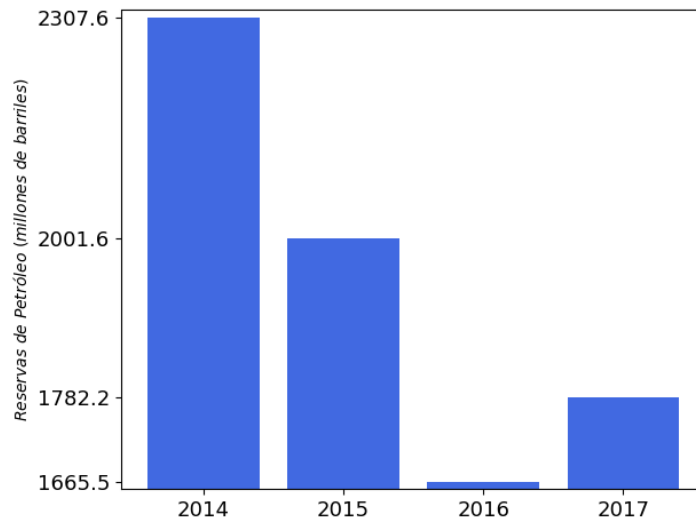


Figura 5 Reservas de petróleo probadas en Colombia

La distribución de las reservas se ilustra en la Figura 6. Es de notar que el departamento con mayor participación es Meta, cuatro veces mayor que el segundo y tercero, Casanare y Santander.

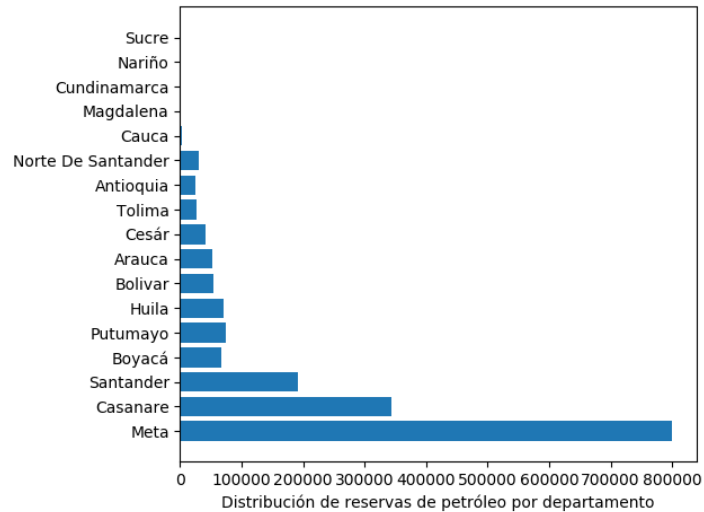


Figura 6 Distribución de reservas de petróleo por departamentos en 2018

Sin embargo, se cuentan con proyectos adicionales y crecientes para la exploración y evaluación de nuevas reservas. Para el 30 de noviembre de 2018 se contaba con 207 áreas en explotación, 2 áreas pendientes de declaración de comercialidad y 34 áreas en evaluación, para un total de 243 áreas [14]. Por tanto, se tiene una perspectiva favorable en términos de nuevos yacimientos.

El transporte del crudo extraído lo desarrolla Ocesa, subsidiario de Ecopetrol S.A. con capacidad aproximada de 635000 barriles por día, definido en seis oleoductos: Oleoducto de Colombia, Oleoducto Caño Limón-Coveñas, Oleoducto de los Llano, Oleoducto Bicentenario (Primera Etapa), Oleoducto Trasandino Orito-Tumaco y Oleoducto del Alto Magdalena. Se cuenta con dos terminales: Terminal de Coveñas y Terminal de Tumaco.

La caracterización de los crudos extraídos en Colombia viene dada por las siguientes clasificaciones, propiedades y rendimientos:

- **Mezcla de Castilla:** Crudo pesado agrio, mezcla de crudos de los campos Rubiales, Castilla y Chichimene. Gran parte se transporta a Coveñas. Es el crudo de principal exportación, llegando al 73% de la canasta de Ecopetrol. Su gravedad API es de 18.7. Su rendimiento es de 32.30% de fuel oil, 29.8% de VGO, 24.9% de diesel, 1.99% de jet, 8.96% de naftas y 2% de LPG. Su contenido de azufre es del orden de 1.53.

- **Vasconia y Vasconia Norte:** El crudo de Vasconia es un crudo de grado agrio medio, compuesto principalmente por una mezcla de crudos producidos en los campos del Alto Magdalena. Se transporta preferentemente a Coveñas. El crudo de Vasconia Norte es el resultado de mezclando los campos de Los Llanos y Caño-Limón. Su gravedad API es de 24.3 y su contenido de azufre de cerca de 0.95%. Su rendimiento es de 24.94% de fuel oil, 23.02% de VGO, 36.0% de diesel, 4.52% de jet, 11.12% de naftas y 0.38% de LPG.
- **Mezcla del Sur:** Es el único crudo de grado agrio medio exportado hacia la costa pacífica. Posee una gravedad API de 29.8. Su rendimiento es de 21% de fuel oil, de 19.38% de VGO, 31.2% de diesel, 5.85% de jet, 21.06% de naftas y 1.54% de LPG.
- **Mezcla del Magdalena:** Crudo pesado compuesto por una mezcla de los campos del área de Ayacucho, Moriche, Teca, Nare y Jazmín. Posee una gravedad API de 18.7. Su rendimiento es de 28.92% de fuel oil, 26.70% de VGO, 31.8% de diesel, 1.97% de jet, 10.54% de naftas y 0.08% de LPG.

A partir de la tipología propuesta en estándares internacionales de amplio reconocimiento y uso industrial y académico [15], se estipula la clasificación de crudos según sea ligero o pesado, como lo muestra la Tabla 3. A partir de dicha clasificación, se tiene que los crudos de Vasconia-Vasconia Norte y Mezcla del Sur, corresponden a crudos ligeros. Por otra parte, los crudos de Mezcla del Magdalena y Mezcla de Castilla corresponden a crudos pesados.

Tabla 3 Tipología de crudos según su gravedad API

Gravedad API	Tipo de crudo	Azufre (%p/p)	Nitrógeno (%p/p)	Níquel + Vanadio (wppm)
>50	Extra-ligero	0.02-0.2	0.0-0.01	<10
22-32	Ligero	0.05-4.0	0.02-0.5	10-200
10-22	Pesado	0.1-5.0	0.2-0.8	50-500
<10	Extra-pesado	0.8-6.0	0.1-1.3	200-600

El procesamiento de los crudos pesados difiere enormemente del asociado a los crudos ligeros. En otras palabras, una refinería con capacidad de procesamiento de petróleo ligero no puede, sin cambios en la reconfiguración de algunas o aún de todas sus unidades, ser empleada para procesar la totalidad del crudo pesado [15]. Por tanto, los crudos colombianos tenderán, como

el grueso de los crudos del planeta, a ser crudos pesados y extrapesados a la par que se dan nuevos yacimientos.

4.8 Estado del arte

El requerimiento creciente de destilados, acompañado de mayores cantidades de crudo pesado en la producción mundial ha posicionado al hidrocrqueo como uno de los mayores procesos secundarios en refinerías. Comercialmente, se conocen reactores de dos tipologías: reactor de lecho fijo (TBR) y reactor de lecho bombeado (EBR). Para dicha clasificación siempre se presentan tres fases. El uso de reactores de lecho fijos radica en su relativa simplicidad al momento de efectuar escalado y operación. Estos reactores operan en modo de flujo descendente, con líquido y gas (hidrógeno en su mayoría) fluyendo hacia abajo del lecho catalítico. El inconveniente principal de estos equipos es la acumulación de metales pesados y coque en la boca los poros del catalizador, impidiendo el paso de los reactivos hacia la superficie interna. A este respecto, los reactores de tipo bombeado eliminan esta dificultad al fluidizar el catalizador. El catalizador es añadido y removido, permitiendo mantener la actividad catalítica en un intervalo característico. Del mismo modo, este tipo de reactores es de mayor aplicación para reacciones altamente exotérmicas y para aquellas alimentaciones cuyo contenido de contaminantes es significativo. Sin embargo, el diseño de estos reactores es elevadamente complicado en comparación con un reactor de lecho fijo para gas.

Las compañías petroleras usan y desarrollan tecnologías propias, las cuales no se detallan o se distribuyen de forma pública, encareciendo la información disponible. Sin duda alguna, el tiempo de diseño para tales tecnologías ha involucrado el estudio de modelos y correlaciones basadas en estudios previos, tanto en el ámbito científico como comercial. Otra alternativa para caracterizar el comportamiento de un reactor se fundamenta en el uso de la cinética y el modelamiento del reactor en sí mismo.

El estudio de la cinética de hidrocrqueo ha resultado en numerosos estudios ligados a la capacidad intrínseca de su uso. Por ejemplo, el estudio particular de tener en cuenta cada compuesto y todas las posibles reacciones ilustra la dificultad inherente al elevado número de componentes implicados en este proceso. Sin embargo, este enfoque mecanístico permite el conocimiento detallado de los mecanismos de reacción y la obtención de parámetros y propiedades significativas para el diseño como tal. Las limitaciones de este tipo de solución

radican en la complejidad analítica y la capacidad computacional enlazada al tipo de algoritmo central. El problema central viene con el número de parámetros cinéticos pues, a mayor grado de detalle, mayor número de datos experimentales. Una alternativa de simplificación es efectuar particiones en unas pocas clases equivalentes, lo que se denomina agrupar (lump) o técnica de agrupación (lumping technique), buscando dar a cada agrupación resultante la característica de una entidad independiente. La segunda alternativa es usada frecuentemente debido a su simplicidad y a la capacidad de obtención de datos de tipo experimental [8].

El modelamiento cinético de hidrocrqueo puede categorizarse en tres ramas: modelos basados en técnica de agrupamiento, modelos basados en mezclas continuas y agrupación orientada a la estructura con modelos de eventos simples. El enfoque de este estudio tendrá como base la primera rama, denominada también agrupamiento tradicional. Tal agrupamiento tradicional posee modelos basados en los intervalos de destilación de las fracciones y modelos basados en pseudocomponentes (agrupamiento discreto). Inicialmente, se detallarán los modelos basados en los intervalos de destilación de las fracciones.

Un estudio inicial de la cinética de hidrocrqueo de gasóleo fue efectuado por Qader y Hill [16] en un reactor continuo de flujo tubular de lecho fijo. Estos autores encontraron que la razón de hidrocrqueo es de primer orden con respecto a la concentración del alimento, con una energía de activación de 21.1 kcal/mol. Los datos cinéticos fueron obtenidos a 10.34 MPa de presión, 400-500 °C de temperatura, 0.5-3.0 h⁻¹ de velocidad espacial y una razón H₂/crudo constante de 500 std m³/m³. El producto líquido fue destilado en gasolina (IBP-200 °C), destilado medio (200-300 °C) y diesel (300 °C). Esto parece ser el primer estudio experimental en el cual la cinética de hidrocrqueo de alimento real se reporta.

Callejas y Martínez [17] estudiaron la cinética de hidrocrqueo de residuo Maya, Ellos utilizaron un esquema de primer orden que envolvía especies agrupadas en tres: AR, residuo atmosférico (343 °C); LO, crudos ligeros (343°C-); gases. Los experimentos fueron conducidos continuamente es un reactor de tipo agitado con un volumen de un litro en presencia de catalizador de NiMo soportado en alúmina. Todas las pruebas fueron llevadas a cabo a 12.5 MPa de presión de hidrógeno a temperaturas de 375 °C, 400 °C y 415 °C y un WHSV en el intervalo de 1.4-7.1 L/g_cat h. Los productos líquidos totales de cada experimento se analizaron por destilación simulada usando el método establecido en la norma

ASTM D-2887, el cual fue empleado para estimar la distribución de ebullición de las muestras de crudo. Las constantes cinéticas a diferentes temperaturas se ilustran en la Figura 7 Constantes de razón para el hidrocrqueo de residuo atmosférico *Maya*

	375 °C	400 °C	415 °C	E_A (kcal/mol)
k_0 (AR conversion)				
Original value [9]	1.13	3.26	9.20	45.32
This work	1.09	3.18	7.22	41.32
k_1 (Light oils formation)				
Original value [9]	0.07	0.25	1.52	64.40
This work	0.30	0.46	1.45	32.57
k_2 (Gases formation from AR)				
Original value [9]	0.21	1.5	5.12	70.43
This work	0.79	2.72	5.77	43.90

Figura 7 Constantes de razón para el hidrocrqueo de residuo atmosférico *Maya*

Los autores reportaron que los datos experimentales a 375 °C y 400 °C presentan consonancia con el modelo propuesto ($r > 0.82$), pero a 415 °C, el ajuste disminuye ($r > 0.70$). Afortunadamente estos autores reportan los datos experimentales detallados que usaron para el cálculo de los parámetros cinéticos, permitiendo recalcularlos en caso de ser necesario. En la Figura 8 se detalla el diagrama de paridad para los resultados finales del modelo propuesto.

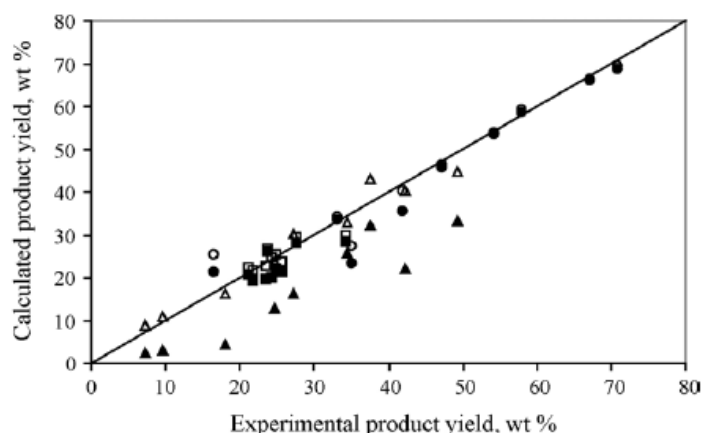


Figura 8 Diagrama de paridad: residuo atmosférico, crudos ligeros, gases

Aboul-Gheit [18] determinaron los parámetros cinéticos de hidrocrqueo de gasóleo al vacío (VGO), que expresa la composición en términos de la concentración molar. Los experimentos se llevaron a cabo a las temperaturas de 400 °C, 425 °C y 450 °C, $0.5-2 \text{ h}^{-1}$ LHSV y 12 MPa de presión. Dos catalizadores diferentes de tipo NiMo con zeolita HY soportados en una matriz

sílice-alúmina se utilizaron para la experiencia. Propuso que el VGO reacciona para formar gases, gasolina y destilados medios (MD) según la red cinética mostrada en la Figura 9.

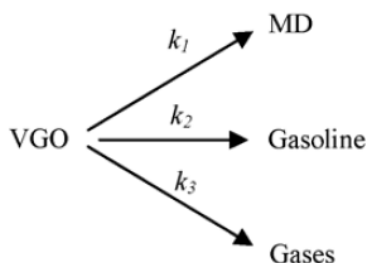


Figura 9 Red cinética para el modelo de Aboul & Gheit

Los parámetros cinéticos y las energías de activación obtenidas por medio de los datos experimentales se resumen en la Tabla 4 *Parámetros cinéticos del modelo de agrupación de Aboul & Ghei.*

Tabla 4 Parámetros cinéticos del modelo de agrupación de Aboul & Gheit [18]

	Catalyst 1			E_A (kcal/mol)	Catalyst 2			E_A (kcal/mol)
	Temperature (°C)				Temperature (°C)			
	400	425	450		400	425	450	
k_1 (h ⁻¹)	0.286	0.500	0.688	17.51	0.469	0.612	0.916	13.09
k_2 (h ⁻¹)	0.040	0.083	0.140	24.02	0.111	0.216	0.350	22.23
k_3 (h ⁻¹)	0.026	0.048	0.069	18.67	0.040	0.074	0.106	18.96
k_0^a (h ⁻¹)	0.352	0.631	0.897	18.14	0.620	0.902	1.372	15.35
	(0.333)	(0.667)	(1.059)	22.51	(0.714)	(1.125)	(1.75)	17.15

^a Values in parentheses correspond to $k_1 + k_2 + k_3$.

Se observó el mismo problema que en el modelo propuesto por Callejas y Martínez [17]. En este caso, la suma de los valores informados de k_1 , k_2 y k_3 no corresponde a k_0 , lo que también se debe a la determinación individual de cada parámetro por regresión lineal. Los valores exactos de k_0 se reportan entre paréntesis en la Tabla 4, y están muy cerca de los valores originales. En consecuencia, las energías de activación determinadas con las dos series de valores k_0 también son similares.

Yui y Sanford [19], quienes realizaron experimentos en una planta piloto con un reactor de lecho de goteo a diferentes operaciones, propusieron otro modelo cinético para el hidrocrqueo de gasóleo bajo condiciones específicas (350–400 °C, 7–11 MPa, 0.7–1.5 h⁻¹ LHSV, y una relación H₂ / crudo de 600 Std m³/m³). Utilizaron bitumen derivado de un coquisador de Athabasca y gasóleos pesados procedentes de un hidrocrqueador como alimentos, así como dos catalizadores diferentes de hidrotratamiento NiMo / Al₂O₃. Se consideró un modelo de tres

agrupaciones (HGO, gasóleo pesado; LGO, gasóleo ligero; nafta), que puede seguir esquemas de reacción paralelos, consecutivos y combinados como se muestra en la Figura 10. El modelo incluye reacciones de primer orden y considera los efectos de la presión parcial (en MPa), la temperatura (en °C) y la velocidad espacial sobre el producto líquido total como lo expresa la Ecuación 1.

$$Y = Y_0 \times \left(\frac{T}{400}\right)^a \times \left(\frac{P_{H_2}}{10}\right)^b \times LHSV^c \quad (1)$$

Los parámetros ajustados son $Y_0 = 1.0505$, $a = 0.2517$, $b = 0.0414$ y $c = 0.0163$ para el hidrocrackeador de gasóleo; $Y_0 = 1.0371$, $a = 0.1133$, $b = 0.0206$ y $c = 0.0134$ para el gasóleo hidrocrackeador. Los parámetros cinéticos se presentan en la

Tabla 5. Según los autores, no fue posible ajustar un conjunto de parámetros para el esquema de reacción combinado.

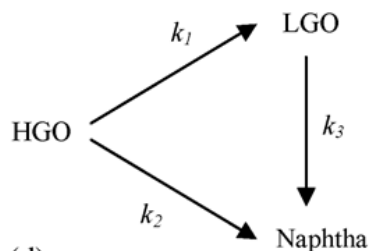


Figura 10 Red cinética propuesta por Yui & Sandford [19]

Las ecuaciones diferenciales ordinarias que caracterizan el sistema para la obtención de los parámetros cinéticos corresponden a las ecuaciones 2 y 3.

$$\frac{dC_{HGO}}{d(1/LHSV)} = -(k_1 + k_2) \times C_{HGO} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{LGO}}{d(1/LHSV)} = k_1 \times C_{HGO} - k_3 \times C_{LGO} \quad (3)$$

La solución de estas ecuaciones de modelado se muestra en la

Tabla 5 Parámetros cinéticos para el modelo de Yui & Sanford

Tabla 5 Parámetros cinéticos para el modelo de Yui & Sanford

Coker feed		Hydrocracker feed		
A (h ⁻¹)	E _A (kcal/mol)	A (h ⁻¹)	E _A (kcal/mol)	
Parallel scheme (k ₃ = 0)				
HGO $\xrightarrow{k_1}$ LGO				
HGO $\xrightarrow{k_2}$ Naphtha				
k ₁ + k ₂	8.754 × 10 ⁴	17.75	4.274 × 10 ⁴	17.24
k ₁	8.544 × 10 ³	15.02	3.775 × 10 ³	14.32
k ₂	1.780 × 10 ⁸	29.78	6.847 × 10 ⁸	32.17
Consecutive scheme (k ₂ = 0)				
HGO $\xrightarrow{k_1}$ LGO $\xrightarrow{k_3}$ Naphtha				
k ₁	8.754 × 10 ⁴	17.75	4.274 × 10 ⁴	17.24
k ₃	6.206 × 10 ⁷	26.96	2.711 × 10 ⁵	20.46
Combined scheme				
It was not possible to fit the data				

Orochko estudió la cinética del hidro craqueo de destilados al vacío de los aceites crudos Romashkin y Arlan [20] en un reactor de lecho fijo sobre un catalizador de molibdeno de alúmina-cobalto que usa un esquema cinético de primer orden que involucra cuatro grupos, de acuerdo con el esquema que se muestra en la Figura 11.

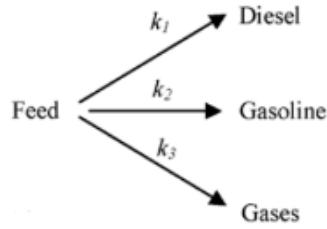


Figura 11 Red cinética propuesta por Orochko

Este modelo es similar al propuesto por Aboul-Gheit [18]. La velocidad reacción catalítica heterogénea de primer orden se expresó por la Ecuación 4:

$$\alpha\tau = \ln\left(\frac{1}{1-y}\right) - \beta y \quad (4)$$

donde a es la constante de velocidad, τ el tiempo de reacción nominal, y la conversión total y b es el factor de inhibición del proceso por los productos de reacción formados y absorbidos en la superficie activa del catalizador y también por su efecto sobre la transferencia de masa en el proceso heterogéneo. Estos autores indican que en este caso predominan las reacciones paralelas en los cálculos, siendo comparativamente menores e insignificantes para una primera aproximación. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 5 y 10,13 MPa de presión de hidrógeno y temperaturas de 400 °C, 425 °C, y 450 °C. Para el caso del destilado al vacío de petróleo de Arlan a 425 °C y 10.13 MPa, se informó un valor de $b = 1$. Constantes de reacción y energías de activación en base a los datos experimentales reportados por otros se dan en la Tabla 4. Para el caso de los destilados de vacío de petróleo Romashkin, se calcularon dos valores de energía de activación a cada presión, cada uno con dos valores de temperatura. Energías de activación recalculadas con todas las temperaturas para cada presión, que se encuentra entre las reportadas originalmente, también se dan en la Tabla 6 *Parámetros cinéticos para el modelo de Orochko*.

Tabla 6 Parámetros cinéticos para el modelo de Orochko

Feedstock	Temperature (°C)	Total pressure (MPa)	Rate constant, α	Apparent activation energy E_A (kcal/mol)	
Romashkin petroleum vacuum distillate	400	5.06	0.040 } 0.200 } 0.750 }	60.0 } 53.2 }	56.7 63.8
	425	5.06			
	450	5.06			
	400	10.13	0.046 } 0.240 } 1.250 }	61.8 } 66.6 }	
	425	10.13			
	450	10.13			
Arlan petroleum vacuum distillate	400	5.06	0.050 } 0.270 }	63.0 64.8	
	425	5.06			
	400	10.13	0.060 } 0.800 }		
	425	10.13			
			(0.30) ^a		

^a With $\alpha = 0.8$, E_A is different to the reported value of 64.8 kcal/mol. The correct value of α is that given in parenthesis.

Las ecuaciones cinéticas adoptan las formas ilustradas en las ecuaciones 5, 6 y 7:

- Rendimiento fraccional de diesel

$$z = \frac{(1-y)^{k'} - (1-y)}{1-k'} \quad (5)$$

- Rendimiento de gasolina

$$x = k' \times \frac{(1-y)^{k''} - (1-y)^{k'}}{(1-k') \times (k' - k'')} + k' \times \frac{(1-y) - (1-y)^{k''}}{(1-k') \times (1-k'')} \quad (6)$$

- Rendimiento de gases

$$g = y - (z + x) \quad (7)$$

donde k' y k'' son factores cinéticos con un significado similar a las constantes de velocidad, que se determinan a partir de los datos experimentales y dependen de la temperatura cinética equivalente del proceso y la actividad del catalizador. Para el destilado de crudo al vacío Romashkin efectuado a 10.13 MPa, los valores de k' y k'' son 1.3 y 2.0, respectivamente.

- Botchwey et al. [21] estudiaron modelos cinéticos de conversión general dentro de regímenes de temperatura especificados y de corto alcance para el hidrotratamiento de gasóleo pesado derivado de bitumen de Athabasca sobre un catalizador de NiMo / Al₂O₃ comercial en un reactor de lecho de goteo. Todos los experimentos se llevaron a cabo a diferentes temperaturas de reacción entre 340 y 420 °C, 8.8 MPa de presión, LHSV de 1 h⁻¹ y una relación H₂ / crudo de 600 Std m³/m³. Las muestras de crudo (alimentación y productos) se agruparon en cuatro cortes de ebullición diferentes con rangos de temperatura de: D (IBP-300 °C), C (300–400 °C), B (400–500 °C) y A (500–600 °C). La distribución del punto de ebullición se derivó de destilación simulada GC. Cabe señalar que los análisis de productos se limitaron a muestras líquidas, debido a

que se formaron cantidades despreciables de productos de hidrocarburos gaseosos a partir de balances de masa. La Figura 12 muestra el modelo cinético propuesto que incluye los cuatro lumps (A, B, C y D) y cinco parámetros cinéticos (k_1, \dots, k_5).

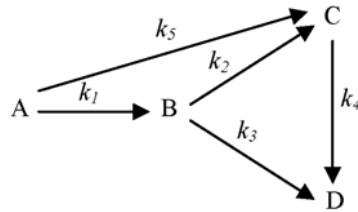


Figura 12 Red cinética propuesta por Botchwey et al.

Se consideró que el régimen de temperatura de baja severidad era el que se encontraba en el rango de temperatura de funcionamiento más bajo (340–370 °C), y las reacciones de A hacia C y de C a D eran insignificantes. En el régimen de temperatura de severidad intermedia (370–400 °C), solo la reacción A hacia C fue despreciable. El valor de k_5 es igual a cero en ambos esquemas cinéticos derivados de ambos regímenes de temperatura. El régimen de temperatura de alta severidad cubrió el rango de temperatura de operación más severo (400–420 °C). Todos Los valores de los parámetros cinéticos para los tres regímenes se tabulan en la Tabla 7.

Tabla 7 Parámetros cinéticos para el modelo propuesto por Botchwey et al. [21]

	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
Low severity temperature regime (340–370 °C)					
340	0.064	0.016	0.147	–	–
350	0.100	0.032	0.163	–	–
360	0.164	0.053	0.184	–	–
370	0.229	0.076	0.207	–	–
E_A (kcal/mol)	33.94	40.15	8.84	–	–
$\ln[A]$	25.2	28.9	5.4	–	–
R^2	0.996	0.986	0.997	–	–
Intermediate severity temperature regime (370–400 °C)					
370	0.229	0.116	0.167	0.050	–
380	0.299	0.148	0.199	0.070	–
390	0.393	0.186	0.237	0.101	–
400	0.531	0.242	0.293	0.151	–
E_A (kcal/mol)	24.14	21.03	16.01	31.79	–
$\ln[A]$	17.3	14.2	10.7	21.9	–
R^2	0.998	0.999	0.996	0.997	–
High severity temperature regime (400–420 °C)					
400	0.195	0.201	0.252	0.151	0.169
410	0.259	0.276	0.327	0.220	0.233
420	0.334	0.357	0.408	0.293	0.308
E_A (kcal/mol)	25.57	26.53	22.46	29.16	28.44
$\ln[A]$	17.9	18.2	15.4	20.1	19.9
R^2	0.999	0.997	0.998	0.983	0.999

Otra ruta de reacción fue propuesta por Botchwey et al. [22] y se muestra en la Figura 13. Las rutas describen la conversión de gasóleo en productos a través de la eliminación de heteroátomos, saturación de aromáticos e hidro craqueo.

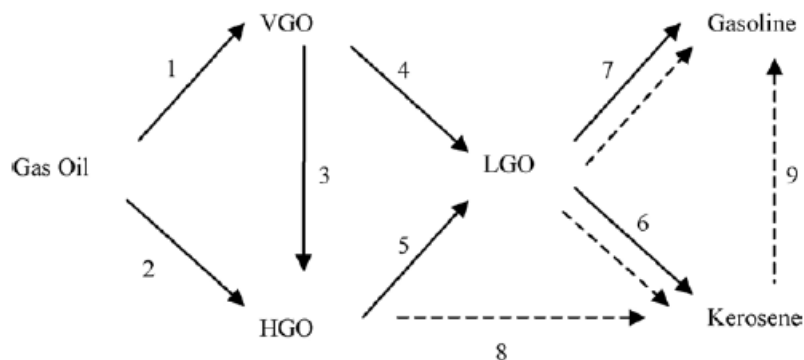


Figura 13 Red cinética propuesta por Botchwey et al.[22]

Las reacciones de hidrotratamiento típicas están representadas por líneas continuas, mientras que las reacciones de craqueo se muestran como líneas discontinuas. Estos autores consideran que la conversión tiene lugar de acuerdo con diferentes regímenes, a saber, el régimen de hidrotratamiento (reacciones 1–7) a temperaturas de 340–390 °C y el régimen de hidro craqueo suave (reacciones 1–9) a 390–420 °C. Llegaron a esta conclusión después de realizar experimentos en un micro reactor de lecho de goteo. El estudio cubrió un rango de presión entre 6.5 y 11 MPa, a temperaturas de 360, 380 y 400 °C. La velocidad espacial del líquido por hora y la tasa de H₂ / crudo mantenido constante a 1 h⁻¹ y 600 Std m³/ m³ respectivamente. Sin embargo, no se dan expresiones cinéticas y constantes de velocidad.

Aoyagi et al. [23] estudiaron la cinética de hidrotratamiento e hidro craqueo de gasóleos convencionales, gasóleos de coque y gasóleos derivados del betún de Athabasca. Estaban interesados en estudiando la influencia de las propiedades del alimento en el rendimiento y la composición del producto. Los experimentos se fijaron de la siguiente manera: a temperatura de 380 °C, una presión de operación a 13.8 MPa, una velocidad espacial por hora de líquido de 0.75 h⁻¹ y una relación de H₂ / aceite de 400 Std m³ / m³. Las alimentaciones con diferentes propiedades se obtuvieron mezclando gasóleos hidrotratados con gasóleo sin hidrotratamiento. Se desarrolló un modelo cinético y se ajustaron los parámetros con datos experimentales de un sistema con dos reactores en serie, cada uno con una diferente. Catalizador. En el primer reactor, un NiMo / g-Al₂O₃ comercial. se usó catalizador, y en el segundo reactor, se empleó

un catalizador de hidrocrqueo comercial con NiMo / boria USY. El modelo considera que en el primer reactor de hidrotratamiento las modificaciones en el peso molecular se deben a reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación de compuestos aromáticos policíclicos. compuestos. La hidrocrqueo es la reacción más importante en el segundo reactor. Un esquema muy simplificado del modelo cinético se presenta en la Figura 14 Red cinética propuesta por Aoyagi et al.



Figura 14 Red cinética propuesta por Aoyagi et al. [23]

El modelo usa una expresión de primer orden para describir la tasa de desaparición del gasóleo pesado (HGO), dado por la Ecuación 8 donde k_H es la constante de velocidad promedio de hidrocrqueo.

$$C_{HGO_{out}} = C_{HGO_{in}} \times e^{\left(-\frac{k_H}{SV}\right)} \quad (8)$$

$$k_H = a[S] + b[PA] + c(1 + d[I])^{-n} \quad (9)$$

$$k_H = k_{HT} + k_{HC} \quad (10)$$

Su valor depende tanto de las reacciones de hidrotratamiento como de las de hidrocrqueo, se calcula con la Ecuación 8, en el que el último término incluye el efecto inhibitor del contenido de nitrógeno. HGO_{in} y HGO_{out} son las concentraciones de entrada y salida de gasóleo pesado; [S], [PA], y [I] son los contenidos de azufre, compuestos aromáticos policíclicos e inhibidores. El mejor conjunto de parámetros del modelo reportado por los autores es: $a = 9.5 \cdot 10^4$, $b = 1.8 \cdot 10^3$, $c = 0.32$, $d = 9.1 \cdot 10^4$, y $n = 2$.

Mosby et al. [24] informaron un modelo para describir el rendimiento de un hidrotratador de residuos utilizando una cinética de primer orden agrupado. La Figura 15 muestra el modelo propuesto, que divide los residuos en agrupaciones que son "fáciles" y "difíciles" para craquear.

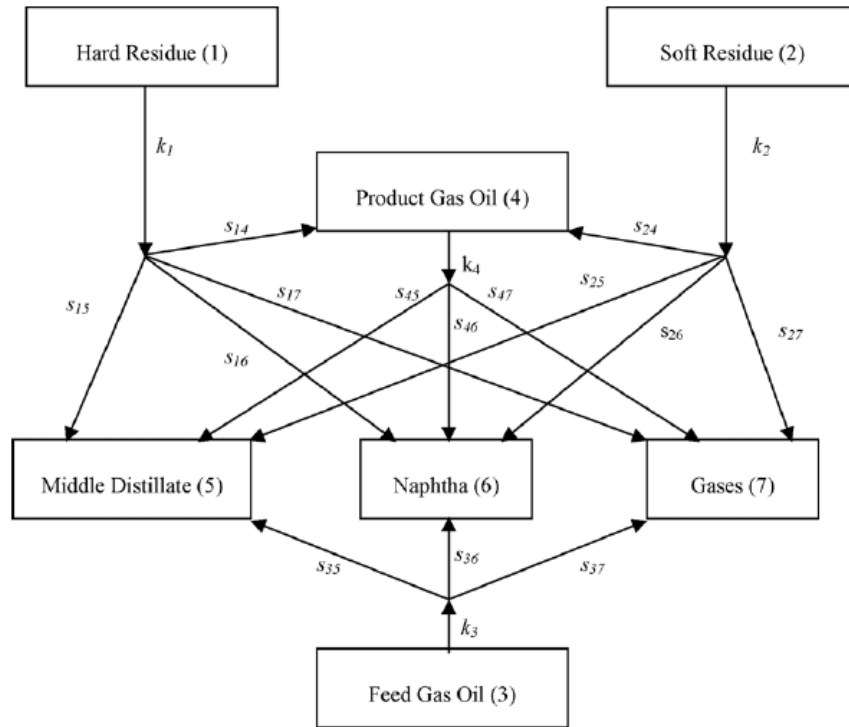


Figura 15 Modelo cinético agrupado generalizado propuesto por Mosby et al. [24]

Este esquema de agrupamiento fue utilizado por Ayasse et al. [25] para ajustar el rendimiento experimental de productos a partir de hidrocraqueo catalítico de bitumen de Athabasca obtenido en un reactor de flujo mezclado continuo sobre un catalizador de NiMo a 430 °C y 13.7 MPa. Para desarrollar el modelo, se aplicaron conceptos de estequiometría de una mezcla reaccionante compleja. El modelo compacto resultante, se ajustó a los datos de hidrocraqueo de un solo paso y se utilizó para predecir el rendimiento de los experimentos de múltiples pasos. El producto líquido se destiló en cuatro cortes: nafta (IBP-195 °C), destilados medios (195–343 °C), gasóleo (343–524 °C), y residuo (> 524 °C). La fracción del residuo se destiló luego bajo vacío para obtener el gasóleo y las fracciones de residuos, utilizando el procedimiento descrito en el estándar ASTM D1160. Después de haber utilizado todos los datos para estimar los parámetros del modelo general agrupado que se muestra en la Figura 15 *Modelo cinético agrupado generalizado propuesto por Mosby et al. [24]*, se encontró que el modelo estaba sobredeterminado, como se ilustra en la Figura 16.

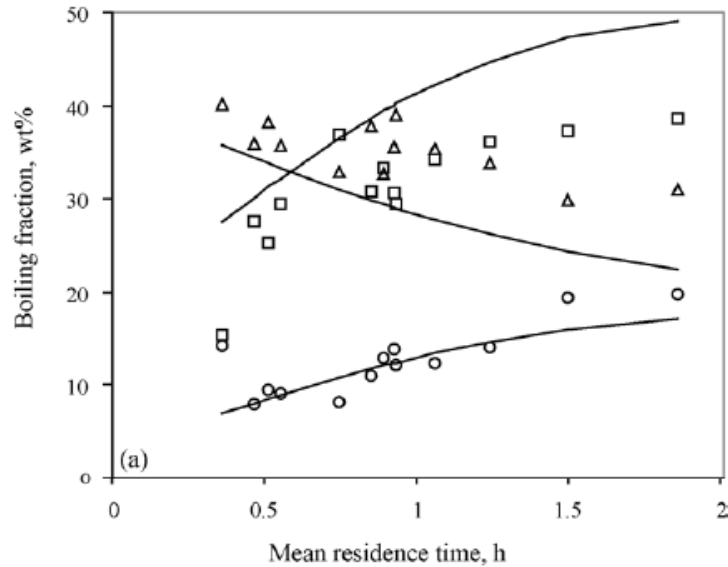


Figura 16 Resultados de rendimientos para el modelo de Ayasse et al. [25]

El número de parámetros era demasiado grande y se llegó a la conclusión de que no se requieren siete agrupaciones para datos experimentales con un ajuste satisfactorio.

Posteriormente, se propusieron tres nuevos modelos, dos con seis componentes agrupados y uno con cinco lumps, que se consideraron adecuados para describir los datos con una suma equivalente de residuos al cuadrado. En el Modelo 1, los residuos duros y blandos se agruparon como un solo componente bajo la caracterización de "residuo duro". La concentración inicial del lump 2 fue cero y los parámetros cinéticos de este lump (k_2 , s_{24} , s_{25} , s_{26} y s_{27}) no se determinaron. En el Modelo 2, todo el gasóleo, ya sea que se originó con la alimentación o se formó por craqueo del residuo, se agrupó como un solo componente bajo la designación de "producto gasóleo". La concentración inicial del bulto lump fue cero, y los parámetros cinéticos de este lump (k_3 , s_{35} , s_{36} y s_{37}) no fueron determinados. En consecuencia, el modelo más sencillo que pudo capturar estas características químicas fue un modelo de cinco lumps (Modelo 3), que consiste en lump bulto de residuo (residuo duro), un lump de gasóleo (producto gasóleo), destilados medios, nafta y extremos ligeros. El modelo resultante de cinco bloques tenía siete parámetros independientes (dos constantes de velocidad y cinco coeficientes estequiométricos independientes). Los datos de todos los experimentos se utilizaron para determinar los valores óptimos de los parámetros, que se enumeran en la Tabla 8 *Parámetros cinéticos según Ayasse et al. [25]*.

Tabla 8 Parámetros cinéticos según Ayasse et al. [25]

Data fitted	Model 1, two gas oils, all data sets	Model 2, two residues, Bitumen-feed data sets	Model 3, five lumps, multi-pass data sets	Model 3, five lumps, all data sets
Number of lumps	6	6	5	5
Stoichiometric coefficients				
Hard residue				
To gas oil (s_{14})	0.86	0.21	0.15	0.1
To middle distillates (s_{15})	0.14	0.79	0.45	0.55
To naphtha (s_{16})	0	0	0.31	0.34
To gas (s_{17})	0	0	0.09	0
Soft residue				
To gas oil (s_{24})	–	0.11	–	–
To middle distillates (s_{25})	–	0	–	–
To naphtha (s_{26})	–	0.89	–	–
To gas (s_{27})	–	0	–	–
Feed gas oil				
To middle distillates (s_{35})	0.37	–	–	–
To naphtha (s_{36})	0.46	–	–	–
To gas (s_{37})	0.17	–	–	–
Product gas oil				
To middle distillates (s_{45})	0.74	0.47	0.04	0.05
To naphtha (s_{46})	0	0.53	0	0
To gas (s_{47})	0.26	0	0.96	0.95
Rate constants (h^{-1})				
Hard residue (k_1)	2.2	1.3	2.5	2.4
Soft residue (k_2)	–	19	–	–
Feed gas oil (k_3)	3	–	–	–
Product gas oil (k_4)	0.48	0.41	0.49	0.34
Fraction of hard residue (f_H)	–	0.76	–	–
Sum of squared residuals	1.72×10^4	2.01×10^4	3.26×10^4	2.56×10^4

Los datos de todos los experimentos se utilizaron para determinar los valores óptimos de los parámetros, que se enumeran en la Tabla 6. Los resultados en la Figura 17 muestran que el Modelo 1 predijo en exceso el rendimiento de los destilados medios y subestimaron el rendimiento de nafta a una alta conversión de residuos en experimentos con betún como alimento.

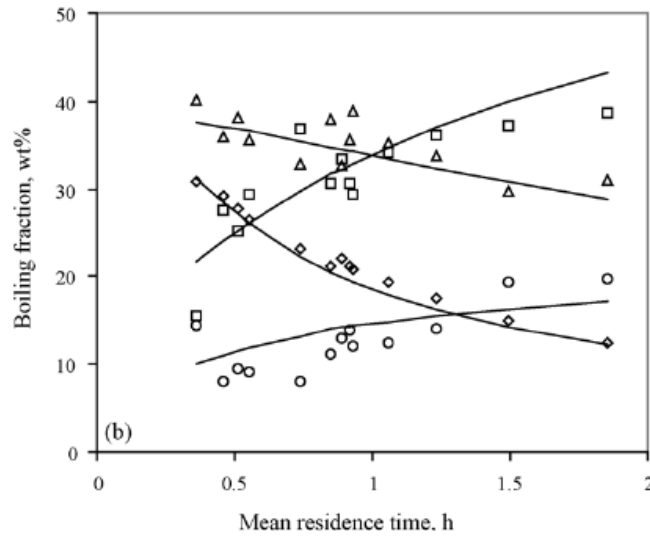


Figura 17 Resultados de rendimientos para el modelo de Ayasse et al. [25]

Por lo tanto, el modelo 1 fue satisfactorio para ajustar los rendimientos en un amplio rango de conversión de residuos. El modelo 2 fue inferior al modelo 1 en la predicción de los productos, con grandes errores en las proporciones de nafta (+ 4,6%) y gasóleo (5,1%). Sin embargo, el modelo 3 subestimó el rendimiento de los destilados medios y tendió a predecir en exceso el rendimiento del gasóleo. Los modelos con seis y siete lumps son innecesariamente complejos para estos datos, mientras que el modelo más simple de cinco lumps es satisfactorio.

Recientemente, Sánchez y otros [26] propusieron un modelo cinético de cinco lumps para el hidrocraqueo moderado de aceites pesados, como se muestra en la Figura 18: (1) residuos no convertidos (538 8C +), (2) gasóleo al vacío (VGO: 343– 538 8C), (3) destilados (204–343 8C), (4) nafta (IBP-204 8C) y (5) gases.

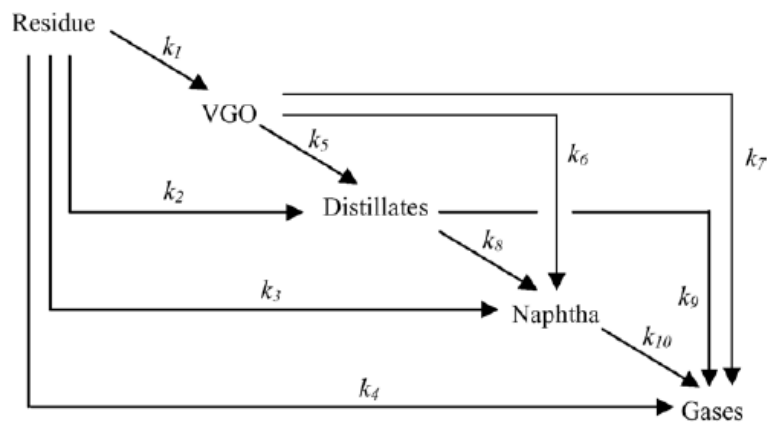


Figura 18 Red cinética propuesta por Sánchez et al. [26]

El modelo incluye 10 parámetros cinéticos que se estimaron a partir de datos experimentales obtenidos en un reactor de flujo descendente de lecho fijo, con crudo pesado Maya y un catalizador de NiMo / g-Al₂O₃ en una reacción a 380–420 °C temperatura, 0.33–1.5 h⁻¹ LHSV, relación de H₂ a aceite de 890 m³/m³, y 6.9 MPa de presión. Los valores de los parámetros cinéticos se informan en la Tabla 9 *Tabla 9 Parámetros cinéticos del modelo propuesto por Sánchez et al. [26]*. El modelo cinético fue desarrollado para reactor básico. Estudios de modelación de un proceso de hidrotratamiento de pesados Aceites de petróleo que, entre varias características, operan a Condiciones de reacción moderadas y mejora la calidad de la alimenta manteniendo el nivel de conversión bajo. A continuación, se detallarán los modelos basados en pseudocomponentes (agrupamiento discreto).

Tabla 9 Parámetros cinéticos del modelo propuesto por Sánchez et al. [26]

Kinetic parameter (h ⁻¹)	Temperature (°C)			Activation energy, E _A (kcal/mol)
	380	400	420	
Resid				
<i>k</i> ₁	0.042	0.147	0.362	48.5
<i>k</i> ₂	0.008	0.022	0.057	44.2
<i>k</i> ₃	0.008	0.020	0.043	38.0
<i>k</i> ₄	0.041	0.098	0.137	27.3
VGO				
<i>k</i> ₅	0.018	0.057	0.104	39.5
<i>k</i> ₆	0	0.007	0.016	37.1
<i>k</i> ₇	0	0	0	–
Distillate				
<i>k</i> ₈	0	0.003	0.010	53.7
<i>k</i> ₉	0	0	0	–
Naphtha				
<i>k</i> ₁₀	0	0	0	–

Krishna y Saxena [27] investigaron sobre un modelo cinético detallado con siete lumps en los que se consideran diferentes temperaturas de corte. El esquema de la red cinética se muestra en la Figura 19. Los lumps son compuestos de azufre, aromáticos livianos y pesados, naftenos y parafinas. Los pseudocomponentes se consideran ligeros si se forman a partir de fracciones con puntos de ebullición inferiores a la temperatura de corte (T_{cut}).

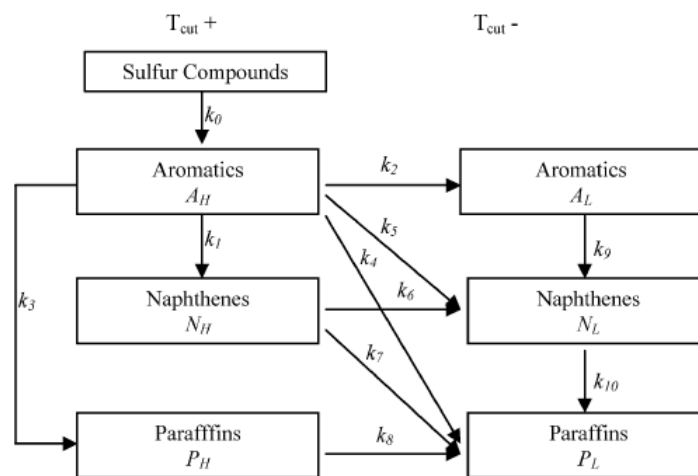


Figura 19 Red cinética detallada para hidrocraqueo propuesta por Krishna & Saxena [27]

Los compuestos de azufre se consideran un lump pesado. Los datos experimentales informados por Bennett y Bourne [28] se utilizaron para probar el modelo; Los valores de los 60 parámetros cinéticos se presentan en Tabla 10.

Tabla 10 Constantes para el primer orden de la red cinética de la Figura 18

Kinetic constants (h ⁻¹)	T_{cut} (°C)					
	371	225	191	149	82	0
k_0	8.3000	–	–	–	–	–
k_1	1.2633	0.4943	0.4799	0.4624	0.4345	0.4000
k_2	0.6042	0.1809	0.1105	0.0397	0.0034	0.0000
k_3	0.0421	0.3131	0.2719	0.2593	0.2501	0.2302
k_4	0.5309	0.0211	0.0096	0.0095	0.0095	0.0095
k_5	0.0397	0.0383	0.0249	0.0131	0.0086	0.0000
k_6	1.1855	0.2772	0.2134	0.1117	0.0073	0.0000
k_7	0.1619	0.0474	0.0275	0.0275	0.0275	0.0275
k_8	0.4070	0.2391	0.1993	0.1518	0.0978	0.0299
k_9	0.2909	0.5434	0.5219	0.4509	0.4391	–
k_{10}	0.0818	0.0740	0.0709	0.0618	0.0608	–

La Figura 20 muestra una comparación de resultados predichos con datos experimentales. Los autores propusieron un segundo modelo basado en la analogía entre las reacciones de hidrocraqueo y la Fenómenos de dispersión axial de un trazador en un flujo. Este otro modelo utiliza solo dos parámetros.

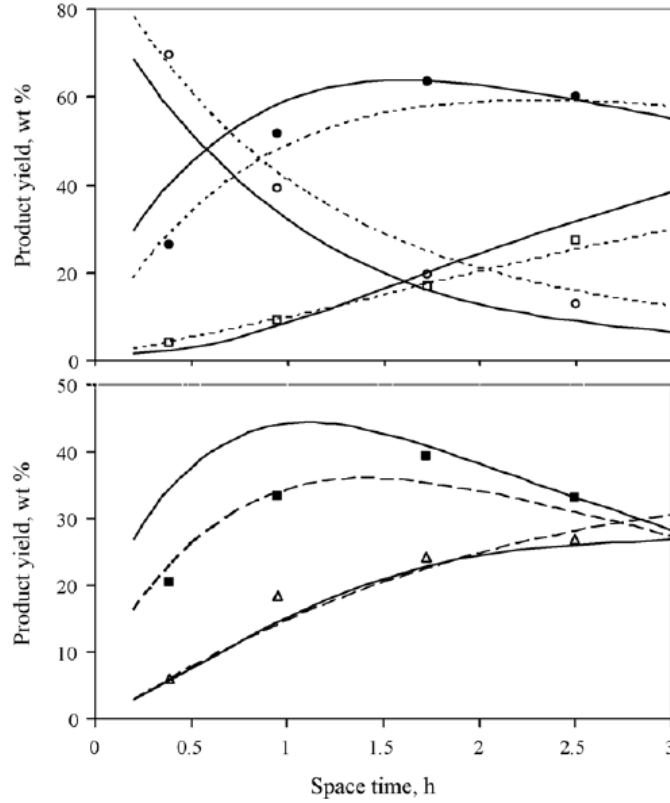


Figura 20 Comparación de rendimientos calculados según el modelo de Krishna & Saxena [27]

El modelo de dispersión se basa en el estudio de las curvas TBP (punto verdadero de ebullición) de los productos de hidrocrqueo. Un incremento en el tiempo de residencia provoca la reducción del promedio molecular del producto y una caída en el punto de ebullición medio de la curva de destilación (T_{50}). Una normalización de las curvas TBP en diferentes tiempos de residencia para obtener valores de T^* se realiza de acuerdo con la Ecuación 11.

$$T^* = \frac{FBP_f - T}{FBP_f - T_{50}} \quad (11)$$

$$f = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \times \operatorname{erf} \left(\frac{1 - T^*}{(2 \times T^*)^{0.5}} \times Pe^{0.5} \right) \quad (12)$$

$$T_{50,\tau} = T_{50,f} \times e^{-k_{50}\tau} \quad (13)$$

donde FBPf es el punto de ebullición final de la alimentación. Krishna y Saxena [27] usaron los datos experimentales de la planta piloto especificada por Bennett y Bourne [28] para desarrollar el modelo. Los datos de temperatura normalizados de los alimentos y productos, que se muestran en la Figura 21, pueden describirse de manera aproximada mediante la Ecuación 12; la línea continua es la representación del modelo de dispersión axial donde $Pe = 14$. La temperatura del punto de ebullición medio se obtiene con la Ecuación 13, que asume una función de decaimiento de primer orden.

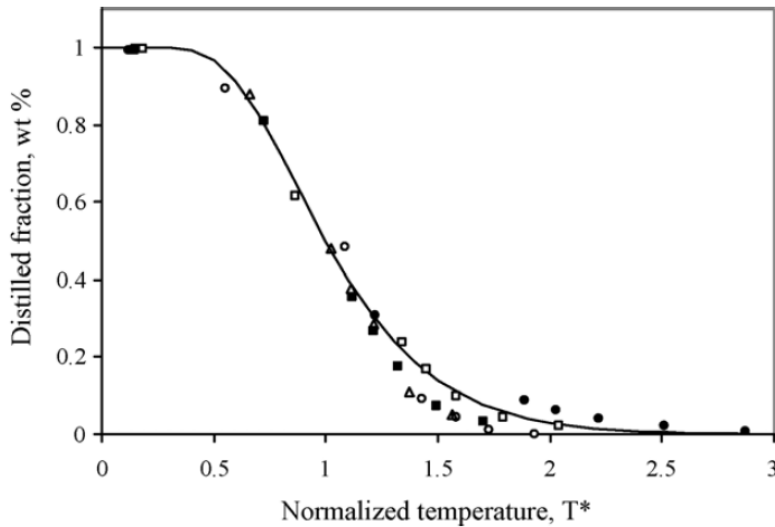


Figura 21 Curvas TBP normalizadas para el alimento

Además, Krishna y Saxena [27] desarrollaron correlaciones empíricas para predecir los valores de la tasa de decaimiento de T50 (k_{50}) con respecto al tiempo de residencia (τ) y el número de Peclet (Pe). Ambos parámetros son funciones del contenido de parafina en la materia prima (P). Las ecuaciones 14, 15, 16 y 17 permiten la estimación de estos parámetros considerando una función de decaimiento de orden n .

$$Pe = 20.1250 - 0.175 \times P \quad (14)$$

$$\frac{d(T_{50,\tau}/T_{50,f})}{d\tau} = -k_{50} \times \left(\frac{T_{50,\tau}}{T_{50,f}}\right)^n \quad (15)$$

$$n = 1.9 - 0.0015 \times P \quad (16)$$

$$k_{50} = 0.4 - 0.003 \times P \quad (17)$$

Stangeland [29] desarrolló un modelo cinético para predecir los rendimientos del hidrocraqueador utilizando correlaciones basadas en el punto de ebullición de cada uno de los pseudocomponentes que caracterizan el corte. El modelo incluye cuatro parámetros: k_0 y A cuantifican. La velocidad de reacción de cada pseudocomponente, C da la magnitud del rendimiento de butano y B varía con el tipo de alimentación (nafténica o parafínica) y el tipo de proceso catalítico (aleatorio o selectivo). Los parámetros B y C determinan la forma de la curva de rendimiento. Aunque A normalmente se encuentra en el rango 0–1.0, puede tomar valores negativos. El parámetro A determina la forma de la curva de reactividad, que varía de una función lineal a una función cúbica, como se muestra en la Figura 22.

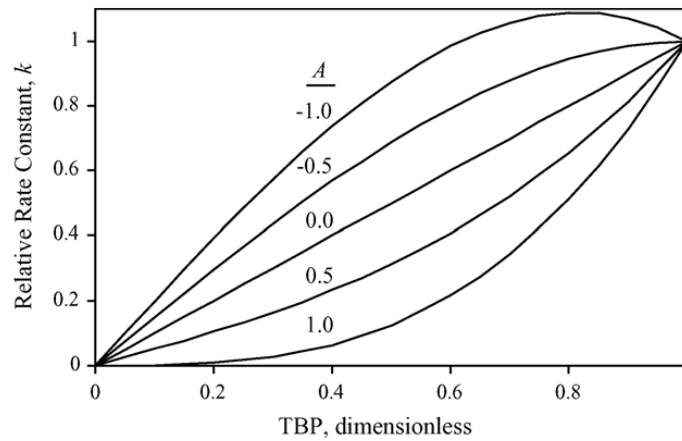


Figura 22 Función de razón de craqueo [29]

El conjunto completo de ecuaciones, presentado en la Tabla 11 *Ecuaciones del modelo cinético para hidrocrqueo basado en TBP de pseudocomponentes*, permite el cálculo de la formación del componente “i” debido a la descomposición de los componentes pesados “j”.

Tabla 11 Ecuaciones del modelo cinético para hidrocrqueo basado en TBP de pseudocomponentes

Model proposed by Stangeland [22]	
$\frac{d}{dt}F_i(t) = -k_i F_i(t) + \sum_{j=1}^{i-1} P_{ij} k_j F_j(t)$	Mass balance
$k(T) = k_0 [T + A(T^3 - T)]$	Cracking rate constant function
$PC_{ij} = [y_{ij}^2 + B(y_{ij}^3 - y_{ij}^2)](1 - [C_4]_j)$	Liquid product distribution function
$[C_4]_j = C \exp[-0.00693(1.8 \text{ TBP}_j - 229.5)]$	Weight fraction of butane
$y_{ij} = \frac{\text{TBP}_j - 2.5}{(\text{TBP}_j - 50) - 2.5}$	Normalized boiling point temperature (TBP)
$P_{ij} = PC_{ij} - PC_{i-1,j}$	Actual fraction of lighter component
Model modified by Dassori and Pacheco [24]	
$\sum_{i=1}^{j-2} P_{i,j} MW_i = (MW_j - n_j MW_{H_2})$	Mass balance for each individual reaction
$PC_{ij} = [y_{ij}^2 + B_1 y_{ij}^3 - B_2 y_{ij}^2](1 - [C_4]_j)$	Modified product distribution function (with B_2)
$[C_4]_j = C \exp[-\omega(1.8 \text{ TBP}_j - 229.5)]$	Modified weight fraction of butane (with ω)

Los conjuntos de datos a tres niveles de conversión se ilustran en la Figura 23 para el hidrocrqueo de gasóleo crudo de California en una operación líquida. Los rendimientos previstos basados en estos los parámetros se muestran como líneas de puntos para conversiones de 50, 73 y 92% (288 °C). En general, el acuerdo con los datos experimentales es bastante bueno y las diferencias probablemente estén dentro del error experimental. La principal desventaja de este enfoque es que un cambio en la especificación del producto del hidrocrqueador, o en el número de productos, requiere la reformulación del modelo y la modificación de los datos.

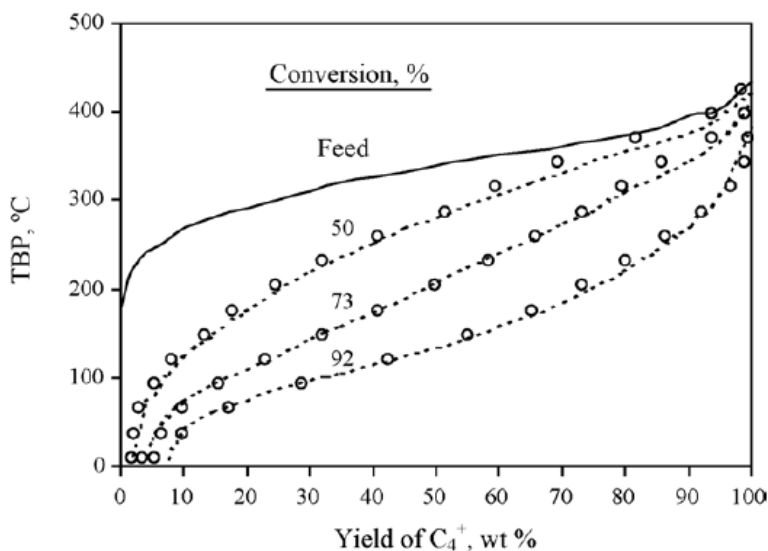


Figura 23 Comparación de rendimientos medidos (O) y predichos (---) [29]

Mohanty et al. [30] implementó el modelo cinético de Stangeland en un modelo computarizado para un hidrocraqueador de gasóleo al vacío (VGO) a escala comercial a dos etapas. La alimentación y los productos se agruparon en 23 pseudocomponentes para las reacciones de hidrocrqueo y se asumieron reacciones de primer orden pseudo homogéneas. La estimación de las constantes cinéticas de hidrocrqueo para los otros pseudocomponentes que conforman el VGO fueron hechos a través de la Ecuación 18:

$$k_i(T) = k_{365} \times K_i \quad (18)$$

Donde K_i se ajustó con datos de planta utilizando la Ecuación 19

$$K_i = 0.494 + 0.52 \times 10^{-2} \times TBP_i - 2.185 \times 10^{-5} \times TBP_i^2 + 0.312 \times 10^{-7} \times TBP_i^3 \quad (19)$$

Una constante cinética de hidrocrqueo de VGO con un punto de ebullición promedio de 365 °C reportado por Qader y Hill [16] se empleó, como se expresa en la Ecuación 20.

$$k_{365} = 4.273 \times 10^3 \times e^{\left(\frac{-2.11 \times 10^4}{RT}\right)} \quad (20)$$

Los rendimientos calculados, consumo de hidrógeno y temperaturas de salida con este modelo se muestran en la Tabla 12 *Comparación de datos calculados y de planta por Mohanty et al.*

Tabla 12 Comparación de datos calculados y de planta por Mohanty et al. [30]

Data	Calculated results	Plant data	Error (%)
Total feed to second stage (kg/h)	183, 236	183, 385	-0.08
Hydrogen consumption (kg/h)			
First stage	2816	3267	-13.8
Second stage	1196	1363	-12.2
Reactor outlet temperature (°C)			
First stage	693.3	714 (max)	-
Second stage	677.7	700 (max)	-
High speed diesel (wt.%)	48.79	50.5	-3.46
Aviation turbine fuel (wt.%)	30.53	29.4	3.83
Naphtha (wt.%)	16.17	15.8	2.51
Butanes and lights (wt.%)	4.51	4.5	0.22

El modelo fue validado contra datos de planta y el grado de ajuste fue generalmente bueno. Es importante indicar que con los parámetros reportados por Mohanty et al. [30], el balance de masa en cada reacción de hidrocrqueo individual no se satisface.

Dassori y Pacheco [31] establecieron un enlace entre el coeficiente estequiométrico de las reacciones de hidrocrqueo y los parámetros P_{ij} del modelo cinético de Stangeland. Esta analogía impone una restricción sobre los valores que la matriz de P_{ij} puede tomar. Tal restricción está dada por el cierre en el balance de masa en cada una de las reacciones de hidrocrqueo y requeriría la determinación de valores de los parámetros B y C como se muestra en la Tabla 11. Se notó que únicamente con estos dos parámetros no es posible reacomodar la distribución de producto para satisfacer el balance de masa en cada reacción individual. Estos autores modificaron el modelo propuesto por Stangeland al añadir dos parámetros adicionales, B_2 y ω como se muestra en la Tabla 11, así que el balance masa en cada reacción individual de hidrocrqueo se satisface. Los autores utilizaron una constante de segundo orden para cuantificar el efecto de presión parcial de hidrógeno sobre la razón de craqueo. Las constantes cinéticas se determinan a partir de las constantes de pseudo-primer orden reportadas por Qader y Hill [16]. Este modelo fue aplicado al hidrocrqueo de VGO en un reactor comercial descrito por Mohanty et al. [30].

Krishna et al. [32], se establece la división entre modelo discreto y modelo continuo. En el modelo discreto, el alimento y los productos se clasifican en lumps basados en intervalos de sus TBP o sus pesos moleculares. Se utilizan cuatro lumps en términos del intervalo de TBP: LPG, nafta, destilados moderados y residuo. Para la reducción del tiempo de ejecución del algoritmo, se ha optado por utilizar la solución analítica la cual provee una descripción explícita del comportamiento del modelo sin usar un método numérico para integración del problema de valor inicial de las ecuaciones diferenciales ordinarias involucradas. Sin embargo, la facilidad de solución a través de equipos de cómputo por medio de aplicaciones no restrictivas facilita dicha solución numérica. Por otra parte, la solución analítica provee mejores estimaciones de los parámetros cinéticos que describen el modelo. Los resultados de los parámetros cinéticos revelan mejor ajuste con el modelo estequiométrico completo en lugar del modelo estequiométrico reducido. Dada la capacidad actual de los equipos de cómputo, este enfoque resulta impráctico para casos particulares y meramente ilustrativo.

Ramírez et al. [33], evaluaron tres diferentes VGO como alimentos y cinco lumps como productos: LPG, nafta, queroseno, diesel y UCO. Utilizando el simulador de procesos Pro/II-Simsci bajo estado estable, se establecieron 40 moléculas para los alimentos y 113 moléculas adicionales para los productos, acompañados de reacciones establecidas en la literatura para HAD, HDS, HDAL e hidrodeciclización. Los resultados fueron cercanos a los datos experimentales, brindando un modelo riguroso para el uso del VGO como alimento y permitiendo inferir su utilidad en anticipar cambios operacionales y de alimento en sistemas industriales de hidrocrackeo. Se plantea además la pertinencia del uso de la correlación generalizada de Grayson Streed como método termodinámico para unidades de absorción, torres de fraccionamiento y decantadores en procesos de hidrocrackeo. Este tipo de estudios, de tipo altamente riguroso, requiere información detallada y extensa de la cinética de las reacciones que involucra. Por tanto, genera resultados de alta confiabilidad, pero se ve supeditado a la disponibilidad de los parámetros cinéticos mismos.

Ancheyta-Juárez et al. [34] proponen el modelamiento del proceso de FCC a partir de cinco agrupaciones: gasóleo, gasolina, LPG, gas seco y coque. Incluye el uso de un término de decaimiento del catalizador de tipo no selectivo y considera el orden de reacción del gasóleo como de segundo orden. Las temperaturas para la evaluación de las constantes cinéticas corresponden a 480 °C, 500 °C y 520 °C. Para la determinación de contenido de carbono en el catalizador, se utilizó combustión seguida de análisis infrarrojo del dióxido de carbono producido. El reactor se modela como uno de tipo PFR isotérmico donde se desprecian la dispersión axial y la difusión interna a partir de las razones de reacción para la red cinética ilustrada en la Figura 24 Red cinética propuesta [34]

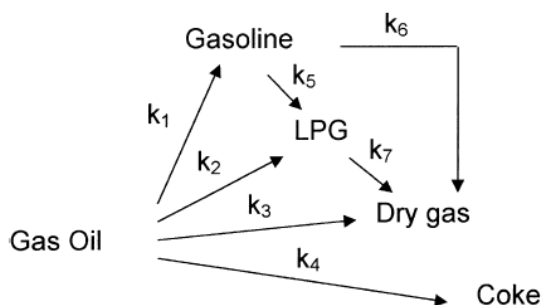


Figura 24 Red cinética propuesta [34]

El balance de masa a resolver, por medio del método Runge-Kutta, corresponde al dado en función de cada reacción de reacción correspondiente en la red cinética y se expresa como lo muestra la Ecuación 21:

$$\frac{dy_i}{dz} = \frac{1}{WHSV} \times \left(\frac{\rho_L}{\rho_C}\right) \times (r_i) \quad (21)$$

Los rendimientos obtenidos a partir de la modelación, al comparar el modelo propuesto con los resultados experimentales, mostraron una desviación menor al 2%. La Figura 25 Gráfico de paridad para los valores predichos y experimentales a 480 °C (□ gasolina, ■ LPG, ○ gas seco, ● coque)

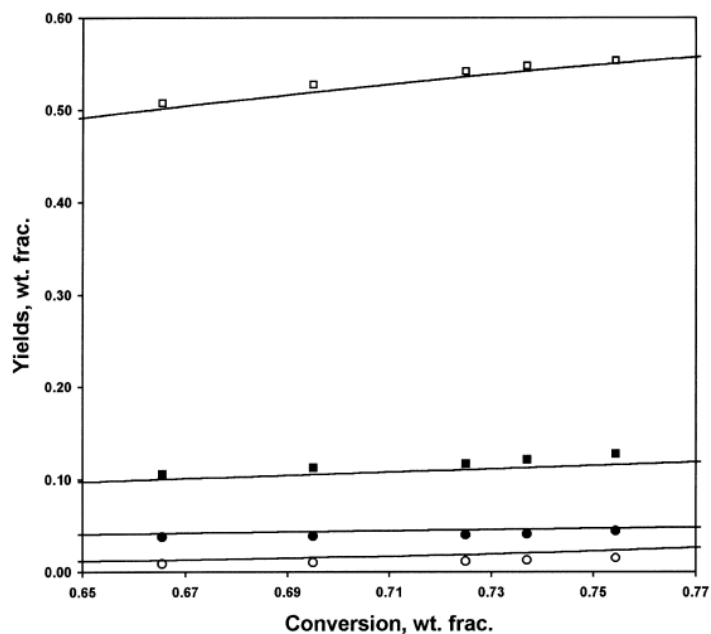


Figura 25 Gráfico de paridad para los valores predichos y experimentales a 480 °C (□ gasolina, ■ LPG, ○ gas seco, ● coque)

Sánchez et al. [26] plantean el modelamiento cinético haciendo uso de cinco lumps detallados en la red cinética de la Figura 26.

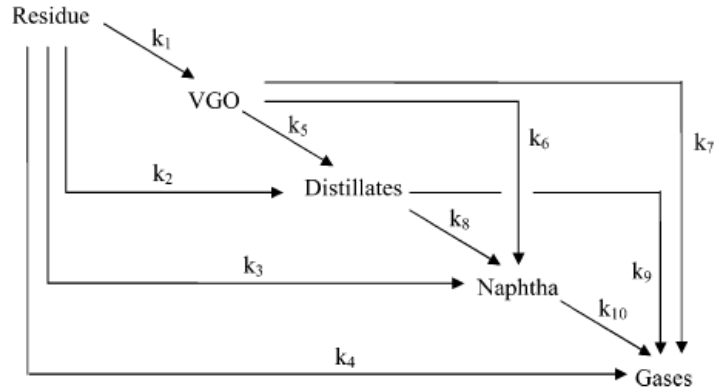


Figura 26 Red cinética propuesta [26]

Se evaluaron los rendimientos a temperaturas de 380 °C, 400 °C y 420 °C. Para el modelo de reactor se utilizó un PFR de tipo isotérmico y, basado en amplias experiencias previas, se despreció la dispersión axial y los gradientes externos e internos. El balance de masa a resolver, por medio del método de Runge-Kutta, es el mostrado en la Ecuación 22:

$$\frac{dy_i}{d(1/LHSV)} = r_i \quad (22)$$

La minimización de la función objetivo se resolvió por medio del criterio de mínimo cuadrados con un procedimiento de regresión no lineal basado en el algoritmo de Marquardt. El gráfico de paridad para los resultados obtenidos se muestra en la Figura 27, donde se determinó un error absoluto menor al 5%.

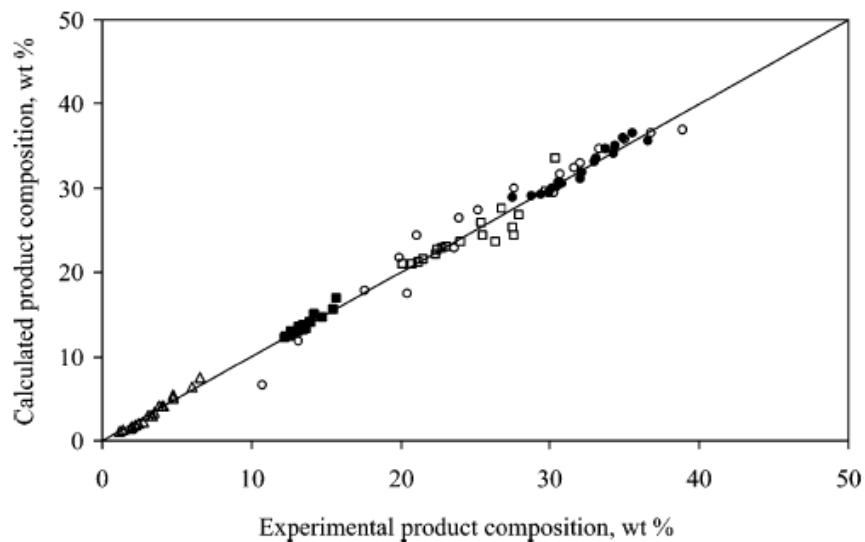


Figura 27 Gráfico de paridad [26]

Alvarez-Majmutov et al. [35] brindan un enfoque más exhaustivo a partir de del modelamiento con algoritmo de Monte Carlo cinético, tanto para el modelamiento del alimento como para el de la reacción. Se destaca que la simulación del alimento genera un total de 10 000 compuestos a partir de ensambles moleculares repetitivos y ajustes mediante reglas de mezclado adecuadas. La simulación del alimento se muestra en la Figura 28 Algoritmo de simulación de composición del alimento

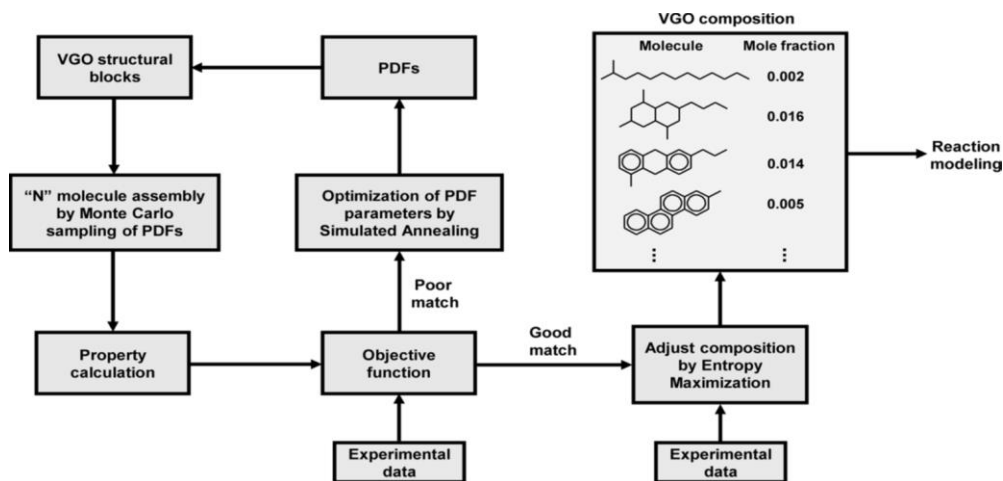


Figura 28 Algoritmo de simulación de composición del alimento

La fase de modelamiento de la reacción supone un número masivo de etapas elementales y reacciones intermedias. Para la obtención de propiedades, se utilizaron numerosas rutinas ligadas a la determinación de parámetros basados en las propiedades moleculares de la mezcla. Este enfoque permitió la obtención de datos a temperaturas de 380 °C, 390 °C, 395 °C y 400 °C. El algoritmo de modelado utilizado se muestra en la Figura 29.

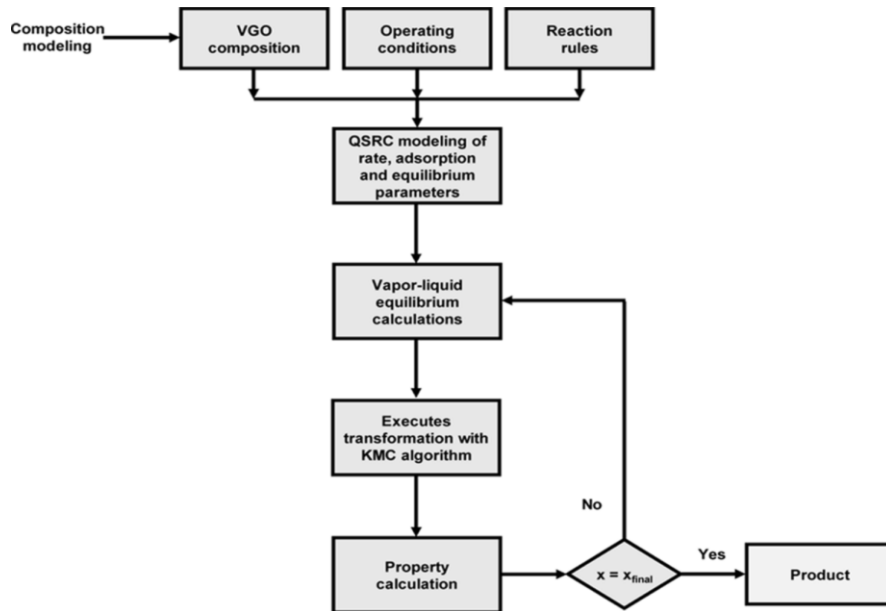


Figura 29 Algoritmo de simulación de hidrocrqueo

La robustez de esta metodología de modelado permite el rastreo de parámetros de suma importancia como lo son el consumo de hidrógeno, distribución detallada de tipos de hidrocarburos, equilibrio líquido-vapor, peso molecular promedio de hidrocarburos y propiedades físicas de interés. La contraparte de este enfoque es la complejidad teórica al momento de requerirse una aproximación razonable en términos de procesamiento y disponibilidad de datos.

En otro estudio, Álvarez-Majmutov et al. [36] utilizan, como en el caso anterior, el algoritmo cinético de Monte Carlo. El objetivo de la particularización del proceso de hidrocrqueo se divide en dos etapas: modelamiento de composición del alimento y modelamiento de la reacción. Para las comparativas se utilizaron temperaturas entre 380 °C y 295 °C. La principal diferencia con el estudio anterior es la evaluación de tres escenarios según el grado de conversión: baja conversión (35%), conversión intermedia (50%) y alta conversión (65%).

Balasubramanian et al. [37] establecen una metodología orientada a encontrar el conjunto óptimo de parámetros cinéticos que minimice el número de lumps a utilizar. Para tal propósito, se utiliza un algoritmo genético con dos bases diferentes para los lumps: agrupamiento por número de carbonos y agrupamiento por TBP. Para la comparación se utilizaron temperaturas de reacción de 380 °C, 395 °C, 400 °C y 410 °C, obteniendo resultados cercanos a los experimentales. El modelado se realizó usando un reactor de tipo PFR isotérmico, con

reacciones irreversibles y de primer orden en todos los casos. La principal conclusión es que, al utilizar el número de carbonos como parámetro de agrupamiento, se espera convergencia a una única solución o conjunto de parámetros cinéticos significativos mientras que para el caso de agrupamiento por TBP se presentan múltiples soluciones válidas.

Barkhordari et al. [38] variaron la temperatura de reacción utilizando 390 °C, 410 °C y 430 °C.

Till et al. [39] detallan la importancia no solo de la determinación de los parámetros cinéticos sino también de las reacciones que ocurren. La estrategia de comparación se basa en la tendencia a proveer mejores resultados cuanto mayor sea el conjunto de reacciones presentes. Se presentan tres algoritmos para la estrategia de identificación, los cuales deberían mejorar el entendimiento de las posibilidades de modelado de redes de reacciones de lumps. Se constituye entonces como una guía práctica para establecer el número de lumps según su propia distribución.

Sánchez et al. [26] establecen un modelo basado en cinco lumps: residuo, VGO, destilados, nafta y gases. Este modelamiento se efectuó con datos experimentales a temperaturas de 380 °C, 400 °C y 420 °C. Se demuestra su capacidad para predecir la generación de los productos planteados con un error absoluto promedio menor a 5%. Se dilucida que, si se aumenta el número de lumps, se podrían obtener mejores aproximaciones.

El primer modelo correspondiente a hidrocraqueo de VGO contenía cuatro lumps en total, con ocho constantes cinéticas a determinar y utilizando bitumen de Athabasca como alimento [40]. Es de notar, por tanto, que el número de lumps debe ir acompañado de un número adecuado de parámetros para considerarse o no como satisfactorio frente a la comparativa con los resultados experimentales.

Un estudio de este tipo corresponde al propuesto por Sadighi et al. [40], en el cual se registran datos de rendimiento contra tiempo en un período de 1.5 años. El modelo propuesto considera la existencia de 6 lumps: VGO convertido y no convertido con punto de ebullición mayor a 380 °C, diesel (260-380 °C), queroseno (150-260 °C), nafta pesado (90-150 °C), nafta ligera (40-90 °C) y gases (40 °C). La red cinética inicial considera treinta coeficientes cinéticos y

quince constantes de decaimiento. Por medio del análisis de magnitud, se reduce el conjunto de parámetros a un valor de veinte y cuatro. La red inicial por utilizar se ilustra en la Figura 30, siendo la base para la obtención de parámetros.

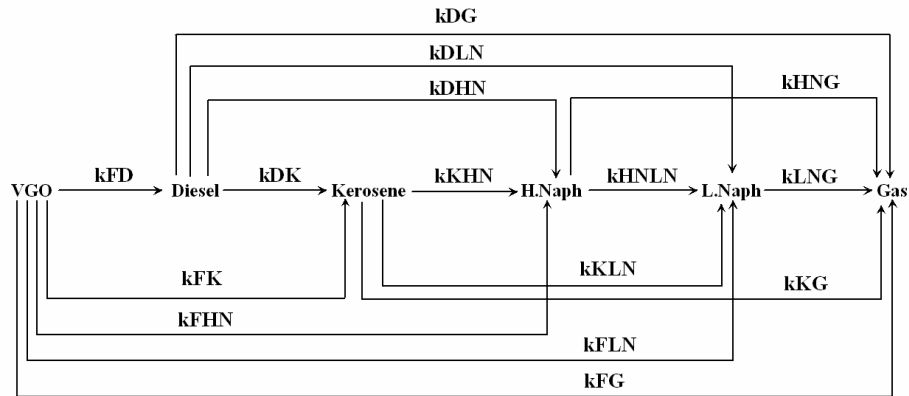


Figura 30 Modelo cinético completo de 6 lumps

Similar al estudio anterior, se encuentra el propuesto por Qunyong et al. [41], el cual involucra seis agrupamientos: gasóleo, diesel, queroseno para aviación, nafta pesado, nafta ligera y gas. Para este estudio, los autores detallaron los balances de masa y ecuaciones cinéticas. Se determinaron quince parámetros cinéticos por medio de datos industriales al hacer uso del algoritmo de optimización de Nelder-Mead. La red cinética propuesta por los autores corresponde a la mostrada en la Figura 31. Se trabajó a una presión de 17.58 MPa y una temperatura de entrada del VGO de 655.55 K.

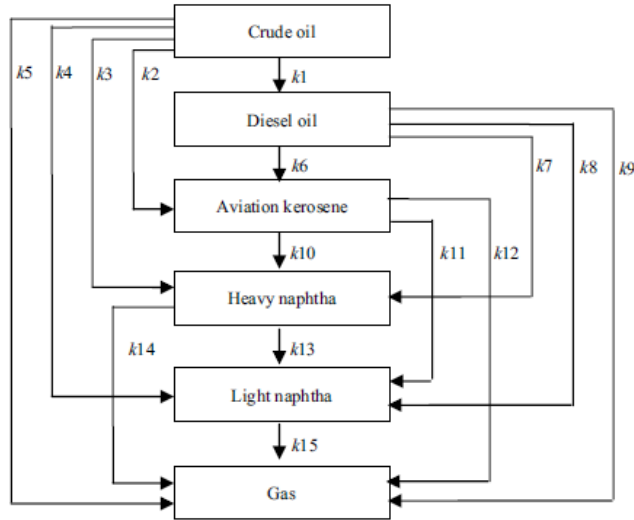


Figura 31 Red cinética propuesta por Qunyong et al. [41]

Este estudio alcanzó una desviación del 5% de los valores del modelo con respecto a los datos de modo industrial. Los resultados obtenidos por los autores para las condiciones de operación se muestran en la Figura 32.

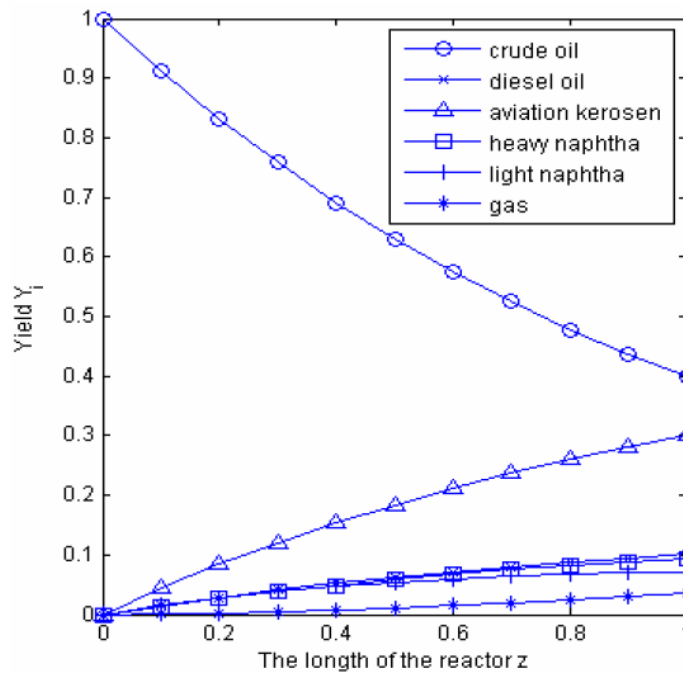


Figura 32 Resultados para la simulación del modelo propuesto por Qunyong et al. [41]

Estos resultados poseen desviaciones medias absolutas de 0.0027, 0.0036, 0.0017, 0.0015 y 0.0015 para el gasóleo, queroseno de aviación, nafta pesado, nafta ligero y gas respectivamente.

4.9 Aspectos cinéticos

En hidrocrqueo se tienen reacciones similares a las dadas en hidrotratamiento. Al tratarse de gasóleo de vacío como alimento, se tienen las siguientes reacciones [42]:

- Hidrodesulfuración: ocurre a niveles moderados de severidad. Se requieren altas presiones y formulaciones de catalizadores especializados.
- Hidrodesnitrogenación: estas reacciones son más lentas que las de hidrodesulfuración y depende de forma directa de la actividad de hidrogenación.
- Hidrodearomatización: estas reacciones poseen problemas debido a las limitantes de equilibrio termodinámico. Altas presiones y bajas temperaturas favorecen este tipo de reacciones.
- Hidrodemetalación: muchos de los metales se remueven en niveles de severidad moderada.
- Hidrocrqueo: parafinas y naftenos se hidrocrquean parcialmente en moléculas de hidrocarburos más livianas. Los compuestos aromáticos se saturan primero.

4.10 Modelamiento y simulación de hidrocrqueadores

Respecto al modelamiento de reactores de hidrocrqueo [11], se tiene que dichas unidades utilizan lecho fijo o lecho fluidizado. En el caso de lecho fijo, la resistencia a la transferencia de masa tendrá efectos considerables sobre la actividad del catalizador. Dado que el hidrocrqueo tomará lugar bajo las condiciones generales para las reacciones de hidrodesulfuración e hidrotratamiento, los efectos de transferencia de masa en reactores fijos incluirán la transferencia de masa intraparticular y la difusión de poros en el catalizador. La transferencia de masa que toma lugar en la capa de líquido no parece tener resistencia significativa bajo las mismas condiciones planteadas además de verificarse que la difusión del hidrógeno es mucho más rápida que la de las moléculas de los hidrocarburos en el gasóleo de vacío o en los productos ligeros. El efecto de difusión en los poros posee una alta incidencia en el factor de efectividad del catalizador asumiendo una superficie húmeda del mismo. Sin

embargo, las partículas de catalizador experimentan humedecimiento parcial de su superficie en los reactores de lecho fijo debido a la baja distribución de líquido.

Por otra parte, en el caso de reactores de lecho fluidizado, donde las partículas del catalizador se mantienen en agitación continua en la fase del gasóleo, los efectos de transferencia de masa son ostensiblemente reducidos. Un aparte importante de esta circunstancia es que la temperatura a lo largo del reactor tiende a ser altamente uniforme.

Para la simplificación en muchos de los estudios disponibles, se tiende a establecer unas consideraciones comunes [43]:

- El hidrocrqueo es una reacción pseudohomogénea de primer orden. Dado que el hidrógeno está presente en exceso, la razón de hidrocrqueo puede tomarse como independiente de la concentración de hidrógeno.
- Existe una dinámica de flujo pistón en el reactor de lecho fluidizado.
- Las pérdidas de calor son despreciables y los reactores comerciales operan bajo condiciones adiabáticas.
- Las resistencias difusionales no se presentan.
- La operación es en estado estacionario o estable.
- El reciclo y reposición de gases es de hidrógeno puro.
- El alimento de petróleo y los productos están en la fase líquida en el reactor.
- La sumatoria del producto de la razón de flujo total y su capacidad calorífica es constante para cada lecho de catalizador.

Como se verificó en el estado del arte, se cuenta con diferentes perspectivas para el modelamiento cinético que acompaña al modelamiento del reactor. Una vez establecidas las estrategias de agrupamiento o enfoque respecto a la composición de alimento y productos, las ecuaciones diferenciales ordinarias del modelo asociadas a balances de materia y energía y sus condiciones iniciales, se puede establecer el método de resolución para dicho sistema, así como el software para codificar dicho marco de análisis.

Dentro de los métodos numéricos para resolver ecuaciones diferenciales ordinarias se encuentran:

- Método de Euler.

- Método de retroceso de Euler.
- Método del integrador exponencial de primer orden.
- Runge-Kutta diagonalmente implícita.
- Runge-Kutta singularmente implícita.
- Método de Gauss-Radau.
- Método de Chebyshev.
- Método de preservación de estructura.

Entre muchos otros métodos para resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias. Generalmente en la literatura para hidrocraqueadores se recomienda usar Runge-Kutta de orden 4 para un análisis inicial, sin descartar otros que pudiesen evaluar los datos y decidir si se requiere un método no-rígido (BDF) o un método rígido (Adams), tal como lo ofrece la funcionalidad LSODA escrita en FORTRAN 77.

5. Metodología

5.1 Modelo termodinámico

Las propiedades termodinámicas de fluidos de petróleo han sido objeto de numerosos y estudios y ello ha conllevado a un mejor entendimiento de estos. Fruto de estos esfuerzos, se han propuesto diversos modelos para incrementar el poder predictivo en ausencia de datos en especial en aquellas circunstancias en las cuales se evidencia alta no idealidad.

Sin embargo, carece de sentido práctico describir todos los modelos usados en termodinámica de ingeniería de petróleos, por lo cual se establecerá una metodología basada en tres interrogantes principales:

- ¿Qué propiedad se desea determinar?
- ¿Cuál es el dominio de temperatura y presión?
- ¿Cuál es la composición del fluido?

Como regla general, se plantea el cálculo de propiedades de fase simple utilizando el método de Lee-Kesler. Dependiendo del comportamiento de las condiciones de operación con respecto al desenvolvimiento de la fase fluida, se obtendrán resultados más o menos precisos. Resultados aún más precisos pueden obtenerse usando ecuaciones del tipo BWR.

La correcta aplicación de una ecuación de estado dependerá de las reglas de mezclado usadas y de una selección adecuada del término atractivo seleccionado para los compuestos puros. Para aquellos casos en los cuales la temperatura se encuentra por encima de la temperatura crítica, se usará la correlación generalizada de Boston-Mathias [44].

La ecuación de estado de Peng-Robinson será utilizada dada la ventaja que tiene para las predicciones de densidad del líquido y otras propiedades del fluido en la vecindad de la región crítica. La ecuación propuesta corresponde a la Ecuación 23:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (23)$$

Al imponer las condiciones clásicas sobre el punto crítico en la Ecuación 23, se obtienen los parámetros a y b especificados por las ecuaciones 24 y 25:

$$a = \Phi_a \times \frac{R^2 \times T_c^2}{P_c} = 0.45724 \times \frac{R^2 \times T_c^2}{P_c} \quad (24)$$

$$b = \Phi_b \times \frac{R \times T}{P_c} = 0.07780 \times \frac{R \times T}{P_c} \quad (25)$$

La Ecuación 23 predice un factor de compresibilidad de 0.307. La aproximación de Soave se usará para calcular el parámetro dependiente de la temperatura α como lo muestra la Ecuación 26:

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (26)$$

Donde se tiene que el parámetro m corresponde a la Ecuación 27:

$$m = 0.3796 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2 \quad (27)$$

Para componentes pesados con valores acéntricos mayores a 0.49, se utilizará una modificación a la expresión dada en la Ecuación 27:

$$m = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.1644\omega^2 + 0.016667\omega^3 \quad (28)$$

La función α definida por la Ecuación 26 resulta útil para aquellos casos en los cuales la temperatura reducida es menor o igual a la unidad. Para sistemas cuya temperatura reducida

sea mayor a la unidad, se utiliza la ecuación generalizada propuesta por Boston y Mathias, como lo muestra la Ecuación 29:

$$\alpha(T_r) = e^{c(1-T_r^d)} \quad (29)$$

Donde los términos c y d dependen del término m, calculado por medio de las ecuaciones 27 o 28, como se expresa en las ecuaciones 30 y 31:

$$d = 1 + \left(\frac{m}{2}\right) \quad (30)$$

$$c = \frac{m}{d} \quad (31)$$

Al tratarse una ecuación cúbica, la metodología de solución requiere la introducción de dos términos A y B, como lo muestran las ecuaciones 32 y 33.

$$A = \frac{(a\alpha)P}{R^2T^2} \quad (32)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (33)$$

Estos términos corresponden a los dados en la Ecuación 34, proveniente del reordenamiento de la Ecuación 23.

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (34)$$

En lo que respecta a los cálculos en sistemas multicomponente, se tendrán las reglas de mezclado ilustradas por las ecuaciones 35, 36, 37 y 38:

- Para la fase gaseosa:

$$(a\alpha)_{mezcla} = \sum_i \sum_j [y_i y_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij})] \quad (35)$$

$$b_{mezcla} = \sum_i (y_i b_i) \quad (36)$$

- Para la fase líquida:

$$(a\alpha)_{mezcla} = \sum_i \sum_j [x_i x_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij})] \quad (37)$$

$$b_{mezcla} = \sum_i (x_i b_i) \quad (38)$$

A partir de las ecuaciones 35, 36, 37 y 38 se pueden calcular los términos A y B para la mezcla como en las ecuaciones 32 y 33. Si al efectuar el cálculo de las raíces por medio de la Ecuación 34 se obtienen tres raíces diferentes, el factor de compresibilidad del líquido corresponderá al valor más bajo mientras el valor más alto corresponderá al factor de compresibilidad del gas. La raíz intermedia se descarta por carecer de significado físico.

Para la aplicación industrial de esta ecuación de estado [45] se requiere efectuar correcciones a las predicciones de densidad del líquido. La predicción volumétrica propuesta para el caso de una sustancia pura se muestra en la Ecuación 39:

$$V = V^{EOS} - c \quad (39)$$

El término c puede obtenerse por medio de correlaciones como la dada en la Ecuación 40, propuesta por Peneloux et al. [45]:

$$c = 0.40768(0.29441 - Z_{RA}) \frac{RT_C}{P_C} \quad (40)$$

Donde ZRA corresponde al parámetro de Rackett. Del mismo modo, se tienen correlaciones para cortes específicos como lo proponen Jhaveri y Yougreen [45], como las mostradas en las ecuaciones 41, 42 y 43, donde el término b_{PR} corresponde al dado por la Ecuación 25.

$$c_{parafinas} = b_{PR} (1 - 2.258 M_{parafinas}^{-0.1823}) \quad (41)$$

$$c_{naftenos} = b_{PR}(1 - 3.004M_{naftenos}^{-0.2324}) \quad (42)$$

$$c_{aromáticos} = b_{PR}(1 - 2.516M_{aromático}^{-0.2008}) \quad (43)$$

El parámetro de Rackett, por otra parte, corresponde al ilustrado en la Ecuación 44:

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega \quad (44)$$

Este parámetro se encuentra tabulado con valores recomendados en API-TDB, que suelen reemplazar los estipulados por la definición en la Ecuación 44.

Para el caso de mezclas multicomponente, la corrección sobre el volumen molar se efectúa como lo ilustran las ecuaciones 45 y 46:

- Para la fase líquida

$$V_{corregido}^L = V^L - \sum_i (x_i c_i) \quad (45)$$

- Para la fase gaseosa

$$V_{corregido}^{gas} = V^{gas} - \sum_i (y_i c_i) \quad (46)$$

El término k_{ij} merece especial atención debido a su contribución en la Ecuación 35 ó 37. Nikos y colaboradores [45] propusieron la siguiente correlación generalizada:

$$k_{ij} = \delta_2 T_{rj}^2 + \delta_1 T_{rj} + \delta_0 \quad (47)$$

Donde el término i hace referencia a los componentes principales N_2 , CO_2 o CH_4 mientras el término j se refiere al otro componente del binario. Para el cálculo de los términos delta se tendrán sistemas definidos de la siguiente forma:

- Para nitrógeno-hidrocarburos:

$$\delta_0 = 0.1751787 - 0.7043 \log(w_i) - 0.862066 [\log(w_i)]^2 \quad (48)$$

$$\delta_0 = -0.584474 + 1.328 \log(w_i) + 2.035767 [\log(w_i)]^2 \quad (49)$$

$$\delta_0 = 2.257079 + 7.869765 \log(w_i) + 13.50466 [\log(w_i)]^2 + 8.3864 [\log(w_i)]^3 \quad (50)$$

Para este sistema, los autores recomiendan la corrección por presión mostrada en la Ecuación 50:

$$k'_{ij} = k_{ij}(1.04 - 4.2 \times 10^{-5}P) \quad (51)$$

Donde P es la presión del sistema en psi.

- Para sistemas metano-hidrocarburos:

$$\delta_0 = -0.01664 - 0.37283 \log(w_i) + 1.31757 [\log(w_i)]^2 \quad (52)$$

$$\delta_1 = 0.48147 + 3.35342 \log(w_i) - 1.0783 [\log(w_i)]^2 \quad (53)$$

$$\delta_2 = -0.4114 - 3.5072 \log(w_i) - 1.0783 [\log(w_i)]^2 \quad (54)$$

- Para sistemas dióxido de carbono-hidrocarburos:

$$\delta_0 = 0.4025636 + 0.1748927 \log(w_i) \quad (55)$$

$$\delta_1 = -0.94812 - 0.6009864 \log(w_i) \quad (56)$$

$$\delta_2 = 0.741843368 + 0.441775 \log(w_i) \quad (57)$$

5.2 Modelo del reactor

Se considerará que los gradientes de presión y temperatura tienen ocurrencia únicamente en la dirección axial. El único mecanismo operante de transporte es dicha dirección es el flujo

promedio en sí mismo y se considerará que es del tipo flujo pistón. Para el estado estable las ecuaciones de conservación pueden escribirse como:

$$-\frac{d(u_s \times C_i)}{dz} = r_i \times \rho_B \quad (58)$$

$$u_s \times \rho_g \times C_p \times \frac{dT}{dz} = (-\Delta H) \times r_i \times \rho_B - 4 \times \frac{U}{d_t} \times (T - T_r) \quad (59)$$

$$-\frac{dp_t}{dz} = f \times \frac{\rho_g \times u_s^2}{d_p} \quad (60)$$

Con las siguientes condiciones iniciales: a $z=0$, $C_i = C_{i0}$, $T = T_0$, $p_t = p_{t0}$. En la ecuación 3, d_p es el diámetro equivalente de partícula. Los términos u_s , ρ_g y C_p pueden ser considerados constantes.

La Ecuación 58 se obtiene de un balance de masa sobre el componente de referencia, A para este caso, sobre un área transversal elemental de un reactor tubular que contiene una cantidad de catalizador dW .

Haciendo uso de la conversión, el balance material para A sobre un peso elemental de catalizador será:

$$r_i \times dW = F_{i0} \times dX_i \quad (61)$$

Donde F_{i0} es la razón molar del alimento de A, o

$$r_i \times \rho_B \times \Omega \times dz = F_{i0} dX_i \quad (62)$$

De donde se obtiene la Ecuación 30. El término U en la Ecuación 31 corresponde al coeficiente de transferencia de calor definido por:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_i} + \frac{d}{\lambda} \times \frac{A_b}{A_m} + \frac{1}{\alpha_u} \times \frac{A_b}{A_u} \quad (63)$$

Donde se tiene:

α_i : coeficiente de transferencia de calor del lado del lecho (kJ/ m² s °C)

α_u : coeficiente de transferencia de calor del lado medio (kJ / m² s °C)

A_b : Superficie de intercambio de calor, lado del lecho (m²)

λ : Conductividad de calor de la pared (kJ / m s °C)

A_u : Superficie de intercambio de calor del lado medio (m²)

A_m : Media logarítmica de A_b y A_u (m²)

Una vez obtenidos los términos exigidos en cada ecuación, se procederá a resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias utilizando el lenguaje de programación Python.

5.2.1 Balances de materia modelo pseudohomogéneo unidimensional

Se procede a plantear las ecuaciones del modelo en términos de los agrupamientos de componentes mencionado anteriormente:

$$\frac{d(u_s C_{VGO})}{dz} = r_{VGO} \rho_B \quad (64)$$

$$\frac{d(u_s C_{Diesel})}{dz} = r_{Diesel} \rho_B \quad (65)$$

$$\frac{d(u_s C_{Queroseno})}{dz} = r_{Queroseno} \rho_B \quad (66)$$

$$\frac{d(u_s C_{Nafta\ pesado})}{dz} = r_{Nafta\ pesado} \rho_B \quad (67)$$

$$\frac{d(u_s C_{Nafta\ ligero})}{dz} = r_{Nafta\ ligero} \rho_B \quad (68)$$

$$\frac{d(u_s C_{Gas})}{dz} = r_{Gas} \rho_B \quad (69)$$

Donde los valores de r_i corresponden a los calculados según cada modelo propuesto.

5.2.2 Balances de energía para modelo pseudohomogéneo unidimensional

El balance de energía viene dado por:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\sum_{i=1}^q (-r_{ij}) [-\Delta H_{Rxi j}] - Ua(T - T_a)}{\sum_{j=1}^m F_j C_{Pj}} \quad (70)$$

Donde:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^m F_j C_{Pj} = & F_{VGO} C_{P,VGO} + F_{Diesel} C_{P,Diesel} + F_{Queroseno} C_{P,Queroseno} \\ & + F_{Nafta\ pesado} C_{P,Nafta\ pesado} + F_{Nafta\ ligero} C_{P,Nafta\ ligero} \\ & + F_{Gas} C_{P,Gas} \quad (71) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^q (-r_{ij}) [-\Delta H_{R_{xij}}] \\
&= (-r_{VGO,VGO \rightarrow Diesel}) [-\Delta H_{VGO \rightarrow Diesel}] \\
&+ (-r_{VGO,VGO \rightarrow Queroseno}) [-\Delta H_{VGO \rightarrow Queroseno}] \\
&+ (-r_{VGO,VGO \rightarrow Nafta\ pesado}) [-\Delta H_{VGO \rightarrow Nafta\ pesado}] \\
&+ (-r_{VGO,VGO \rightarrow Nafta\ ligero}) [-\Delta H_{VGO \rightarrow Nafta\ ligero}] \\
&+ (-r_{VGO,VGO \rightarrow Gas}) [-\Delta H_{VGO \rightarrow Gas}] + (r_{Diesel,VGO \rightarrow Diesel}) [-\Delta H_{VGO \rightarrow Diesel}] \\
&+ (-r_{Diesel,Diesel \rightarrow Queroseno}) [-\Delta H_{Diesel \rightarrow Queroseno}] \\
&+ (-r_{Diesel,Diesel \rightarrow Nafta\ pesado}) [-\Delta H_{Diesel \rightarrow Nafta\ pesado}] \\
&+ (-r_{Diesel,Diesel \rightarrow Nafta\ ligero}) [-\Delta H_{Diesel \rightarrow Nafta\ ligero}] \\
&+ (-r_{Diesel,Diesel \rightarrow Gas}) [-\Delta H_{Diesel \rightarrow Gas}] \\
&+ (r_{Queroseno,Diesel \rightarrow Queroseno}) [-\Delta H_{Diesel \rightarrow Queroseno}] \\
&+ (r_{Queroseno,VGO \rightarrow Queroseno}) [-\Delta H_{VGO \rightarrow Queroseno}] \\
&+ (-r_{Queroseno,Queroseno \rightarrow Nafta\ pesado}) [-\Delta H_{Queroseno \rightarrow Nafta\ pesado}] \\
&+ (-r_{Queroseno,Queroseno \rightarrow Nafta\ ligero}) [-\Delta H_{Queroseno \rightarrow Nafta\ ligero}] \\
&+ (-r_{Queroseno,Queroseno \rightarrow Gas}) [-\Delta H_{Queroseno \rightarrow Gas}] \\
&+ (r_{Nafta\ pesado,Queroseno \rightarrow Nafta\ pesado}) [-\Delta H_{Queroseno \rightarrow Nafta\ pesado}] \\
&+ (r_{Nafta\ pesado,Diesel \rightarrow Nafta\ pesado}) [-\Delta H_{Diesel \rightarrow Nafta\ pesado}] \\
&+ (r_{Nafta\ pesado,VGO \rightarrow Nafta\ pesado}) [-\Delta H_{VGO \rightarrow Nafta\ pesado}] \\
&+ (-r_{Nafta\ pesado,Nafta\ pesado \rightarrow Nafta\ ligero}) [-\Delta H_{Nafta\ pesado \rightarrow Nafta\ ligero}] \\
&+ (-r_{Nafta\ pesado,Nafta\ pesado \rightarrow Gas}) [-\Delta H_{Nafta\ pesado \rightarrow Gas}] \\
&+ (r_{Nafta\ ligero,Nafta\ pesado \rightarrow Nafta\ ligero}) [-\Delta H_{Nafta\ pesado \rightarrow Nafta\ ligero}] \\
&+ (r_{Nafta\ ligero,Diesel \rightarrow Nafta\ ligero}) [-\Delta H_{Diesel \rightarrow Nafta\ ligero}] \\
&+ (r_{Nafta\ ligero,Queroseno \rightarrow Nafta\ ligero}) [-\Delta H_{Queroseno \rightarrow Nafta\ ligero}] \\
&+ (r_{Nafta\ ligero,VGO \rightarrow Nafta\ ligero}) [-\Delta H_{VGO \rightarrow Nafta\ ligero}] \\
&+ (-r_{Nafta\ ligero,Nafta\ ligero \rightarrow Gas}) [-\Delta H_{Nafta\ ligero \rightarrow Gas}] \\
&+ (r_{Gas,Diesel \rightarrow Gas}) [-\Delta H_{Diesel \rightarrow Gas}] \\
&+ (r_{Gas,Nafta\ pesado \rightarrow Gas}) [-\Delta H_{Nafta\ pesado \rightarrow Gas}] \\
&+ (r_{Gas,Queroseno \rightarrow Gas}) [-\Delta H_{Queroseno \rightarrow Gas}] \\
&+ (r_{Gas,Nafta\ ligero \rightarrow Gas}) [-\Delta H_{Nafta\ ligero \rightarrow Gas}] \\
&+ (r_{Gas,VGO \rightarrow Gas}) [-\Delta H_{VGO \rightarrow Gas}] \quad (72)
\end{aligned}$$

Los valores de ΔH para cada caso corresponden al promedio de las reacciones en las cuales están presentes los respectivos agrupamientos de componentes.

5.3 Modelos cinéticos

5.3.1 Modelo de Qunyong et al. [41]

Este modelo utiliza una red cinética definida por seis agrupamientos con quince constantes de reacción. Este modelo se resolverá utilizando el método de Runge-Kutta.

5.3.1.1 Modelamiento matemático

Dado que cada lump o agrupación es una herramienta que permite establecer un compuesto de carácter imaginario, el primer paso es la propuesta de una red cinética que involucre tales agrupaciones, dando cuenta del comportamiento del sistema a partir de sus propiedades. La red cinética para este modelo corresponde a la mostrada en la Figura 30. Los agrupamientos corresponden a gasóleo de vacío, diesel, queroseno de aviación, nafta pesada, nafta liviana y gas.

Este modelo establece consideraciones importantes tales como:

- Bajo la condición de hidrocrackeo, el gasóleo fue craqueado de forma simultánea en diesel, queroseno de aviación, nafta pesada, nafta ligera y gas.
- El agrupamiento más pesado puede convertirse en el agrupamiento más ligero entre dos agrupamientos.
- Todas las reacciones son irreversibles y de primer orden; reacciones de polimerización e influencia difusa no entran en consideración.
- El reactor es de tipo flujo pistón y la reacción es adiabática sin retromezclado ni generación de coque.

A partir de las consideraciones estipuladas el modelo cinético puede ser escrito como lo muestra la Ecuación 73.

$$R = K \times C \quad (73)$$

Donde R es el vector de cada agrupamiento usando la funcionalidad dada en la Ecuación 74.

$$R = -[(dC_1 \ dC_2 \ dC_3 \ dC_4 \ dC_5 \ dC_6)/dt]^T \quad (74)$$

Donde los subíndices 1, 2, 3, 4, 5 y 6 corresponden a gasóleo de vacío, diesel, queroseno de aviación, nafta pesado, nafta liviano y gas, respectivamente.

El término K corresponde a la matriz de constantes de reacción expresada en la Ecuación 75.

$$K = \begin{bmatrix} k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -k_1 & k_6 + k_7 + k_8 + k_9 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -k_2 & -k_6 & k_{10} + k_{11} + k_{12} & 0 & 0 & 0 \\ -k_3 & -k_7 & -k_{10} & k_{13} + k_{14} & 0 & 0 \\ -k_4 & -k_8 & -k_{11} & -k_{13} & k_{15} & 0 \\ -k_5 & -k_9 & -k_{12} & -k_{14} & -k_{15} & 0 \end{bmatrix} \quad (75)$$

El término C es el vector de concentración de cada agrupación usando la Ecuación 76.

$$C = [C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4 \ C_5 \ C_6]^T \quad (76)$$

Para facilitar los cálculos, se establece que todas las reacciones de craqueo en las cuales participa el mismo agrupamiento tienen el mismo mecanismo de reacción y la misma energía de activación. Por tanto, se tiene que las constantes de reacción pueden expresarse como lo muestra la Ecuación 77.

$$k_i = \begin{cases} k_{i0} \times \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) & i = 1, 2, 3, 4, 5 \\ k_{i0} \times \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) & i = 6, 7, 8, 9 \\ k_{i0} \times \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) & i = 10, 11, 12 \\ k_{i0} \times \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right) & i = 13, 14 \\ k_{i0} \times \exp\left(-\frac{E_5}{RT}\right) & i = 15 \end{cases} \quad (77)$$

5.3.1.2 Modelo del reactor

A partir de la ecuación de continuidad, la ecuación de concentración para cada agrupamiento se expresa como la Ecuación 78.

$$\frac{dC_i}{dt} + u_0 \times \frac{dC_i}{dl} = -R_i \quad (78)$$

Con el objeto de expresar adecuadamente las proporciones de cada agrupamiento a lo largo del reactor, se modifica la Ecuación 78 para obtener rendimientos de cada agrupamiento con respecto a la longitud adimensional del reactor, como lo muestra la Ecuación 79.

$$\frac{dY_i}{d\tau} + \frac{dY_i}{dz} = -\left(\frac{L}{u_0}\right) \times K_i Y \quad (79)$$

Donde z representa la longitud adimensional del reactor, L la altura del reactor y u_0 la velocidad de flujo que en el reactor. Para efectos del presente estudio, se tomará el análisis del modelo estático, es decir, sin incluir el efecto del tiempo o dinámico sobre el mismo. Por tanto, la Ecuación 79 debe expresarse solo en función de rendimiento y longitud adimensional como lo muestra la Ecuación 80.

$$\frac{dY_i}{dz} = -\left(\frac{L}{u_0}\right) \times K_i Y \quad (80)$$

5.3.1.3 Estimación de parámetros cinéticos

Las constantes de reacción fueron estimadas a partir de datos industriales usando el algoritmo de minimización de Nelder-Mead. Los datos obtenidos se listan en la Tabla 13.

Tabla 13 Parámetros cinéticos para el modelo de Qunyong et al. [41]

Constante de reacción	Energía de activación E $\left(\frac{J}{mol}\right)$	Coefficiente K_i (h^{-1})
k_1	92634.6677	3902293.13
k_2		11482360.33
k_3		3660253.72
k_4		4036128.30
k_5		8467.01
k_6	119494.2297	23761078.88
k_7		7602608.51
k_8		1855402.93
k_9		7596912.04
k_{10}	281051.3179	9437540.50
k_{11}		7169917.30
k_{12}		9809629.09
k_{13}	99651.2973	113482.88
k_{14}		937812.36
k_{15}	88319.9707	9153491.06

5.3.1.4 Simulación del modelo estático

Se establecen las siguientes condiciones de operación para el reactor:

- Temperatura promedio de 655.55 K
- Velocidad espacial del líquido de $1.11 h^{-1}$
- Presión de 17.58 MPa

- Relación hidrógeno/gasóleo de 1000 m³/ton

5.3.2 Modelo de Sadighi et al. [40]

Este modelo utiliza seis agrupamientos definidos por sus puntos de ebullición:

- Gasóleo de vacío, superior a 380 °C
- Diesel, entre 260 y 380 °C
- Queroseno, entre 150 y 260 °C
- Nafta pesada, entre 90 y 150 °C
- Nafta ligera, entre 40 y 90 °C
- Gases, inferior a 40 °C

El modelo posee treinta coeficientes cinéticos y establece un orden de reacción dos para el caso del gasóleo de vacío. Los datos se tomaron de una planta industrial durante un período de 150 días.

5.3.2.1 Modelamiento matemático

Las rutas del sistema definido en la red cinética se ilustran en la Figura 31, expresada como el modelo cinético completo.

Para efectuar las simplificaciones respectivas, se establecen las siguientes consideraciones:

- La reacción del gasóleo de vacío se considera de segundo orden
- El alimento al reactor se considera como alimento fresco y gasóleo sin reaccionar recirculado
- El reactor posee cuatro lechos con una cantidad total de 69000 kg de catalizador
- El reactor es de tipo flujo pistón
- Se desprecian los efectos de mezclado y las no idealidades de flujo a lo largo de los lechos

A partir de tales consideraciones se postulan las expresiones cinéticas respectivas con la siguiente notación: F para alimento o gasóleo de vacío, D para diesel, K para queroseno, HN para nafta pesada, LN para nafta ligera y G para gases.

$$k_{Fj} = k_{0Fj} \times \exp\left(\frac{-E_{Fj}}{RT}\right) \quad (81)$$

Donde j representa diesel (D), queroseno (K), nafta pesado (HN), nafta ligera (LN) y gas (G).

$$k_{Dj'} = k_{0Dj'} \times \exp\left(\frac{-E_{Dj'}}{RT}\right) \quad (82)$$

Donde j' representa queroseno (K), nafta pesado (HN), nafta ligera (LN) y gas (G).

$$k_{Kj''} = k_{0Kj''} \times \exp\left(\frac{-E_{Kj''}}{RT}\right) \quad (83)$$

Donde j'' representa nafta pesado (HN), nafta ligera (LN) y gas (G).

$$k_{HNj'''} = k_{0HNj'''} \times \exp\left(\frac{-E_{HNj'''}}{RT}\right) \quad (84)$$

Donde j''' representa nafta ligera (LN) y gas (G).

$$k_{LN} = k_{0LN} \times \exp\left(\frac{-E_{LN}}{RT}\right) \quad (85)$$

En las ecuaciones 81 a 85, T corresponde a la temperatura absoluta del lecho y R a la constante de los gases ideales.

El término para las razones de reacción R se expresa a partir de la red cinética del modelo mismo. Para el caso del gasóleo de vacío, se tendrá:

$$R_F = \left(\sum_{j=D}^G k_{Fj} \right) \times C_F^2 \quad (86)$$

Para el diesel se establece la relación mostrada en la Ecuación 87.

$$R_D = k_{FD} C_F^2 - \sum_{j'=K}^G k_{Dj'} C_D \quad (87)$$

Para el queroseno se establece la relación mostrada en la Ecuación 88.

$$R_K = k_{FK} C_F^2 + k_{DK} C_D - \sum_{j''=HN}^G k_{Kj''} C_K \quad (88)$$

Para la nafta pesada se establece la relación mostrada en la Ecuación 89.

$$R_{HN} = k_{FHN}C_F^2 + k_{DHN}C_D + k_{KHN}C_K - \sum_{j''=LN}^G k_{HNj''}C_{HN} \quad (89)$$

Para la nafta ligera se establece la relación mostrada en la Ecuación 90.

$$R_{LN} = k_{FLN}C_F^2 + k_{DLN}C_D + k_{KLN}C_K + k_{HNLN}C_{HN} - k_{LNG}C_{LN} \quad (90)$$

Para el gas se establece la relación mostrada en la Ecuación 91.

$$R_G = K_{FG}C_F^2 + k_{DG}C_D + k_{KG}C_K + k_{HNG}C_{HN} + k_{LNG}C_{LN} \quad (91)$$

5.3.2.2. Modelo del reactor

El balance de masa queda establecido como la Ecuación 92.

$$\frac{d(\vartheta C_j)}{dw} \pm R_j = 0 \quad (92)$$

Donde w corresponde al peso del catalizador y el indicativo \pm se refiere a menos para el caso de reactivos y a más para productos. Otras ecuaciones del modelo son las expresadas en 93 a 97.

$$\frac{d(\rho\vartheta)}{dw} = 0 \quad (93)$$

$$F_m = \sum_{j=F}^G C_j\vartheta \quad (94)$$

$$X_j = \frac{C_j\vartheta}{F} \quad (95)$$

$$\rho = \sum_{j=F}^G X_j\rho_j \quad (96)$$

$$Y_j = \frac{C_j\vartheta(1 - R_{sj})}{F_j} \quad (97)$$

Las ecuaciones 81 a 97 se codificaron para su resolución usando Aspen Custom Modeler usando el algoritmo de Nelder-Mead para la minimización en la estimación de los parámetros cinéticos basados en los datos industriales tomados por los autores. Las condiciones de operación para el modelo son:

- Temperatura de 397.28 °C.
- Presión de 15 MPa.

Los parámetros cinéticos se detallan en la Tabla 14.

Tabla 14 Parámetros cinéticos hallados para el modelo de Sadighi et al.[40]

Factor de frecuencia (h^{-1})		Energía de activación ($\frac{kcal}{mol}$)	
k_{OFD}	4.84	E_{FD}	12.06
k_{OFK}	14.21	E_{FK}	13.65
k_{OFHN}	0.002	E_{FHN}	25.37
k_{OFLN}	14.9550	E_{FLN}	16.29
k_{OFG}	1.0552	E_{FG}	57.13
k_{ODK}	1.274	E_{DK}	23.58
k_{ODHN}	0.003	E_{DHN}	24.19
k_{ODLN}	0.739	E_{DLN}	30.93
k_{ODG}	9503.7	E_{DG}	33.96
k_{OKHN}	0.223	E_{KHN}	7.44
k_{OKLN}	0.879	E_{KLN}	49.72
k_{OKG}	6010.61	E_{KG}	17.07
k_{OHNLN}	0.227	E_{HNLN}	93.96
k_{OHNG}	0.304	E_{HNG}	8.71
k_{OLNG}	0.044	E_{LNG}	8.28

5.4 Aplicación simulación en Python como lenguaje de programación interpretado

Python, como lenguaje de programación interpretado, posee extensiones o paquetes destinados a funcionalidades específicas tanto para la computación científica como para áreas diferentes. Para el propósito del modelamiento formulado en este estudio se requieren los siguientes módulos: numpy, scipy, matplotlib y xlswriter.

La extensión numpy permitirá el manejo de vectores y matrices, incorporando del mismo modo funciones matemáticas para dicho tipo de datos. Se ha constituido como el paquete fundamental para computación científica al usar Python. DE sus características principales se

infiere su manejo avanzado de objetos tipo arreglo C/C++ o Fortran y amplías capacidades de álgebra lineal, transformadas de Fourier y números aleatorios.

El paquete `scipy` permitirá, entre muchas otras opciones, integración, interpolación, optimización, álgebra lineal y estadística. De forma específica se utiliza el submódulo `integrate` con su componente `odeint` para la resolución de ecuaciones diferenciales. Este componente resuelve ecuaciones diferenciales ordinarias usando el paquete `LSODA` de la librería `odepack` de `FORTRAN`. La mínima información que requiere esta función es la ecuación diferencial o conjunto de ecuaciones diferenciales a resolver, los valores iniciales para dichas ecuaciones y el vector de dominio en el cual se resolverá el conjunto de ecuaciones o modelo.

El paquete `matplotlib` es una librería gráfica que produce figuras de calidad de publicación en un número elevado de formatos y ambientes interactivos. Permitirá tener mayor control sobre todos los elementos de visualización de datos tanto en dos como en tres dimensiones. Cuenta con amplio soporte para integrar diferentes elementos visuales con enfoque científico.

La extensión `xlsxwriter` es un módulo simplificado cuyo propósito es la creación y manipulación de archivos de formato Excel a partir de código embebido en Python. Éste permitirá llevar datos o conjuntos de datos (vectores, matrices, marcos de datos, etc.) a hojas de cálculos incluyendo o no gráficos o análisis sobre los mismos.

El módulo `pandas` es una herramienta más sofisticada para el manejo de datos, con alto rendimiento e incluyendo análisis complejo de los mismos. Se integra con `numpy` y `matplotlib`, aunque posee sus propias funciones.

Con base en dichas capacidades, se procede a explicar brevemente los códigos usados para la solución de los modelos.

5.4.1. Código para la regresión de datos de capacidad calorífica

Para la determinación de las ecuaciones correspondientes a las capacidades caloríficas para cada agrupamiento se simuló dichas propiedades en el paquete `Aspen Plus` en un rango de temperaturas entre 260 y 470 °C, mientras que las presiones variaron entre 10 y 40 MPa. Puesto que se tienen datos de capacidad calorífica a una presión y temperatura dadas, se requiere

efectuar regresión lineal de las capacidades caloríficas en función de la temperatura para luego determinar la dependencia de los coeficientes hallados según la presión.

La estructura del código es la siguiente:

- Lectura del archivo de formato Excel, usando el módulo pandas. Esto permite leer las capacidades caloríficas asociadas a todas las temperaturas y todas las presiones.
- Regresión lineal inicial de capacidad calorífica con presión.
- Regresión lineal de los coeficientes de la regresión lineal anterior con respecto a la temperatura.
- Creación de un archivo en Excel usando xlswriter que muestra el valor de capacidad calorífica obtenido en Aspen Plus, el valor obtenido por medio de la regresión encontrada y el error vinculado.
- Escritura en línea de comandos de la expresión de capacidad calorífica en función de temperatura y presión.

El código para la obtención de las ecuaciones de capacidad calorífica se encuentra en el Anexo A con el nombre de heatCapacities.py. Tales funciones encontradas se unifican al cuerpo de los modelos como una funcionalidad paralela en el código Cp.py, mostrado en el Anexo B.

5.4.2. Código para la solución de los modelos

Para resolver los modelos estipulados en la literatura se siguieron las siguientes etapas:

- Definición de una función genérica externa, denominada bajo el nombre de primer autor del modelo: Qunyong o Sadighi.
- Definición de una función interna del modelo, cuyos parámetros corresponden a rendimientos o concentraciones, además de la temperatura.
- Cálculo de los TBP para cada agrupamiento.
- Cálculo de las entalpías de reacción basadas en los TBP.
- Definición de los parámetros cinéticos del modelo.
- Definición de la presión de operación.
- Definición de las ecuaciones de Arrhenius para la red cinética, en función de la temperatura.

- Definición de las funciones de capacidad calorífica a partir del código anterior, en función de la temperatura y la presión.
- Definición de las características dimensionales y de flujo del reactor.
- Establecimiento de las ecuaciones de razón de reacción en función de las constantes cinéticas.
- Cálculo de los rendimientos cuando el modelo resuelve para concentraciones en lugar de rendimiento directamente.
- Definición de las ecuaciones diferenciales para el balance de materia y para el balance de energía.
- Solución del modelo usando condiciones iniciales tales como: presión de entrada del gasóleo de vacío, conversión de peso de catalizador a longitud adimensional de reactor.
- Almacenamiento de los datos de la solución, dada como una matriz, en vectores particularizados para cada agrupamiento y para la temperatura.
- Cálculo de los flujos molares, flujos másicos y conversión a partir de las concentraciones dadas en la solución o directamente a partir de los rendimientos cuando el modelo lo estipula.
- Gráficas basadas en la altura o longitud adimensional del reactor para perfiles de rendimiento, perfiles de flujo molar, perfiles de flujo másico, perfil de temperatura y perfil de conversión para el gasóleo de vacío.
- Creación de un archivo en formato de Excel con hojas establecidas para las siguientes tipologías de datos:
 - Condiciones de operación
 - Rendimientos para los agrupamientos en función de la longitud o altura adimensional.
 - Flujos molares para los agrupamientos en función de la longitud o altura adimensional.
 - Flujos molares para los agrupamientos en función de la longitud o altura adimensional.
 - Rendimientos para los agrupamientos en función de la longitud o altura adimensional.

- Temperatura del lecho en función de la longitud o altura adimensional.
- Conversión del gasóleo de vacío en función de la longitud o altura adimensional.

Este algoritmo se siguió para el modelo de Qunyong et al. [41], Sadighi et al. [40] y el modelo específico para el gasóleo de vacío colombiano. Para la solución del modelo con los datos cinéticos de Qunyong et al. [41] se tiene el código denominado Qunyong.py en el Anexo C, mientras que para los datos cinéticos de Sadighi et al. [40] se tiene el código Sadighi, py en el Anexo D. Los resultados finales, el análisis de variabilidad de temperatura o presión y demás resultados necesarios en el desarrollo del presente trabajo se derivan de modificaciones en tales códigos.

5.5 Modelamiento y simulación de un hidrocraqueador de gasóleo de vacío colombiano

El modelo a utilizar para el gasóleo colombiano puede encontrarse en la literatura [46] y sigue el modelamiento efectuado por Sadighi et al. [40] en cuanto al reactor y los agrupamientos específicos.

Para el gasóleo de vacío colombiano se tienen las propiedades mostradas en la Tabla 15. Se puede observar que corresponde a gasóleo de vacío con densidad API de 24.

Tabla 15 Propiedades del gasóleo de vacío

Densidad a 15 °C	908 kg/m ³
Azufre	1.73 %p/p
Nitrógeno total	0.09 %p/p
Aromáticos	27.3 %p/p
No aromáticos	72.6 %p/p

La curva de destilación para este gasóleo se muestra en la Tabla 16.

Tabla 16 Curva de destilación para el gasóleo de vacío, bajo ASTM D1160

IBP	332 °C
10%	402 °C
30%	427 °C
50%	447 °C

70%	464 °C
90%	490 °C
FBP	515 °C

Las constantes cinéticas obtenidas para el modelo neuro-difuso son las mostradas en la Tabla 17.

Tabla 17 Parámetros cinéticos para el modelado del gasóleo de vacío colombiano

Factor de frecuencia $\left(\frac{m^3}{m^3 \text{ cat h}}\right)$	Energía de activación $\left(\frac{kcal}{mol}\right)$		
k_{OFD}	9.42×10^5	E_{FD}	27.20
k_{OFK}	2.43×10^{10}	E_{FK}	77.54
k_{OFHN}	1.45×10^{11}	E_{FHN}	85.37
k_{OFLN}	1.39×10^5	E_{FLN}	26.46
k_{OFG}	2.3×10^6	E_{FG}	86.15
k_{ODK}	2.63×10^8	E_{DK}	34.47
k_{ODHN}	2.17×10^6	E_{DHN}	30.86
k_{ODLN}	1.67×10^{-3}	E_{DLN}	37.43
k_{ODG}	0	E_{DG}	20.86
k_{OKHN}	6.65×10^4	E_{KHN}	24.74
k_{OKLN}	3.4×10^3	E_{KLN}	22.19
k_{OKG}	0	E_{KG}	18.71
k_{OHNLN}	9.64×10^9	E_{HNLN}	41.29
k_{OHNG}	0	E_{HNG}	26.95
k_{OLNG}	1.82×10	E_{LNG}	9.68

Los parámetros anteriores son los usados en el modelo propuesto por Sadighi et al. [40], el cual fue detallado con anterioridad. Las condiciones de operación, sin embargo, fueron diferentes y establecidas como:

- Temperaturas de 380, 400, 410, 420 y 440 °C.
- Presión de 156 bar.
- Relación hidrógeno/gasóleo de 1780 Nm³/Sm³.

La Tabla 18 permite inferir detalles interesantes acerca del hidrocraqueo para este tipo de gasóleo de vacío:

- Los valores bajos de k_{FK} , k_{FHN} , k_{FG} y el valor más alto de k_{FD} confirmaron que la selectividad del catalizador al rendimiento a diesel desde el alimento es más alta que otros productos.
- La nafta ligera tiene la razón de reacción más alta, lo cual quiere decir que para las condiciones de operación establecidas las moléculas más livianas tienen mayor afinidad por el craqueo que otras.

6. Resultados y análisis

6.1 Evaluación de las propiedades termodinámicas

Debido a que fue necesario el cálculo de las capacidades caloríficas para el balance de energía, se estableció como estrategia ajustar datos apropiados según las propiedades de los cortes de petróleo analizados en este estudio. A partir de los datos tomados de Aspen Properties para las capacidades caloríficas de los pseudocomponentes a temperaturas entre 260 °C y 470 °C y presiones entre 100 bar y 400 bar, se procedió a utilizar Python para regresión lineal. El propósito de este análisis fue hallar una expresión para las capacidades caloríficas en términos de presión y temperatura. A continuación, se muestran los resultados arrojados por Aspen Properties, graficados con Python.

Para el pseudocomponente VGO se tienen datos distribuidos como en la Figura 33.

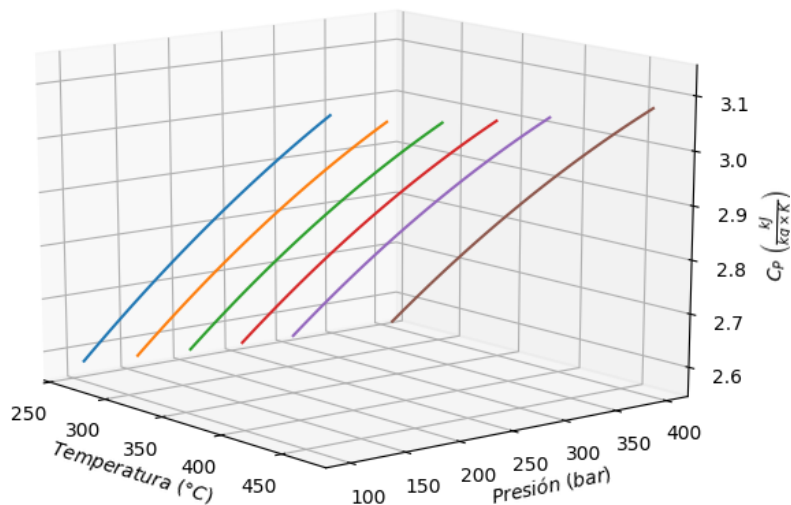


Figura 33 Capacidad calorífica del VGO

Para el pseudocomponente DIESEL se tienen datos distribuidos como en la Figura 34.

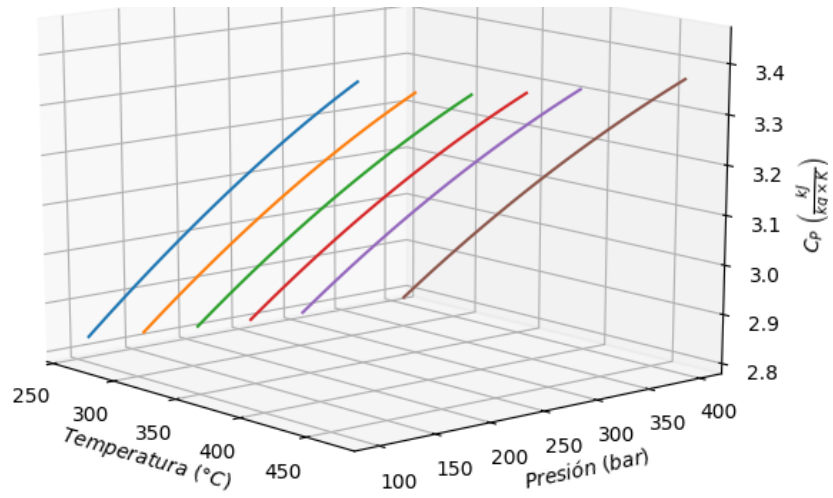


Figura 34 Capacidad calorífica del DIESEL

Para el pseudocomponente KEROSENE se tienen datos distribuidos como en la Figura 35.

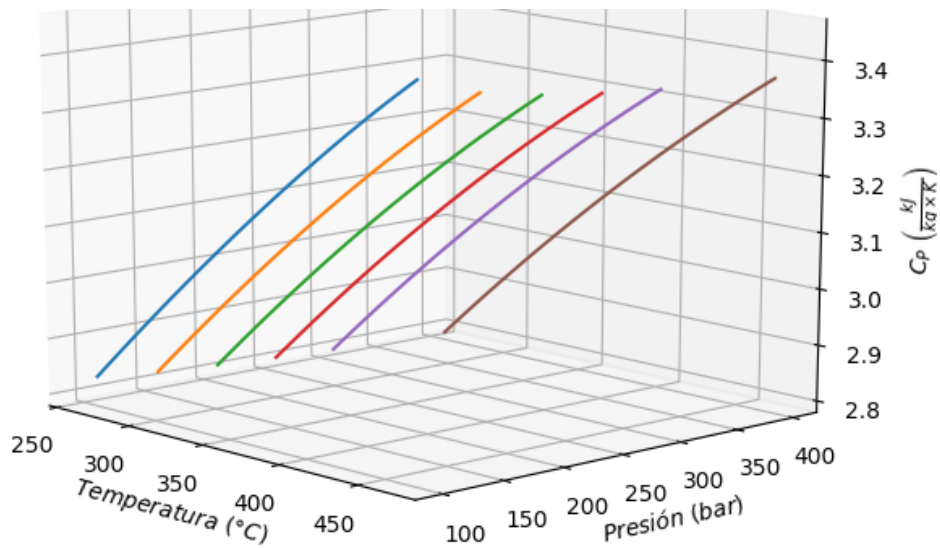


Figura 35 Capacidad calorífica del KEROSENE

Para el pseudocomponente GAS se tienen datos distribuidos como en la Figura 36.

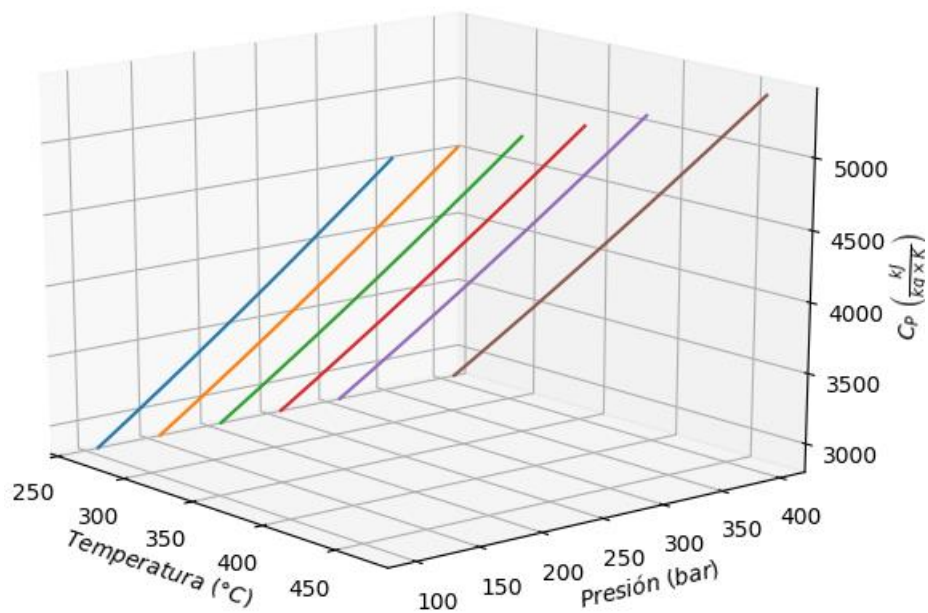


Figura 36 Capacidad calorífica del GAS

Para el pseudocomponente LNAPHTA se tienen datos distribuidos como en la Figura 37.

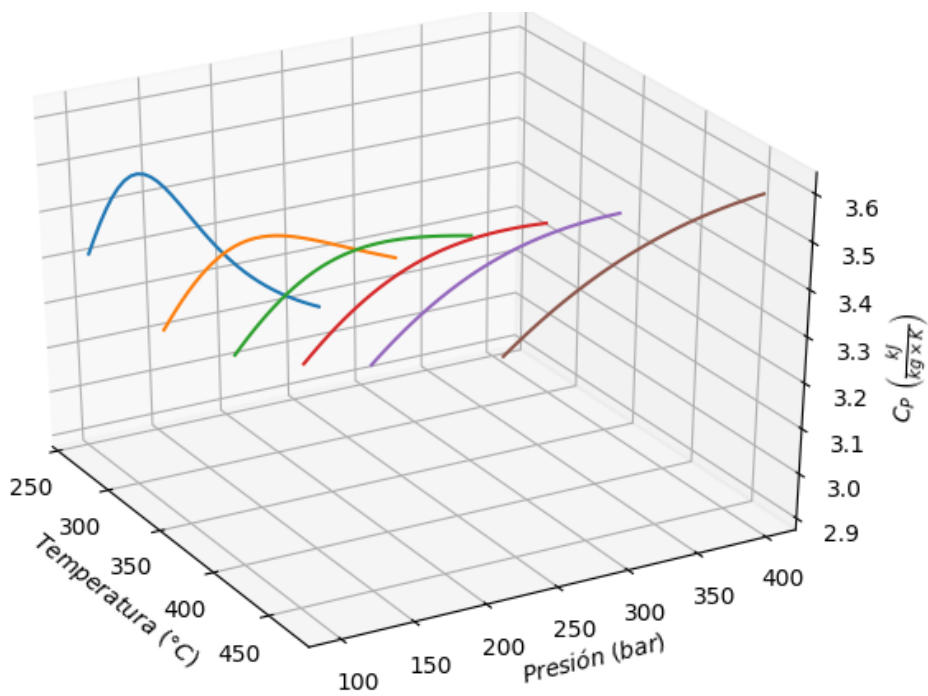


Figura 37 Capacidad calorífica de nafta ligero

Para el pseudocomponente HNAPHTA se tienen datos distribuidos como en la Figura 38, para el primer tramo que comprende con temperaturas menores a 304.5 °C.

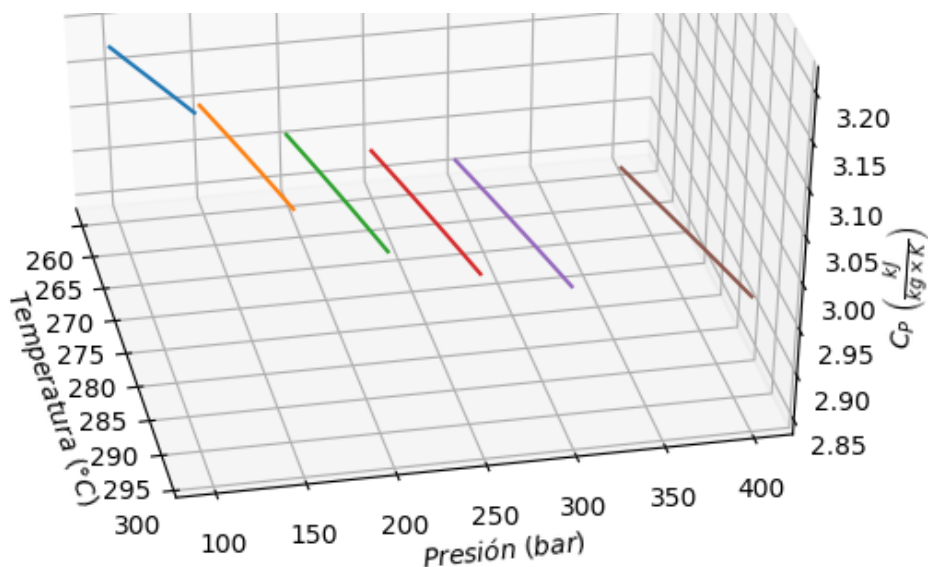


Figura 38 Capacidad calorífica de la nafta pesada a temperaturas menores de 304.5460 °C.

Para el pseudocomponente HNAPHTA se tienen datos distribuidos como en la Figura 39, para el primer tramo que comprende con temperaturas mayores o igual a 304.5 °C.

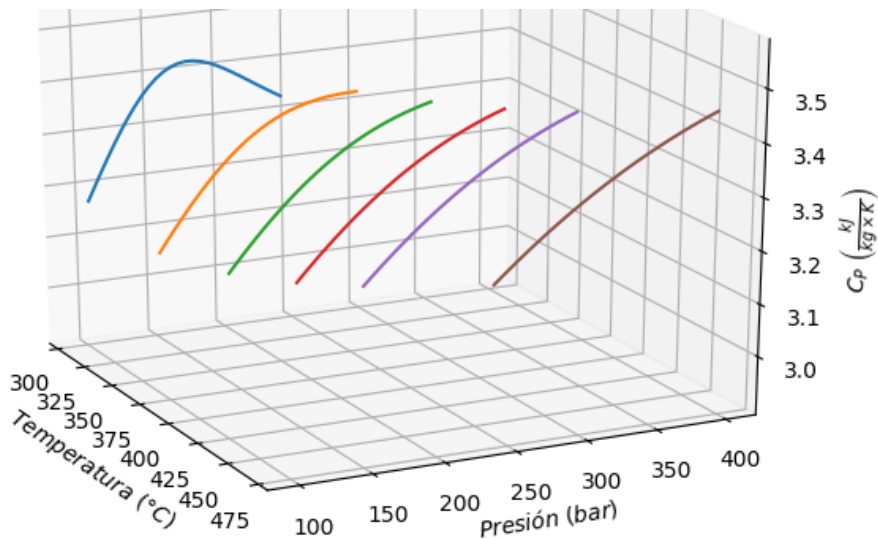


Figura 39 Capacidad calorífica de la nafta pesada a temperaturas mayores o igual a 304.5 °C

Para diesel y queroseno se observa la particularidad de tener ajustes muy similares, con diferencias en cifras decimales muy pequeñas:

$$C_{p,VGO} = (-6.0621641 \times 10^{-7} \times P + 0.00268644) \times T \\ + (7.6409519 \times 10^{-5} \times P + 1.9050981) \quad (98)$$

$$C_{p,DIESEL} = (-7.38794472 \times 10^{-7} \times P + 0.00299738) \times T \\ + (6.62132849 \times 10^{-5} \times P + 2.07674612) \quad (99)$$

$$C_{p,KEROSENE} = (-7.38794472 \times 10^{-7} \times P + 0.00299738) \times T \\ + (6.62132849 \times 10^{-5} \times P + 2.07674612) \quad (100)$$

$$C_{p,GAS} = (-5.30886644 \times 10^{-8} \times P + 12.23618711) \times T \\ + (-4.9773898 \times 10^{-5} \times P + 348.10352701) \quad (101)$$

$$C_{p,HNAPHTA} = (8.49409673 \times 10^{-6} \times P + 0.00050505) \times T \\ + (-0.00391443 \times P + 3.38789772) \quad (102)$$

Para el pseudocomponente HNAPHTA, se tienen dos funciones según la temperatura. Para temperaturas menores a 304.5 °C:

$$C_{p,HNAPHTA} = (-4.42074972 \times 10^{-6} \times P + 0.00486738) \times T \\ + (0.0005515 \times P + 1.79191867) \quad (103)$$

Para temperaturas mayores o iguales a 304.5 °C:

$$C_{p,HNAPHTA} = (2.77418185 \times 10^{-6} \times P + 0.00243535) \times T \\ + (-0.00194691 \times P + 2.56314568) \quad (104)$$

Las expresiones anteriores se usarán para calcular los calores de reacción. Debido a la complejidad de la red cinética, se establecen la metodología más simplificada disponible en la literatura[48] en la cual se determina que los calores de reacción para cada agrupamiento se toman como un calor promedio de reacción para las reacciones en las cuales participan los compuestos, dependiendo de su TBP.

- Para TBP entre 0 °C y 100 °C:

$$\Delta H_r = 0 \frac{kJ}{kg} \quad (105)$$

- Para TBP entre 100 °C y 150 °C:

$$\Delta H_r = 200 - 2 \times TBP_i \quad (106)$$

- Para TBP entre 150 °C y 575 °C:

$$\Delta H_r = -50.752389 - 0.3685244 \times TBP_i \quad (107)$$

Condiciones del reactor

Para proceder a evaluar el modelo propuesto bajo Python, se establecen las siguientes condiciones:

- Reactor adiabático
- Flujo inicial de gasóleo de vacío igual a 1000 kg/h. Solo ingresa VGO al reactor.
- Carga del catalizador de 69000 kilogramos [40]
- Diámetro del reactor de 4.9 metros [6].
- Longitud de reactor en la zona empacada de 4.8744 metros, basado en las propiedades del lecho y su diámetro.
- Temperatura de entrada del VGO de 449.85 °C [11].
- Presión de operación de 13 MPa.

6.2 Validación de los modelos cinéticos

Para efectos prácticos, la comparativa se efectuará a partir de los resultados gráficos mostrados por los autores pues no registran tablas de resultados como tal. El modelo de Sadighi et al. [40] se validó con los resultados obtenidos en Python, como lo muestra la Tabla 18. Se determina que el modelo de los autores y el generado en Python posee buena concordancia con los errores promedio reportados y los cuales corresponden a valores menores a 3% en todos los casos.

Tabla 18 Validación del modelo de Qunyong et al. [41]

z		0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	Error promedio
Y_VGO	Python	1	0,8021	0,5425	0,5123	0,4096	0,3274	1,6108%
	Autores	1	0,8	0,569	0,52	0,42	0,33	
	Error	0,0000%	0,2625%	4,6573%	1,4808%	2,4762%	0,7879%	
Y_DIESEL	Python	0	0,03339	0,06023	0,08204	0,09912	0,1127	1,9986%
	Autores	0	0,032	0,061	0,0812	0,101	0,1089	
	Error	0,0000%	4,3438%	1,2623%	1,0345%	1,8614%	3,4894%	
Y_KEROSENE	Python	0	0,09842	0,1779	0,2428	0,294	0,335	2,8363%
	Autores	0	0,099	0,1703	0,234	0,284	0,32	
	Error	0,0000%	0,5859%	4,4627%	3,7607%	3,5211%	4,6875%	
Y_HEAVYNAPHTA	Python	0	0,03133	0,05654	0,07703	0,09312	0,10592	1,3915%
	Autores	0	0,031	0,05534	0,0768	0,0921	0,11	
	Error	0,0000%	1,0645%	2,1684%	0,2995%	1,1075%	3,7091%	
Y_LIGHTNAPHTA	Python	0	0,03169	0,05223	0,06463	0,07077	0,07265	2,0296%
	Autores	0	0,0309	0,0512	0,0632	0,0694	0,07028	
	Error	0,0000%	2,5566%	2,0117%	2,2627%	1,9741%	3,3722%	
Y_GAS	Python	0	0,03027	0,0106	0,02126	0,03341	0,04628	2,2032%
	Autores	0	0,0298	0,0101	0,02089	0,03211	0,04588	
	Error	0,0000%	1,5772%	4,9505%	1,7712%	4,0486%	0,8718%	

Para la validación del modelo de Qunyong et al. [41] se efectuó el mismo análisis obteniendo los resultados reportados en la Tabla 19. Se encontró que el los errores asociados al modelo desarrollado y simulado en Python no es superior a 2%.

Tabla 19 Validación del modelo de Sadighi et al. [40]

z		0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	Error promedio
Y_VGO	Python	1	0,619	0,4482	0,3516	0,289	0,2454	1,7299%
	Autores	1	0,603	0,4312	0,3495	0,2903	0,2523	
	Error	0,0000%	2,6534%	3,9425%	0,6009%	0,4478%	2,7348%	
Y_DIESEL	Python	0	0,05268	0,02887	0,01683	0,0109	0,007639	1,0389%
	Autores	0	0,05187	0,02901	0,01704	0,0107	0,007723	
	Error	0,0000%	1,5616%	0,4826%	1,2324%	1,8692%	1,0877%	
Y_KEROSENE	Python	0	0,02209	0,01189	0,007013	0,004588	0,003236	0,8800%
	Autores	0	0,02198	0,01194	0,006986	0,004672	0,003308	
	Error	0,0000%	0,5005%	0,4188%	0,3865%	1,7979%	2,1765%	
Y_HEAVYNAPHTA	Python	0	0,04668	0,02579	0,01491	0,009596	0,006694	0,6459%
	Autores	0	0,04702	0,02603	0,01512	0,009607	0,006743	
	Error	0,0000%	0,7231%	0,9220%	1,3889%	0,1145%	0,7267%	
Y_LIGHTNAPHTA	Python	0	0,01248	0,009494	0,006174	0,004011	0,00272	0,9646%
	Autores	0	0,01232	0,009394	0,006096	0,003988	0,002678	
	Error	0,0000%	1,2987%	1,0645%	1,2795%	0,5767%	1,5683%	
Y_GAS	Python	0	0,05835	0,1149	0,1479	0,1684	0,1821	0,5248%
	Autores	0	0,05783	0,1147	0,1466	0,1691	0,1807	
	Error	0,0000%	0,8992%	0,1744%	0,8868%	0,4140%	0,7748%	

6.3 Efecto de las condiciones de operación

Para establecer el alcance de los modelos a partir de las simplificaciones efectuadas para cada uno, se debe proceder a evaluar la variabilidad de los resultados a partir de diferentes escenarios de operación. Tanto presión como temperatura se evaluaron para tal propósito.

6.3.1 Modelo de Qunyong et al. [41]

Los resultados al variar presión y temperatura para el modelo de Qunyong et al. [41] se muestran en la Figura 40.

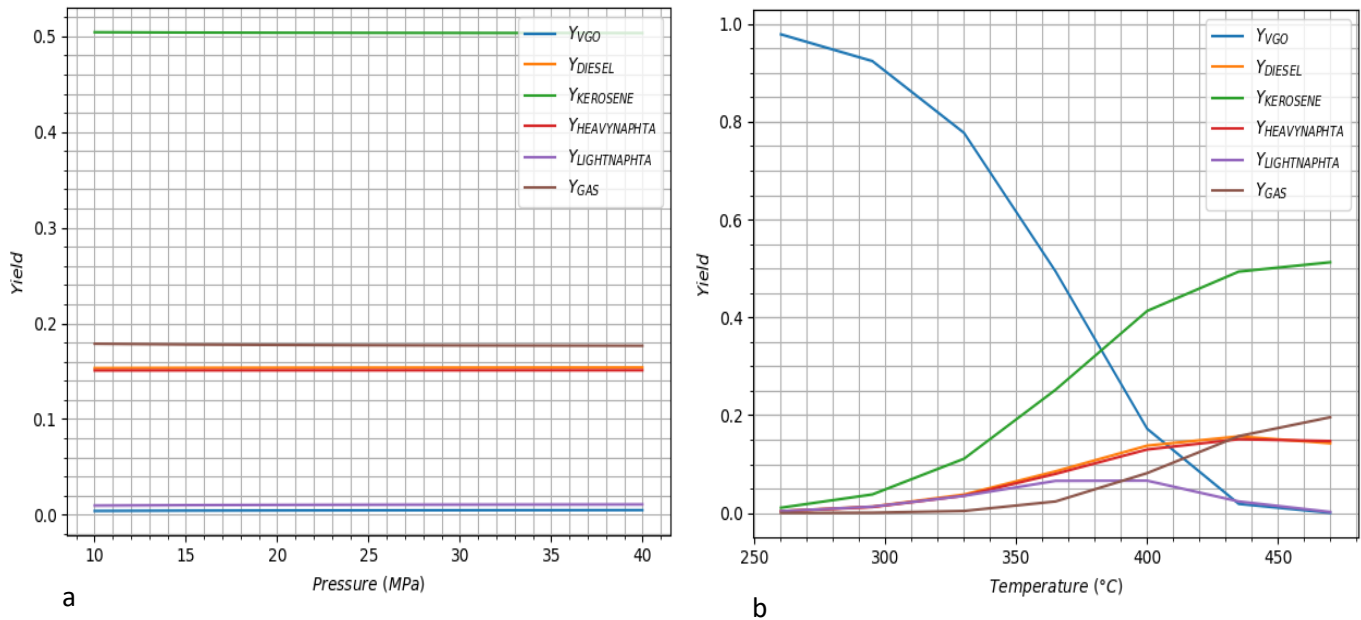


Figura 40 Variabilidad del modelo de Qunyong et al. [41] respecto a presión (a) y respecto a temperatura (b)

En el caso de la variación de presión a temperatura constante ($T = 449.85 \text{ }^\circ\text{C}$), no se tienen variaciones en los perfiles de rendimiento para un intervalo de presiones entre 10 y 40 MPa. Por el contrario, la variación en temperatura a presión constante ($P = 13 \text{ MPa}$) afecta de forma directa los perfiles de rendimiento para todos los casos. Al analizar la Figura 44.b se observan las siguientes circunstancias al aumentar la temperatura para un intervalo de 260 a 470 $^\circ\text{C}$:

- Aumento de la conversión o consumo del gasóleo de vacío.
- Aumento del rendimiento del diesel, nafta pesada, gas.
- Aumento del rendimiento de la nafta ligera hasta un valor cercano a 400 $^\circ\text{C}$ y disminución de este a temperaturas superiores a dicho valor.

Como es mencionado por la literatura [43], la temperatura se constituye como la variable más importante para el modelado de reactores de hidrocrackeo.

6.3.2 Modelo de Sadighi

Los resultados al variar presión y temperatura para el modelo de Sadighi et al. [40] se muestran en la Figura 41.

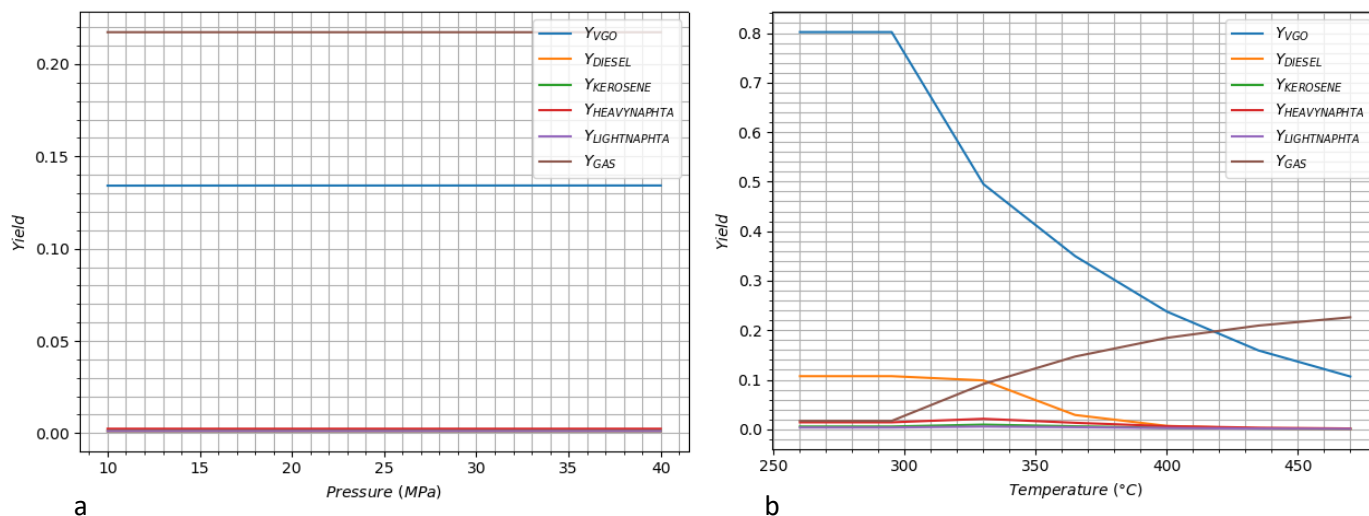


Figura 41 Variabilidad del modelo de Sadighi et al. [40] respecto a presión (a) y respecto a temperatura (b)

En el caso de la variación de presión a temperatura constante ($T = 449.85 \text{ }^\circ\text{C}$), no se tienen variaciones en los perfiles de rendimiento para un intervalo de presiones entre 10 y 40 MPa. Por el contrario, la variación en temperatura a presión constante ($P = 13 \text{ MPa}$) afecta de forma directa los perfiles de rendimiento para todos los casos. Al analizar la Figura 45.b se observan las siguientes circunstancias al aumentar la temperatura para un intervalo de 260 a 470 °C:

- Aumento de la conversión o consumo del gasóleo de vacío.
- Aumento del rendimiento del diesel hasta una temperatura de 330 °C, para disminuir dramáticamente al aumentar la temperatura hasta llegar a un valor de cero.
- Variaciones muy bajas en el rendimiento de queroseno, nafta pesado, nafta ligero y gas.

6.4 Perfiles con respecto a la longitud adimensional del reactor

Basados en los modelos y los resultados de las simulaciones respectivas, se establecen los perfiles de propiedades mostradas a continuación.

Perfiles de rendimiento

Los perfiles de rendimiento generados a partir de la solución de ambos modelos propuestos se ilustran en la Figura 42. El modelo de Qunyong et al. [41] corresponde a la figura superior mientras el de Sadighi et al. [40] al inferior.

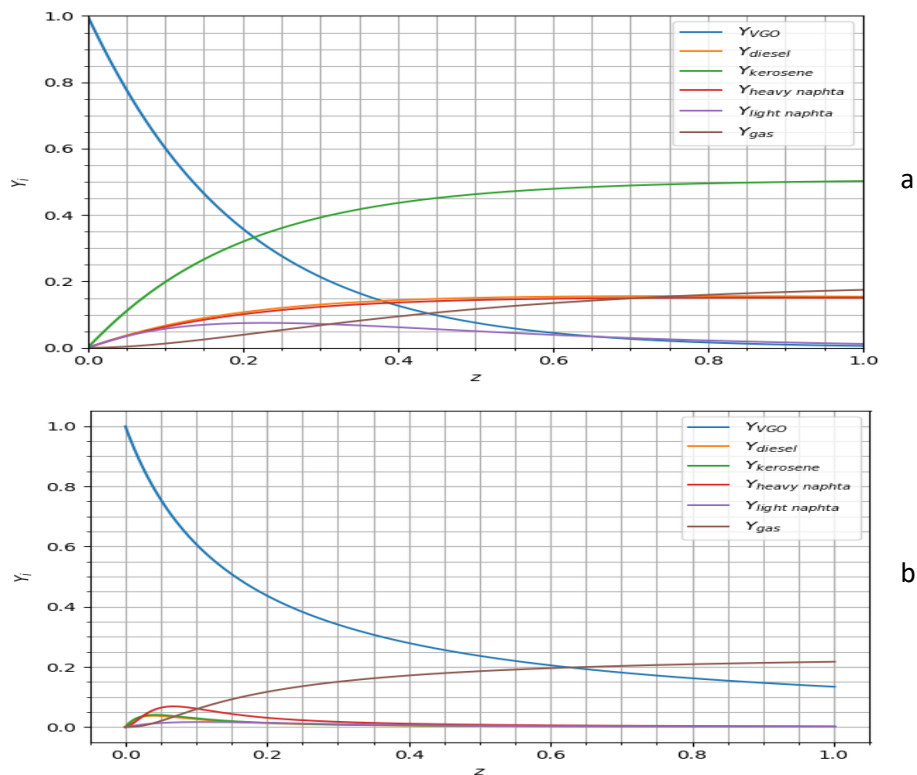


Figura 42 Perfiles de rendimiento fraccional para los modelos de Qunyong et al. [41] (a) y Sadighi et al. [40] (b)

La considerable generación de queroseno puede atribuirse a que la constante cinética más alta del sistema es la correspondiente a la conversión de diesel a queroseno, así como la segunda más alta corresponde a la conversión de VGO a queroseno. Por otra parte, en el segundo modelo, el queroseno solo alcanza una pequeña aparición antes del 10% del lecho catalítico

del reactor, decreciendo rápidamente hasta la salida del reactor. Esto es debido a la incidencia de los pequeños valores de las constantes cinéticas asociadas en comparación con las demás.

La producción de nafta liviana en el primer modelo crece en el primer 20 % del reactor, decreciendo hasta llegar a un valor muy bajo a la salida. Esto se explica por el hecho de que la segunda constante cinética más baja del sistema corresponde a la generación de nafta liviana a partir de nafta pesada. Las constantes asociadas a la generación de nafta liviana son considerablemente más bajas que la constante de reacción para la conversión de nafta liviana a gas, explicando así la presencia de gas a la salida del reactor. Por otra parte, para el segundo modelo, la nafta liviana muestra rendimientos cercanos al 5% en $z < 0.05$, para luego disminuir hasta la salida del reactor.

Por otro lado, la generación de gas en el primer modelo es pequeña ($< 10\%$) pero aumenta a lo largo del reactor. La constante cinética más baja del sistema corresponde a la conversión del gasóleo de vacío a gas, mientras que las restantes correspondientes a la producción de gas son modestas en comparación con las de la reacción de diesel a queroseno y gasóleo de vacío a queroseno. A la salida del reactor se alcanza un máximo de rendimiento de este agrupamiento con un valor cercano a 15%. Por otra parte, para el segundo modelo, se observa una alta producción de gas debido a que las constantes cinéticas poseen magnitudes más altas generando así un rendimiento cercano al 22% a la salida del reactor.

Para el caso de la producción de diesel en el primer modelo, se tiene que solo se cuenta con una reacción para su generación y cuatro para su consumo. Puede observarse que el rendimiento de este compuesto aumenta a lo largo del reactor hasta alcanzar un valor máximo de 15.6% a la salida del reactor. Para el segundo modelo, las constantes cinéticas asociadas a la generación de este agrupamiento son bajas, lo cual puede explicar que el máximo rendimiento observado sea del 5% a $z = 0.025$, para luego descender rápidamente hasta alcanzar un rendimiento de 0.11% a la salida del reactor.

Por último, en la producción de nafta pesada en el primer modelo se observa un leve aumento del rendimiento a lo largo del reactor hasta llegar a un máximo del 15% a la salida. Por otra

parte, para el segundo modelo, este agrupamiento presenta un rendimiento máximo cercano a 10% correspondiente a una longitud de $z=0.025$.

Con base en estos resultados, se infiere que para la caracterización apropiada del rendimiento de un mayor número de agrupamientos es conveniente utilizar el modelo de Qunyong et al. [41] en lugar del modelo de Sadighi et al. [40]. El primer modelo optimiza la producción de queroseno mientras el segundo lo hace para la producción de gas, respectivamente.

Perfiles de flujos molares y másicos.

Los perfiles de flujos molares generados a partir de la solución de los modelos propuestos se ilustran en la Figura 43. El flujo de entrada del gasóleo de vacío fue de 3.16 kgmol/min .

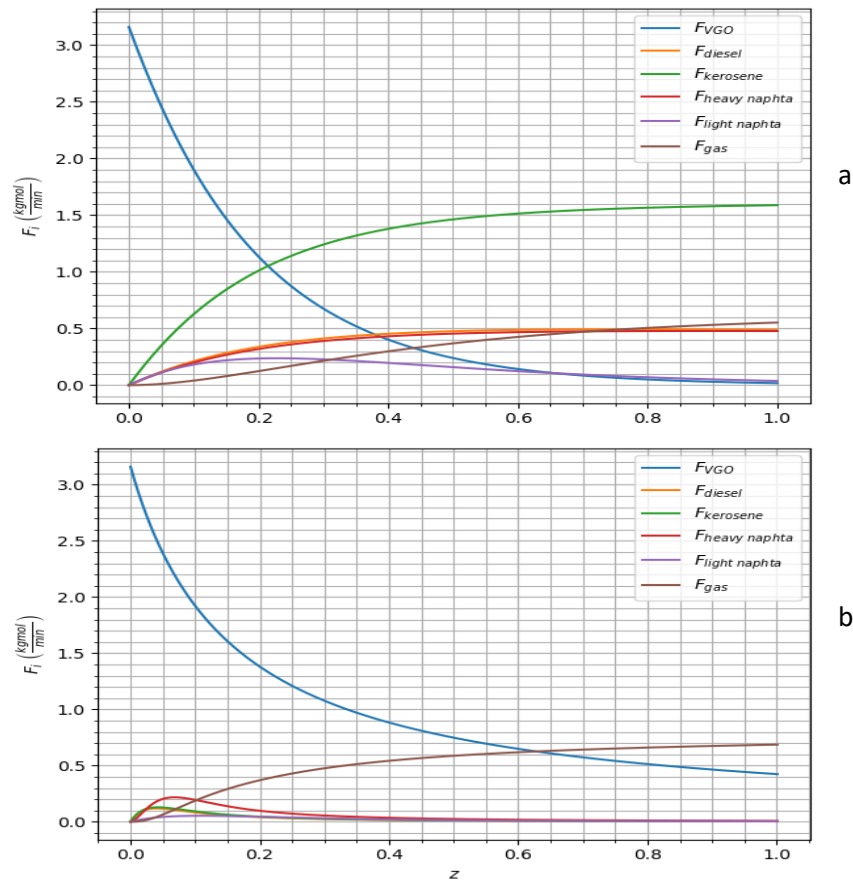


Figura 43 Perfiles de flujos molares para los modelos de Qunyong et al (a) y Sadighi et al. [40] (b)

El análisis para los perfiles de flujos molares es similar al realizado en términos de rendimiento debido a la definición de este parámetro. En general en la Figura 44 se observa, la considerable

formación de queroseno en el modelo de Qunyong et al [41] (1.5 kgmol/min) en comparación con en el segundo modelo, donde el queroseno solo se observa en el primer 10% del lecho de catalizador. En el caso de la nafta liviana en el primer modelo se alcanzan valores 3 kgmol/min durante el primer 25% de longitud del reactor para luego decrecer hasta llegar a un valor muy bajo a la salida del reactor. Por otra parte, para el segundo modelo, la nafta ligera solo alcanza un flujo molar cercano a 0.16 kgmol/min hasta $z= 0.05$. La generación de gas en el primer modelo crece a lo largo del reactor hasta alcanzar valores de 6 kgmol/min. No obstante, en el modelo de Sadighi et al. [40], la generación de gas tiene lugar sostenidamente desde el primer 5 % de longitud del reactor. Por último, la producción de nafta pesada para el primer modelo aumenta a lo largo del reactor hasta llegar a un máximo a la salida de 0.47 kgmol/min, en

cambio con el modelo de Sadighi et al. [40], este agrupamiento presenta un flujo molar máximo de 0.32 kgmol/min a una longitud adimensional de reactor de 0.025.

Los perfiles de flujos másicos generados a partir de la solución del modelo propuesto se ilustran en la Figura 44. La interpretación de esta figura es similar a los argumentos planteados en términos de rendimientos y flujos molares.

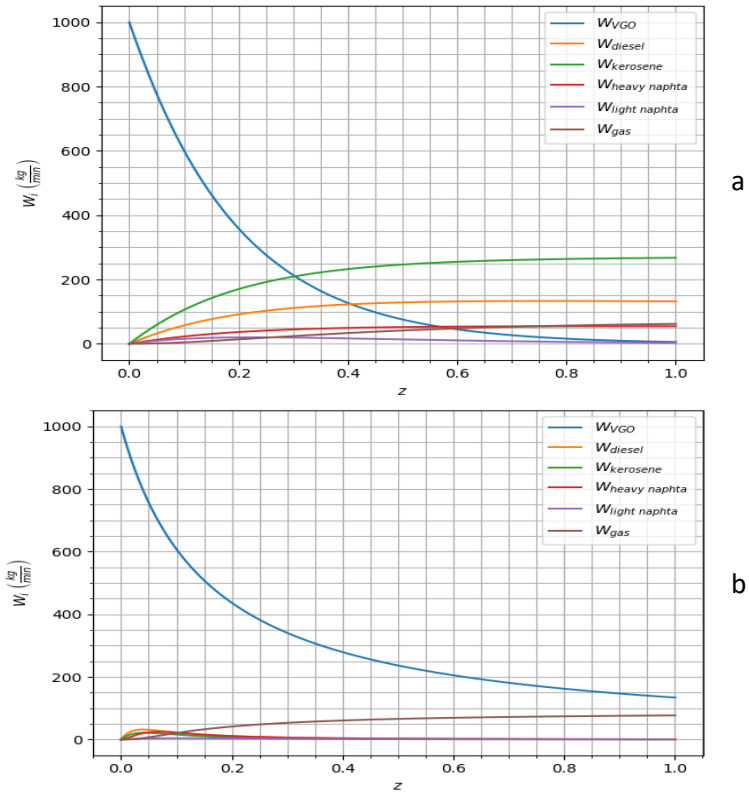


Figura 44 Perfiles de flujos másicos para los modelos de Qunyong et al [41] (a) y Sadighi et al. [40] (b)

Perfil de conversión del gasóleo de vacío

Los perfiles de conversión de gasóleo generados a partir de la solución de cada modelo propuesto se ilustran en la Figura 45.

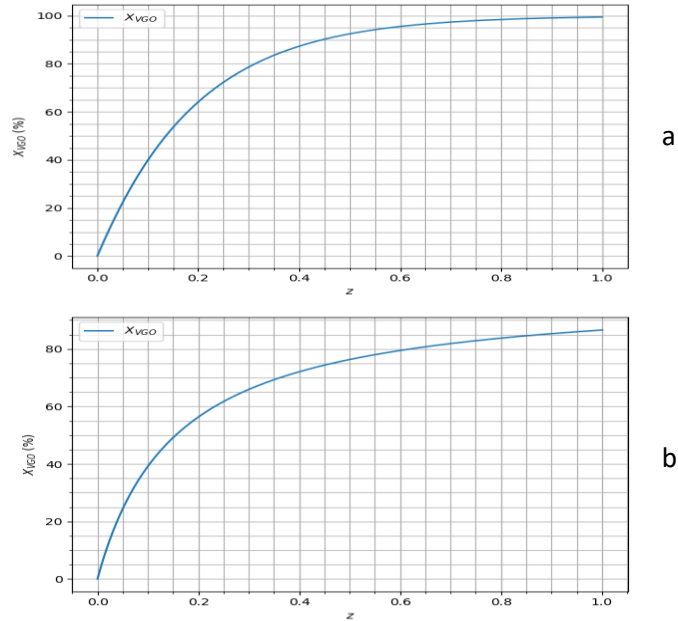


Figura 45 Perfiles de conversión porcentual para los modelos de Qunyong et al [41] (a) y Sadighi et al. [40] (b)

Para ambos modelos se verifica un aumento de la conversión del gasóleo de vacío con respecto a la longitud adimensional del reactor. Para el primer modelo se alcanza una conversión máxima a la salida de 96.87% mientras que para el segundo modelo se alcanza una conversión máxima a la salida de 86.58%. En el primer caso (Figura 49a), se observa que la conversión aumenta rápidamente durante el primer 30 % longitud del reactor, y a una longitud adimensional de 0.93 ya se alcanzan conversiones de 96%. En cambio, en el segundo modelo, con una longitud adimensionales de 0.95 se tienen conversiones de 86%.

Perfil de temperatura

Los perfiles de temperatura generados a partir de la solución de los modelos propuestos por Qunyong et al. [41] y Sadighi et al.[40] se ilustran en la Figura 46 y en la Figura 47, respectivamente.

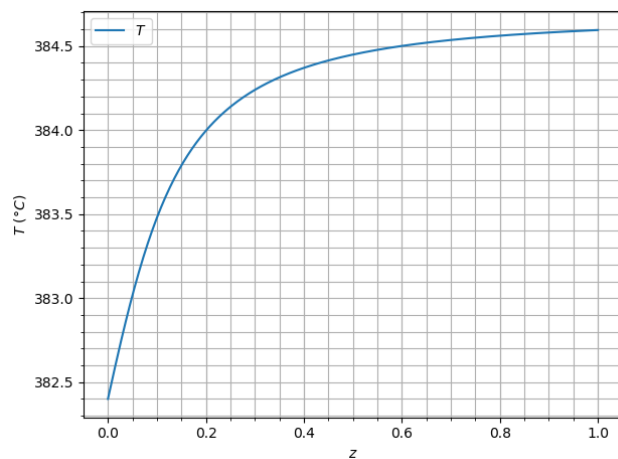


Figura 46 Perfil de temperatura para el modelo de Qunyong et al. [41]

El primer modelo muestra una variación de 2 °C a lo largo del lecho, mientras en el segundo la variación solo es de solo 0.06 °C, por lo que se puede establecer que el reactor se comporta de forma isotérmica en todo su lecho.

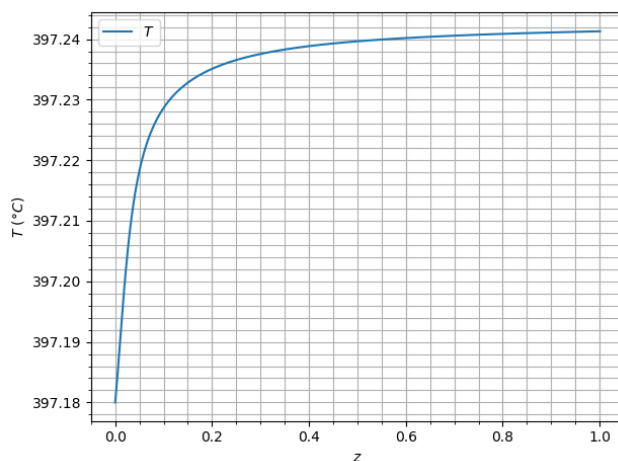


Figura 47 Perfil de temperatura a lo largo del reactor para el modelo de Sadighi et al. [40]

6.5 Predicción del desempeño de un hidrocraqueador de gasóleo de vacío colombiano

Los perfiles de rendimiento a lo largo del reactor se pueden visualizar en la Figura 48.

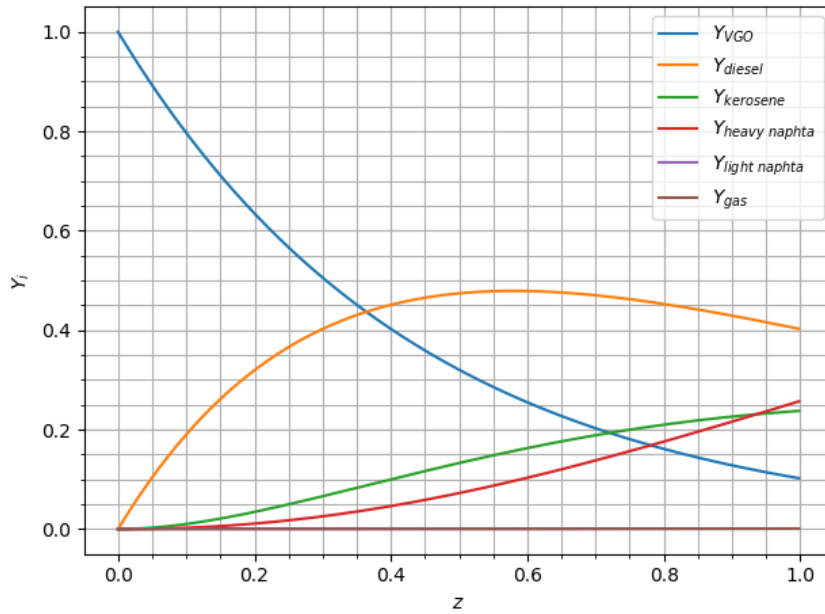


Figura 48: Perfiles de rendimiento para gasóleo de vacío colombiano

Se observa que el diesel presenta un alto rendimiento alcanzando un máximo de 0.48 a $z=0.55$ para decaer hasta un rendimiento fraccional de 0.4029 a la salida del reactor. El rendimiento fraccional del queroseno aumenta a lo largo del reactor hasta llegar a un máximo de 0.24 a la salida del reactor. En el caso de la nafta pesada se tiene un crecimiento uniforme del rendimiento fraccional hasta la salida del reactor, donde se registra un valor máximo de 0.26. Para las agrupaciones de gas y nafta liviana los rendimientos alcanzados son despreciables, 1.74×10^{-5} y 0.001, respectivamente. De esta forma los productos principales basados en el modelo establecido son diesel y queroseno.

Los perfiles de flujos molares a lo largo del reactor se pueden visualizar en la Figura 49.

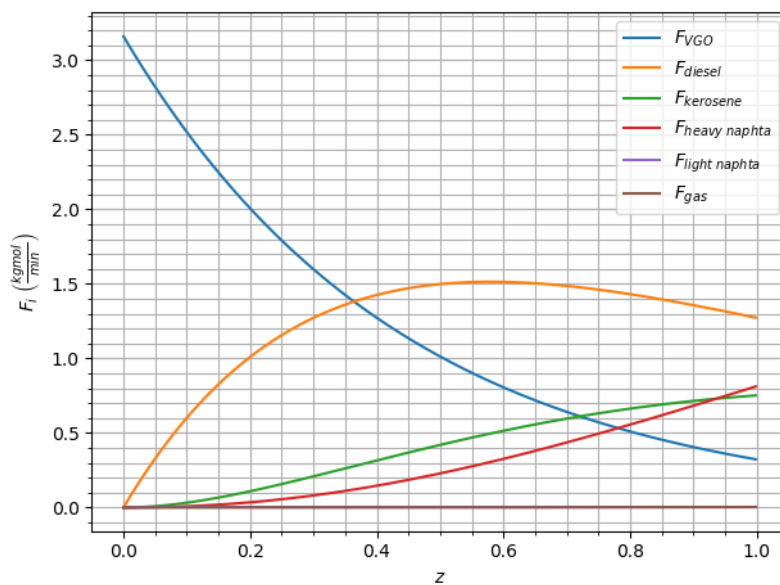


Figura 49 Perfiles de flujos molares a lo largo del reactor

Los perfiles de flujos molares siguen el mismo comportamiento que el de los perfiles de rendimiento fraccional, dando cuenta de las cantidades producidas o consumidas a razón de un alimento de gasóleo de vacío de 3.16 kgmol/min con respecto a los rendimientos fraccionales.

Los perfiles de flujos másicos a lo largo del reactor se muestran en la Figura 50.

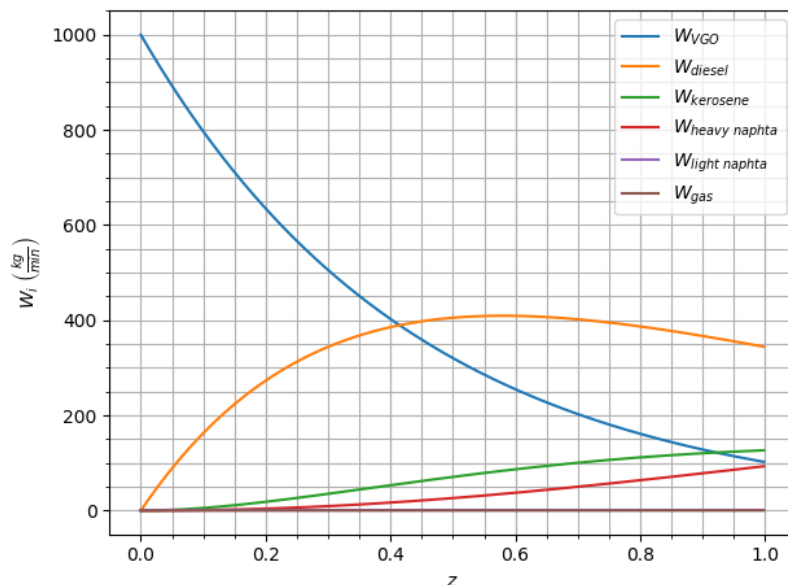


Figura 50 Perfiles de flujo másico a lo largo del reactor

En cuanto a los perfiles de flujos másicos, se puede establecer que el diesel es el agrupamiento de mayor producción con el catalizador usado en el estudio, pues se cuenta con un flujo de 344.38 kg/min de este a la salida del reactor. Tanto el queroseno como la nafta pesada presentan una moderada velocidad de producción, llegando a valores máximos a la salida del reactor de 126.61 kg/min y 93.11 kg/min, respectivamente. Para el gas y la nafta ligera no se registran variaciones significativas en su formación, con flujos másicos de salida de 0.36 kg/min y 0.005 kg/min. Por tanto, el modelo está orientado a la producción de cortes más livianos a partir de alimentos pesados, siendo el diesel el producto de interés.

En cuanto a la temperatura a lo largo del reactor, en la Figura 51 se observa una variación de tan solo 0.3 °C, característico de un lecho isotérmico. No obstante, se debe tener en cuenta la dependencia de los efectos calóricos en el reactor con el calor de reacción, que a su vez es función de las velocidades intrínsecas de reacción. En consecuencia, dependiendo de la actividad y selectividad del catalizador es de esperarse que este comportamiento pueda variar.

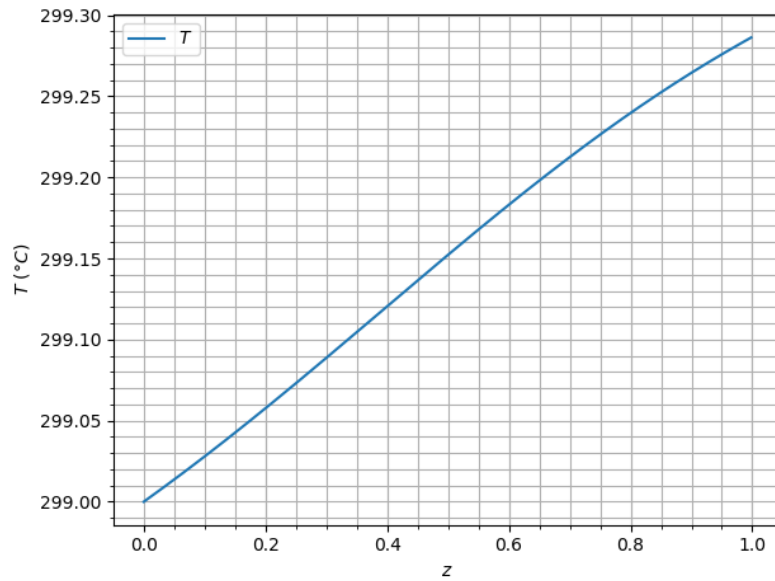


Figura 51 Perfil de temperatura a lo largo del reactor

El perfil de conversión del gasóleo de vacío a lo largo del reactor se ilustra en la Figura 52.

El perfil de conversión a lo largo del reactor permite obtener una conversión de salida del reactor de 89.76%, correspondiente a un valor intermedio entre los modelos de Qunyong et al. [41].

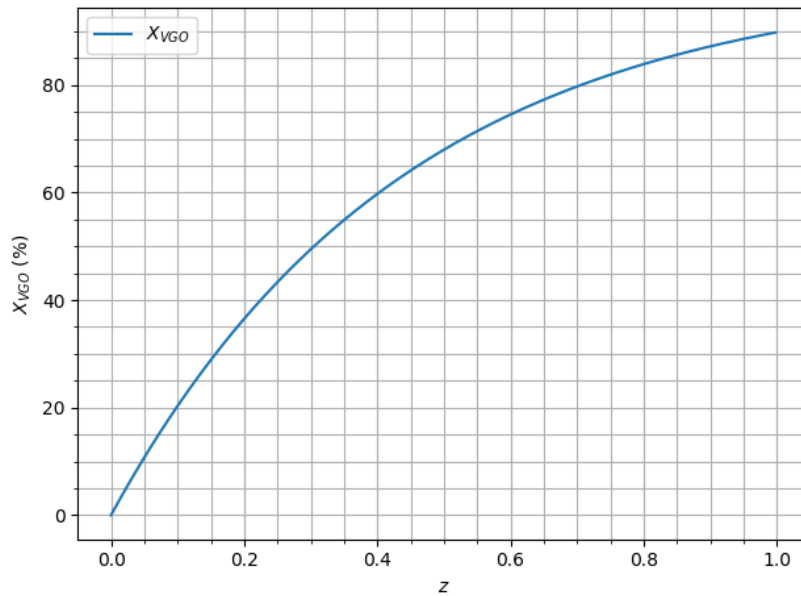


Figura 52 Perfil de conversión del gasóleo de vacío

7. Conclusiones

De acuerdo con los resultados y los objetivos planteados para el modelamiento de un reactor de hidro craqueo pseudohomogéneo unidimensional, se concluye que:

- Se identificó información extensa sobre el proceso de hidro craqueo, su tipología y condiciones de operación, así como propiedades del gasóleo de vacío para su posterior análisis basado en el contexto colombiano.
- Se propuso el modelo pseudohomogéneo unidimensional para el caso de un hidro craqueador alimentado con gasóleo de vacío colombiano.
- Se analizó la variabilidad del modelo propuesto a partir de dos fuentes bibliográficas diferentes que utilizan el concepto de agrupamiento en seis lumps
- Se compararon los resultados obtenidos para cada modelo inicial (Qunyong et al. [41], Sadighi et al. [40]) con los obtenidos según la resolución en Python, obteniendo un ajuste sobresaliente.
- El modelo propuesto cumple con los requerimientos de variabilidad y respuesta ante fluctuaciones de parámetros de operación.
- Se establece que la red cinética se seis agrupaciones, a pesar de la escasez de sus corridas experimentales, representa un descriptor adecuado para el hidro craqueo de gasóleo de vacío colombiano.
- El establecimiento de la variación de la presión a lo largo del reactor requeriría información detallada sobre variables específicas como regímenes de flujo, configuración espacial, equilibrio líquido-vapor para la mezcla de pseudocomponentes, material específico y otros parámetros propios de diseño del reactor. Se recomienda para este caso la inclusión de un modelo termodinámico que de cuenta del equilibrio líquido vapor, el análisis de datos para la densidad del gas para cada pseudocomponente y correlaciones apropiadas para el factor de fricción [49].
- Se establece la idoneidad de Python como lenguaje de programación para construir funcionalidades multiparadigma (funciones, solución de sistemas de ecuaciones diferenciales, programación basada en objetos, análisis de datos,

lectura de archivos varios, creación de archivos de volcado de datos, generación de gráficos de alta calidad, etc.).

- Se encuentra que, para la modelación de cortes autóctonos de gasóleo de vacío colombiano, es fundamental contar con datos cinéticos experimentales para el catalizador de interés.
- La propuesta del modelo pseudohomogéneo unidimensional, al validar los modelos de los autores escogidos, arroja porcentajes de error inferiores a 3% y ratifica la validez de los resultados obtenidos para el gasóleo de vacío colombiano.

8. Referencias Bibliográficas

- [1] Marcilly C. Acido-Basic Catalysis, Volume 2 - Application to Refining and Petrochemistry. Editions Technip; 2006.
- [2] Leffler WL. Petroleum Refining in Nontechnical Language. PennWell; 2008.
- [3] Sels Bert F. KLM. Zeolites and Zeolite-Like Materials. Elsevier; 2016.
- [4] Matar Sami HLF. Chemistry of Petrochemical Processes. Elsevier; 2001.
- [5] Speight JG. Oil and Gas Corrosion Prevention - From Surface Facilities to Refineries. Elsevier; 2014.
- [6] Fahim Mohamed A. ATAEA. Fundamentals of Petroleum Refining. Elsevier; 2010.
- [7] Schobert H. Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels. Cambridge University Press; 2013.
- [8] Ancheyta J, Sanchez S, A. Rodríguez M. Kinetic Modeling of Hydrocracking of Heavy Oil Fractions: A Review. Catal Today - CATAL TODAY 2005;109:76–92. doi:10.1016/j.cattod.2005.08.015.
- [9] Choudhary N, Saraf DN. Hydrocracking: A Review. Prod R&D 1975;14:74–83. doi:10.1021/i360054a002.
- [10] Mohanty S, Kunzru D, Saraf DN. Hydrocracking: a review. Fuel 1990;69:1467–73. doi:https://doi.org/10.1016/0016-2361(90)90192-S.
- [11] Chaudhuri UR, Chaudhuri UR, Datta S, Sanyal SK. MILD HYDROCRACKING — A STATE OF THE ART. Fuel Sci Technol Int 1995;13:1199–213. doi:10.1080/08843759508947732.
- [12] Valavarasu G, Bhaskar M, Balaraman KS. Mild Hydrocracking—A Review of the Process, Catalysts, Reactions, Kinetics, and Advantages. Pet Sci Technol 2003;21:1185–205. doi:10.1081/LFT-120017883.

- [13] Núñez BB. Estudio de Procesos de Hydrocracking y Mild Hydrocracking: evaluación de catalizadores en planta piloto y desarrollo de modelos para el proceso industrial. 2017.
- [14] Hidrocarburos AN de. Áreas en Evaluación Y Explotación 2018.
- [15] Ancheyta J. Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining. John Wiley & Sons; 2011.
- [16] Qader SA, Hill GR. 3-Lump Modeling of Hydrocracking. *Ind Eng Chem Process Des Dev* 1969;8:98–105.
- [17] Callejas MA, Martínez MT. Hydrocracking of a Maya Residue. Kinetics and Product Yield Distributions. *Ind Eng Chem Res* 1999;38:3285–9. doi:10.1021/ie9900768.
- [18] ABOUL-GHEIT K. Hydrocracking of Vacuum Gas Oil (VGO) for Fuels Production. *Erdoel Erdgas Kohle* 1989;105:1278–84.
- [19] Yui SM, Sanford EC. Mild hydrocracking of bitumen-derived coker and hydrocracker heavy gas oils: kinetics, product yields, and product properties. *Ind Eng Chem Res* 1989;28:1278–84. doi:10.1021/ie00093a002.
- [20] Orochko DI, Perezhigina IY, Rogov SP. 4-Lumps hydrocracking. *Technol Fuels Oils* 1970;6:2–6.
- [21] Botchwey C, Dalai AK, Adjave J. 4-Lumps hydrocracking modeling. *Can J Chem Eng* 2004;82:478–87.
- [22] Botchwey C, Dalai AK, Adjave J. Product Selectivity during Hydrotreating and Mild Hydrocracking of Bitumen-Derived Gas Oil. *Energy & Fuels* 2003;17:1372–81. doi:10.1021/ef020214x.
- [23] Aoyagi K, McCaffrey WC, Gray MR. Gas oil hydrocracking. *Pet Technol* 2003;21:997–1015.
- [24] Mosby JF, Buttke RD, Cox JA, Nikolaidis C. Process characterization of expanded-bed reactors in series. *Chem Eng Sci* 1986;41:989–95. doi:[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)87184-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)87184-6).

- [25] Ayasse AR, Nagaishi H, Chan EW, Gray MR. Lumped kinetics of hydrocracking of bitume. *Fuel* 1997;76:1025–33.
- [26] Sánchez S, Rodríguez MA, Ancheyta J. Kinetic Model for Moderate Hydrocracking of Heavy Oils. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:9409–13. doi:10.1021/ie050202+.
- [27] Krishna R, Saxena AK. Use of an Axial-Dispersion Model for Kinetic Description of Hydrocracking. *Chem Eng Sci* 1989;44:703–12.
- [28] Bennett RN, Bourne KH. Proceedings of the ACS Symposium On Advances in Distillate and Residual Oil Technology. ACS Symp. Adv. Distill. Residual Oil Technol., 1972.
- [29] Stangeland BE. A Kinetic Model for the Prediction of Hydrocracker Yields. *Ind Eng Chem Process Des Dev* 1974;13:71–6. doi:10.1021/i260049a013.
- [30] Mohanty S, Saraf DN, Kunzru D. Modeling of a hydrocracking reactor. *Fuel Process Technol* 1991;29:1–17. doi:https://doi.org/10.1016/0378-3820(91)90013-3.
- [31] Pacheco MA, Dassori CG. Hydrocracking: An improved Kinetic Model and Reactor Modeling. *Chem Eng Commun* 2002;189:1684–704. doi:10.1080/00986440214584.
- [32] Krishna PC, Balasubramanian P. Analytical Solution for Discrete Lumped Kinetic Equations in Hydrocracking of Heavier Petroleum Fractions. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:6608–17. doi:10.1021/ie900178m.
- [33] Ramírez CX, Torres JE, de J. Pérez-Martínez D, Kafarov V, Guzman A. Hydrocracking Reaction Model of Petroleum Heavy Cuts Using Molecular Reconstruction. In: Kravanja Z, Bogataj M, editors. 26th Eur. Symp. Comput. Aided Process Eng., vol. 38, Elsevier; 2016, p. 2271–6. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63428-3.50383-0.
- [34] Ancheyta-Juárez J, Lopez-Isunza F, Aguilar-Rodríguez E. 5- Lump Kinetic Model for Gas Oil Catalytic Cracking. *Appl Catal A Gen* 1999;177:227–35. doi:10.1016/S0926-860X(98)00262-2.
- [35] Alvarez-Majmutov A, Chen J, Gieleciak R. Molecular-Level Modeling and

- Simulation of Vacuum Gas Oil Hydrocracking. *Energy & Fuels* 2016;30:138–48. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b02084.
- [36] Alvarez-Majmutov A, Chen J. Stochastic Modeling and Simulation Approach for Industrial Fixed-Bed Hydrocrackers. *Ind Eng Chem Res* 2017;56:6926–38. doi:10.1021/acs.iecr.7b01743.
- [37] Balasubramanian P, Bettina SJ, Pushpavanam S, Balaraman KS. Kinetic Parameter Estimation in Hydrocracking Using a Combination of Genetic Algorithm and Sequential Quadratic Programming. *Ind Eng Chem Res* 2003;42:4723–31. doi:10.1021/ie021057s.
- [38] Barkhordari A, Fatemi S, Daneshpayeh M. Kinetic Modeling of Industrial VGO Hydrocracking in a Life Term of Catalyst, 2009.
- [39] Till Z, Varga T, Szabó L, Chován T. Identification and Observability of Lumped Kinetic Models for Vacuum Gas Oil Hydrocracking. *Energy & Fuels* 2017;31:12654–64. doi:10.1021/acs.energyfuels.7b02040.
- [40] Sadighi S, Ahmad A, Seif Mohaddecy R. 6-Lump Kinetic Model for a Commercial Vacuum Gas Oil Hydrocracker. *Int J Chem React Eng* 2010;8. doi:10.2202/1542-6580.2164.
- [41] Li Q, Jiang Q, Cao Z, Ai L, Zhang Y. Modeling and simulation for the hydrocracking reactor. *Proc 27th Chinese Control Conf CCC* 2008:204–8. doi:10.1109/CHICC.2008.4604960.
- [42] Valavarasu G, Bhaskar M, Balaraman KS. Mild hydrocracking - A review of the process, catalysts, reactions, kinetics, and advantages. *Pet Sci Technol* 2003;21:1185–205. doi:10.1081/LFT-120017883.
- [43] Mohanty S, Saraf DN, Kunzru D. Modeling of a hydrocracking reactor. *Fuel Process Technol* 1991;29:1–17. doi:10.1016/0378-3820(91)90013-3.
- [44] Neau E, Hernández-Garduza O, Escandell J, Nicolas C, Raspo I. The Soave, Twu and Boston–Mathias alpha functions in cubic equations of state: Part I. Theoretical analysis of their variations according to temperature. *Fluid Phase Equilib*

2009;276:87–93. doi:10.1016/j.fluid.2008.09.023.

- [45] Riazi MR. Characterization and Properties of Petroleum Fractions. Baltimore: ASTM International; 2005.
- [46] Sadighi S, Ahmad A, Irandoukht A. Modeling a Pilot Fixed-Bed Hydrocracking Reactor via a Kinetic Base and Neuro-Fussy Method. *J Chem Eng Japan* 2010;174–85. doi:10.1252/jcej.09we162.
- [47] Sadighi S, Ahmad A, Seif Mohaddecy SR. 6-Lump Kinetic Model for a Commercial Vacuum Gas Oil Hydrocracker. *Int J Chem React Eng* 2010;8. doi:10.2202/1542-6580.2164.
- [48] Canan Ü, Arkun Y. Steady-State Modeling of An Industrial Hydrocracking Reactor by Discrete Lumping Approach 2012;II.
- [49] Froment GF, Bischoff KB, De Wilde J. *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3rd Edition. John Wiley & Sons, Incorporated; 2010.

9. Anexos

Anexo A

File - C:\Users\EDUARDO\Documents\Universidad de Antioquia\Chemical Engineering\2019\Trabajo de Grado\heatCapacities\heatCapacities.py

```
1 #!/usr/bin/env python
2 # -*- coding: utf-8 -*-
3 u"""
4 Name:
5 File Name: VGO_heatCapacity
6 Description:
7 Category:
8 Given Elements:
9 Requested Elements:
10 Author: Luis Eduardo Correa Gallego
11 Created on: 15/05/2019
12 Last modification:
13 Used IDE: PyCharm Professional Edition
14
15 kJ / (kg * K)
16 """
17 from mpl_toolkits.mplot3d.axes3d import Axes3D
18 import matplotlib.pyplot as plt
19 import numpy
20 import pandas as pd
21 import xlswriter
22
23 pseudocomponent = 3
24 pseudocomponents = ('VGO', 'DIESEL', 'KEROSENE',
25                     'HNAPHTA', 'LNAPHTA', 'GAS')
26 data = pd.read_excel('heatCapacities.xlsx',
27                     sheet_name=pseudocomponents[pseudocomponent])
28
29 number_of_points = len(data['Temperature (°C)'])
30 pressures = (numpy.full(number_of_points, 100),
```



```

80     worksheet.write('E' + str(i), data['P = 150 bar'][i])
81     worksheet.write('F' + str(i), fittedValues[1][i])
82     worksheet.write('H' + str(i), data['P = 200 bar'][i])
83     worksheet.write('I' + str(i), fittedValues[2][i])
84     worksheet.write('K' + str(i), data['P = 250 bar'][i])
85     worksheet.write('L' + str(i), fittedValues[3][i])
86     worksheet.write('N' + str(i), data['P = 300 bar'][i])
87     worksheet.write('O' + str(i), fittedValues[4][i])
88     worksheet.write('Q' + str(i), data['P = 400 bar'][i])
89     worksheet.write('R' + str(i), fittedValues[5][i])
90     # Columns for errors
91     worksheet.write('D' + str(i), abs(100 * (data['P = 100 bar'][i] -
fittedValues[0][i]) / data['P = 100 bar'][i]))
92     worksheet.write('G' + str(i), abs(100 * (data['P = 150 bar'][i] -
fittedValues[1][i]) / data['P = 150 bar'][i]))
93     worksheet.write('J' + str(i), abs(100 * (data['P = 200 bar'][i] -
fittedValues[2][i]) / data['P = 200 bar'][i]))
94     worksheet.write('M' + str(i), abs(100 * (data['P = 250 bar'][i] -
fittedValues[3][i]) / data['P = 250 bar'][i]))
95     worksheet.write('P' + str(i), abs(100 * (data['P = 300 bar'][i] -
fittedValues[4][i]) / data['P = 300 bar'][i]))
96     worksheet.write('S' + str(i), abs(100 * (data['P = 400 bar'][i] -
fittedValues[5][i]) / data['P = 400 bar'][i]))
97
98 worksheet_2 = workbook.add_worksheet('Regression')
99 intercept = numpy.asarray(linearRegression)[: , 1:]
100 slope = numpy.asarray(linearRegression)[: , :1]
101 pressure_intercept = numpy.polyfit(numpy.array([100, 150, 200, 250,
300, 400]),
102                                     intercept, 1)
103 pressure_slope = numpy.polyfit(numpy.array([100, 150, 200, 250, 300,
400]),
104                                     slope, 1)

```

Page 2 of 3

File - C:\Users\EDUARDO\Documents\Universidad de Antioquia\Chemical Engineering\2019\Trabajo de Grado\heatCapacities\heatCapacities.py

```

105
106 Cp_100 = (pressure_slope[0]*100 + pressure_slope[1])*temperatureData
+ (pressure_intercept[0]*100 + pressure_intercept[1])
107 Cp_150 = (pressure_slope[0]*150 + pressure_slope[1])*temperatureData
+ (pressure_intercept[0]*150 + pressure_intercept[1])
108 Cp_200 = (pressure_slope[0]*200 + pressure_slope[1])*temperatureData
+ (pressure_intercept[0]*200 + pressure_intercept[1])
109 Cp_250 = (pressure_slope[0]*250 + pressure_slope[1])*temperatureData
+ (pressure_intercept[0]*250 + pressure_intercept[1])
110 Cp_300 = (pressure_slope[0]*300 + pressure_slope[1])*temperatureData
+ (pressure_intercept[0]*300 + pressure_intercept[1])
111 Cp_400 = (pressure_slope[0]*400 + pressure_slope[1])*temperatureData

```

```

112 Cp_correlation = '({}*P + ())*T + ({}*P + ())*'.format(str(
    pressure_slope[0]),
113                                     str(
    pressure_slope[1]),
114                                     str(
    pressure_intercept[0]),
115                                     str(
    pressure_intercept[1]))
116 print(Cp_correlation)
117 # Column for temperature
118 worksheet_2.write('A'+str(i)+':A2', data['Temperature (°C)'][i])
119 workbook.close()
120
121 fig = plt.figure()
122 ax = plt.axes(projection='3d')
123 for i in range(len(pressureData)):
124     ax.plot3D(data['Temperature (°C)'], pressures[i], pressureData[i]
    )
125
126 ax.set_xlabel('$Temperatura \\ (°C)$')
127 ax.set_ylabel('$Presión \\ (bar)$')
128 ax.set_zlabel('$C_P \\ \\left( \\frac{kJ}{kg \\times K} \\right)$')
129 fig.tight_layout()
130 plt.show()
131

```

Anexo B

File - C:\Users\EDUARDO\Documents\Universidad de Antioquia\Chemical Engineering\2019\Trabajo de Grado\Python\Cp.py

```
1  #!/usr/bin/env python
2  # -*- coding: utf-8 -*-
3  u"""
4  Name:
5  File Name: Cp
6  Description:
7  Category:
8  Given Elements:
9  Requested Elements:
10 Author: Luis Eduardo Correa Gallego
11 Created on: 18/07/2019
12 Last modification: 23/07/2019
13 Used IDE: PyCharm Professional Edition
14 """
15
16
17 def Cp_VGO(T, P):
18     """
19     Calorific capacity for Vacuum Gas Oil
20     :param T: Temperature [=] °C
21     :param P: Pressure [=] bar
22     :return: Calorific capacity of VGO on kJ / (kg * K)
23     """
24     return float((-6.06216410e-07 * P + 0.00268644) * T + (7.64095190e
-05 * P + 1.9050981))
25
26
27 def Cp_DIESEL(T, P):
28     """
29     Calorific capacity for diesel
```

```

30     :param T: Temperature [=] °C
31     :param P: Pressure [=] bar
32     :return: Calorific capacity of diesel on kJ / (kg * K)
33     """
34     return float((-7.38794472e-07 * P + 0.00299738) * T + (6.62132849e
-05 * P + 2.07674612))
35
36
37 def Cp_KEROSENE(T, P):
38     """
39     Calorific capacity for kerosene
40     :param T: Temperature [=] °C
41     :param P: Pressure [=] bar
42     :return: Calorific capacity of kerosene on kJ / (kg * K)
43     """
44     return float((-7.38794472e-07 * P + 0.00299738) * T + (6.62132849e
-05 * P + 2.07674612))
45
46
47 def Cp_GAS(T, P):
48     """
49     Calorific capacity for gas
50     :param T: Temperature [=] °C
51     :param P: Pressure [=] bar

```

```

52     :return: Calorific capacity of gas on kJ / (kg * K)
53     """
54     return float((-5.30886644e-08 * P + 12.23618711) * T + (-4.
97738980e-05 * P + -348.10352701))

```

Page 1 of 2

File - C:\Users\EDUARDO\Documents\Universidad de Antioquia\Chemical Engineering\2019\Trabajo de Grado\Python\Cp.py

```

55
56
57 def Cp_HNAPHTA(T, P):
58     """
59     Calorific capacity for heavy naphta
60     :param T: Temperature [=] °C
61     :param P: Pressure [=] bar
62     :return: Calorific capacity of heavy naphta on kJ / (kg * K)
63     """
64     if T < 304.5460:
65         return float((-4.42074972e-06 * P + 0.00486738) * T + (0.
0005515 * P + 1.79191867))
66     else:
67         return float((2.77418185e-06 * P + 0.00243535) * T + (-0.
00194691 * P + 2.56314569))
68
69
70 def Cp_LNAPHTA(T, P):
71     """
72     Calorific capacity for lighth naphta
73     :param T: Temperature [=] °C
74     :param P: Pressure [=] bar
75     :return: Calorific capacity of lighth naphta on kJ / (kg * K)
76     """
77     return float((8.49409673e-06 * P + 0.00050505) * T + (-0.00391443
* P + 3.38789772))
78
79
80 if __name__ == '__main__':
81     Temp = 260 # °C
82     Press = 150 # bar
83     print(Cp_HNAPHTA(Temp, Press), 'kJ / (kg*K)')
84

```

Anexo C

File - C:\Users\EDUARDO\Documents\Universidad de Antioquia\Chemical Engineering\2019\Trabajo de Grado\Python\Qunyong.py

```
1  #!/usr/bin/env python
2  # -*- coding: utf-8 -*-
3  u"""
4  Name:
5  File Name: modelsConcatenation
6  Description:
7  Y_VGOtegrory:
8  Given Elements:
9  Requested Elements:
10 Author: Luis Eduardo Correa Gallego
11 Created on: 4/05/2019
12 Last modification:
13 Used IDE: PyCharm Professional Edition
14 """
15 import matplotlib.pyplot as plt
16 import numpy as np
17 from Python.Cp import *
18 from scipy.integrate import odeint
19
20
21 def Qunyong():
22     """
23     This function solves the mass balance model
24     :return: solved ODE system
25     """
26     def model(reactor, z):
27         """
28
29         :param reactor:
30         :param z:
31         :return:
32         """
33         # ===== Yields
```

```

34     Y_VGO, Y_diesel, Y_kerosene = reactor[0], reactor[1], reactor[
2]
35     Y_heavyNaphta, Y_lightNaphta, Y_gas = reactor[3], reactor[4],
reactor[5]
36     T = reactor[6]
37     # ===== TBP's
=====
38     TBP_VGO = 380 # °C
39     TBP_diesel = (380 + 260) / 2
40     TBP_kerosene = (260 + 150) / 2
41     TBP_heavyNaphta = (150 + 90) / 2
42     TBP_lightNaphta = (90 + 40) / 2
43     TBP_gas = 40
44     # ===== Overall heat of reaction
=====
45     deltaHr_VGO = -50.752389 - 0.3685244 * TBP_VGO
46     deltaHr_diesel = -50.752389 - 0.3685244 * TBP_diesel
47     deltaHr_kerosene = -50.752389 - 0.3685244 * TBP_kerosene
48     deltaHr_heavyNaphta = 200 - 2 * TBP_heavyNaphta
49     deltaHr_lightNaphta = 0
50     deltaHr_gas = 0
51     # ===== Initial Rate Constants, h^{-1}
} =====
52     k10, k20, k30 = 3902293.13, 11482360.33, 3660253.72

```

Page 1 of 5

File - C:\Users\EDUARDO\Documents\Universidad de Antioquia\Chemical Engineering\2019\Trabajo de Grado\Python\Qunyong.py

```

53     k40, k50, k60 = 4036128.30, 8467.01, 23761078.88

```

```

54      k70, k80, k90 = 7602608.51, 1855402.93, 7596912.04
55      k100, k110, k120 = 9437540.50, 7169917.30, 9809629.09
56      k130, k140, k150 = 113482.88, 937812.36, 8153491.06
57      # ===== Active Energies, J/gmol
58      =====
59      E1, E2, E3 = 92634.6677, 119494.2297, 281051.3179
60      E4, E5 = 99651.2973, 88319.9707
61      # ===== Ideal Gas Constant
62      =====
63      P = 130 # bar
64      R = 8.314 # J / (gmol*K)
65      # ===== Rate Constants
66      =====
67      # Vacuum Gas Oil
68      k1 = k10 * 2.71828182846 ** (-E1 / (R * T))
69      k2 = k20 * 2.71828182846 ** (-E1 / (R * T))
70      k3 = k30 * 2.71828182846 ** (-E1 / (R * T))
71      k4 = k40 * 2.71828182846 ** (-E1 / (R * T))
72      k5 = k50 * 2.71828182846 ** (-E1 / (R * T))
73      # Diesel
74      k6 = k60 * 2.71828182846 ** (-E2 / (R * T))
75      k7 = k70 * 2.71828182846 ** (-E2 / (R * T))
76      k8 = k80 * 2.71828182846 ** (-E2 / (R * T))
77      k9 = k90 * 2.71828182846 ** (-E2 / (R * T))
78      # Kerosene
79      k10 = k100 * 2.71828182846 ** (-E3 / (R * T))
80      k11 = k110 * 2.71828182846 ** (-E3 / (R * T))
81      k12 = k120 * 2.71828182846 ** (-E3 / (R * T))
82      # Heavy Naphta
83      k13 = k130 * 2.71828182846 ** (-E4 / (R * T))
84      k14 = k140 * 2.71828182846 ** (-E4 / (R * T))

```



```

82      # Light Naphta
83      k15 = k150 * 2.71828182846 ** (-E5 / (R * T))
84      # ===== Heat Capacity of Lumps
      =====
85      Cp_vgo = Cp_VGO(P, T)
86      Cp_diesel = Cp_DIESEL(P, T)
87      Cp_kerosene = Cp_KEROSENE(P, T)
88      Cp_heavyNaphta = Cp_HNAPHTA(P, T)
89      Cp_lightNaphta = Cp_LNAPHTA(P, T)
90      Cp_gas = Cp_GAS(P, T)
91      # ===== Lenght-velocity ratio
      =====
92      L = 1.7 # m
93      u_0 = L / 1.11 # m/h
94      ratio = - L / u_0 # h
95      # ===== rate expressions
      =====
96      rVGO = (k1 + k2 + k3 + k4 + k5) * Y_VGO
97      rDIESEL = ((k6 + k7 + k8 + k9) * Y_diesel - k1 * Y_VGO)
98      rKEROSENE = ((k10 + k11 + k12) * Y_kerosene - k2 * Y_VGO - k6
* Y_diesel)
99      rHEAVYNAPHTA = ((k13 + k14) * Y_heavyNaphta - k3 * Y_VGO - k7
* Y_diesel - k10 * Y_kerosene)
100     rLIGHTNAPHTA = (k15 * Y_lightNaphta - k4 * Y_VGO - k8 *
Y_diesel - k11 * Y_kerosene - k13 * Y_heavyNaphta)
101     rGAS = (-k15 * Y_lightNaphta - k5 * Y_VGO - k9 * Y_diesel -

```

```

101 k12 * Y_kerosene - k14 * Y_heavyNaphta)
102
103 # =====
104     M_VGO = 316.4066
105     F0_VGO = 1000 / M_VGO # 1000 kg/min -> kgmol/min
106     F_VGO = Y_VGO * F0_VGO
107     F_diesel = Y_diesel * F0_VGO
108     F_kerosene = Y_kerosene * F0_VGO
109     F_heavyNaphta = Y_heavyNaphta * F0_VGO
110     F_lightNaphta = Y_lightNaphta * F0_VGO
111     F_gas = Y_gas * F0_VGO
112 # ===== ODE System
113
114     dY_VGOdz = ratio * rVGO
115     dY_dieseldz = ratio * rDIESEL
116     dY_kerosenedz = ratio * rKEROSENE
117     dY_heavyNaphtadz = ratio * rHEAVYNAPHTA
118     dY_lightNaphtadz = ratio * rLIGHTNAPHTA
119     dY_gasdz = ratio * rGAS
120     numerator = F_VGO*Cp_vgo + F_diesel*Cp_diesel + F_kerosene*
121     Cp_kerosene + F_heavyNaphta*Cp_heavyNaphta + F_lightNaphta*
122     Cp_lightNaphta + F_gas*Cp_gas
123     denominator = rVGO*deltaHr_VGO + rDIESEL*deltaHr_diesel +
124     rKEROSENE*deltaHr_kerosene + rLIGHTNAPHTA*deltaHr_lightNaphta +
125     rHEAVYNAPHTA*deltaHr_heavyNaphta + rGAS*deltaHr_gas
126     dT_dz = ratio * denominator / numerator
127     return [dY_VGOdz, dY_dieseldz, dY_kerosenedz,
128     dY_heavyNaphtadz, dY_lightNaphtadz, dY_gasdz, dT_dz]
129
130 # Initial condition
131 variables0 = [1, 0, 0, 0, 0, 0, 445 + 275.15] # %100, K
132 # Volume points
133 z = np.linspace(0, 1, 333) # Dimensionless distance

```

```

127     # Solve ODES
128     variables = odeint(model, variables0, z) # Solving ODE system
129     # Solutions
130     Y_VGO, Y_diesel, Y_kerosene = variables[:, 0], variables[:, 1],
variables[:, 2]
131     Y_heavyNaphta, Y_lightNaphta, Y_gas = variables[:, 3], variables[
:, 4], variables[:, 5]
132     T = variables[:, 6]
133     # Molecular weights
134     M_VGO = 316.4066
135     M_diesel = 270.4178
136     M_kerosene = 168.4809
137     M_heavyNaphta = 114.6976
138     M_lightNaphta = 85.32589
139     M_gas = 112.3521
140     # Molar Flows
141     F0_VGO = 1000 / M_VGO # kgmol/min
142     F_VGO = Y_VGO * F0_VGO
143     F_diesel = Y_diesel * F0_VGO
144     F_kerosene = Y_kerosene * F0_VGO
145     F_heavyNaphta = Y_heavyNaphta * F0_VGO
146     F_lightNaphta = Y_lightNaphta * F0_VGO
147     F_gas = Y_gas * F0_VGO
148     # Massic Flows
149     W_VGO = F_VGO * M_VGO

```

Page 3 of 6

```
150 W_diesel = F_diesel * M_diesel
151 W_kerosene = F_kerosene * M_kerosene
152 W_heavyNaphta = F_heavyNaphta * M_heavyNaphta
153 W_lightNaphta = F_lightNaphta * M_lightNaphta
154 W_gas = F_gas * M_gas
155 # Conversion of vacuum gas oil
156 X_VGO = 100 * (FO_VGO - F_VGO) / FO_VGO
157 # Plot results
158 fig, ax = plt.subplots()
159 ax.minorticks_on()
160 ax.plot(z, Y_VGO, label='$Y_{VGO}$')
161 ax.plot(z, Y_diesel, label='$Y_{diesel}$')
162 ax.plot(z, Y_kerosene, label='$Y_{kerosene}$')
163 ax.plot(z, Y_heavyNaphta, label='$Y_{heavy \\ naphta}$')
164 ax.plot(z, Y_lightNaphta, label='$Y_{light \\ naphta}$')
165 ax.plot(z, Y_gas, label='$Y_{gas}$')
166 ax.set_xlabel('$z$')
167 ax.set_ylabel('$Y_i$')
168 ax.legend(loc='best')
169 ax.grid(which='BOTH', ls='-')
170 ax.grid(True)
171 ax.set_xlim(xmin=0, xmax=1)
172 ax.set_ylim(ymin=0, ymax=1)
173 fig.tight_layout()
174 # Pseudocomponents molar flows
175 fig1, ax1 = plt.subplots()
176 ax1.minorticks_on()
177 ax1.plot(z, F_VGO, label='$F_{VGO}$')
178 ax1.plot(z, F_diesel, label='$F_{diesel}$')
179 ax1.plot(z, F_kerosene, label='$F_{kerosene}$')
180 ax1.plot(z, F_heavyNaphta, label='$F_{heavy \\ naphta}$')
181 ax1.plot(z, F_lightNaphta, label='$F_{light \\ naphta}$')
182 ax1.plot(z, F_gas, label='$F_{gas}$')
183 ax1.set_xlabel('$z$')
```

```

184 ax1.set_ylabel('$F_i \\\left( \\\frac{\text{kgmol}}{\text{min}} \\\right)$')
185 ax1.legend(loc='best')
186 ax1.grid(which='BOTH', ls='-')
187 ax1.grid(True)
188 fig1.tight_layout()
189 # Pseudocomponents mass flows
190 fig3, ax3 = plt.subplots()
191 ax3.minorticks_on()
192 ax3.plot(z, W_VGO, label='$W_{VGO}$')
193 ax3.plot(z, W_diesel, label='$W_{diesel}$')
194 ax3.plot(z, W_kerosene, label='$W_{kerosene}$')
195 ax3.plot(z, W_heavyNaphta, label='$W_{heavy \\\ naphta}$')
196 ax3.plot(z, W_lightNaphta, label='$W_{light \\\ naphta}$')
197 ax3.plot(z, W_gas, label='$W_{gas}$')
198 ax3.set_xlabel('$z$')
199 ax3.set_ylabel('$W_i \\\left( \\\frac{\text{kg}}{\text{min}} \\\right)$')
200 ax3.legend(loc='best')
201 ax3.grid(which='BOTH', ls='-')
202 ax3.grid(True)
203 fig3.tight_layout()
204 # Temperature profile
205 fig2, ax2 = plt.subplots()
206 ax2.minorticks_on()
207 ax2.plot(z, T, label='$T$')

```

Page 4 of 5

File - C:\Users\EDUARDO\Documents\Universidad de Antioquia\Chemical Engineering\2019\Trabajo de Grado\Python\Qunyong.py

```

208 ax2.set_xlabel('$z$')
209 ax2.set_ylabel('$T \\\left( ^\text{C} \\\right)$')
210 ax2.legend(loc='best')
211 ax2.grid(which='BOTH', ls='-')
212 ax2.grid(True)

213 fig2.tight_layout()
214 # Vacuum gas oil conversion
215 fig4, ax4 = plt.subplots()
216 ax4.minorticks_on()
217 ax4.plot(z, X_VGO, label='$X_{VGO}$')
218 ax4.set_xlabel('$z$')
219 ax4.set_ylabel('$X_{VGO} \\\left( \% \\\right)$')
220 ax4.legend(loc='best')
221 ax4.grid(which='BOTH', ls='-')
222 ax4.grid(True)
223 fig4.tight_layout()
224 plt.show()
225

```

Anexo D

File - C:\Users\EDUARDO\Documents\Universidad de Antioquia\Chemical Engineering\2019\Trabajo de Grado\Python\Sadighi_withoutDecayFunction.p

```
1  #!/usr/bin/env python
2  # -*- coding: utf-8 -*-
3  u"""
4  Name:
5  File Name: Sadighi_withoutDecayFunction
6  Description:
7  Category:
8  Given Elements:
9  Requested Elements:
10 Author: Luis Eduardo Correa Gallego
11 Created on: 18/06/2019
12 Last modification:
13 Used IDE: PyCharm Professional Edition
14 """
15 import matplotlib.animation as animation
16 import matplotlib.pyplot as plt
17 import numpy as np
18 from scipy.integrate import odeint
19
20
21 def Sadighi_withoutDecayFunction():
22     """
23     This function solves the mass balance model
24     :return: solved ODE system
25     """
26     def update_line(num, data, line):
27         """
28         Function to update the lines
29         :param num:
30         :param data:
31         :param line:
32         :return:
33         """
34         line.set_data(data[... , :num])
35         return line,
36
37     def model(Y, z):
```

```

37 def model(Y, z):
38     """
39
40     :param Y: Yield for petroleum cut
41     :param z: Dimensionless distance
42     :return:
43     """
44     # ===== Yields
45     Y_VGO, Y_diesel, Y_kerosene = Y[0], Y[1], Y[2]
46     Y_heavyNaphta, Y_lightNaphta, Y_gas = Y[3], Y[4], Y[5]
47     # ===== Initial Rate Constants, h-1
48     kOFD, kOFK, kOFHN = 4.84, 14.21, 6010.61
49     kOFLN, kOFG, kODK = 14.955, 1.0552, 9503.7
50     kODHN, kODLN, kODG = 0.003, 0.739, 1.2764
51     kOKHN, kOKLN, kOKG = 0.223, 0.879, 0.002
52     kOHNLN, kOHNG, kOLNG = 0.227, 0.304, 0.044
53     # ===== Active Energies, kcal/gmol
54     EFD, EFK, EFHN = 12.06, 13.65, 25.37
55     EFLN, EFG, EDK = 16.29, 57.13, 23.58

```

Page 1 of 4

File - C:\Users\EDUARDO\Documents\Universidad de Antioquia\Chemical Engineering\2019\Trabajo de Grado\Python\Sadighi_withoutDecay\function.p

```

56     EDHN, EDLN, EDG = 24.19, 30.93, 33.96
57     EKHN, EKLN, EKG = 7.44, 49.72, 17.07
58     EHNLN, EHNG, ELNG = 93.96, 8.71, 8.28
59     # ===== Ideal Gas Constant
60     R = 1.98587755 # kcal / (gmol*K)
61     # ===== Temperatures
62     T = 655.55 # K
63     T1 = 260 + 273.15 # K

```

```

64      T2 = 475 + 273.15 # K
65      # ----- Rate Constants
        -----
66      # Vacuum Gas Oil
67      kFD = kOFD * 2.71828182846 ** (-EFD / (R * T))
68      kFK = kOFK * 2.71828182846 ** (-EFK / (R * T))
69      kFHN = kOFHN * 2.71828182846 ** (-EFHN / (R * T))
70      kFLN = kOFLN * 2.71828182846 ** (-EFLN / (R * T))
71      kFG = kOFG * 2.71828182846 ** (-EFG / (R * T))
72      # Diesel
73      kDK = kODK * 2.71828182846 ** (-EDK / (R * T))
74      kDHN = kODHN * 2.71828182846 ** (-EDHN / (R * T))
75      kDLN = kODLN * 2.71828182846 ** (-EDLN / (R * T))
76      kDG = kODG * 2.71828182846 ** (-EDG / (R * T))
77      # Kerosene
78      kKHN = kOKHN * 2.71828182846 ** (-EKHN / (R * T))
79      kKLN = kOKLN * 2.71828182846 ** (-EKLN / (R * T))
80      kKG = kOKG * 2.71828182846 ** (-EKG / (R * T))
81      # Heavy Naphta
82      kHNLN = kOHNLN * 2.71828182846 ** (-EHNLN / (R * T))
83      kHNG = kOHNG * 2.71828182846 ** (-EHNG / (R * T))
84      # Light Naphta
85      kLNG = kOLNG * 2.71828182846 ** (-ELNG / (R * T))
86      # ----- Heat of reaction
        -----
87      # Vacuum Gas Oil
88      # dH_VGO_diesel = E1 * (T1-T2) / (T2-T1) # k1
89      # dH_VGO_kerosene = E1 * (T1-T2) / (T2-T1) # k2
90      # dH_VGO_heavyNaphta = E1 * (T1-T2) / (T2-T1) # k3
91      # dH_VGO_lightNaphta = E1 * (T1-T2) / (T2-T1) # k4
92      # dH_VGO_gas = E1 * (T1-T2) / (T2-T1) # k5
93      # # Diesel
94      # dH_diesel_kerosene = E2 * (T1-T2) / (T2-T1) # k6
95      # dH_diesel_heavyNaphta = E2 * (T1-T2) / (T2-T1) # k7
96      # dH_diesel_lightNaphta = E2 * (T1-T2) / (T2-T1) # k8
97      # dH_diesel_gas = E2 * (T1-T2) / (T2-T1) # k9
98      # # Kerosene

```



```

99      # dH_kerosene_heavyNaphta = E3 * (T1-T2) / (T2-T1)      # k10
100     # dH_kerosene_lightNaphta = E3 * (T1-T2) / (T2-T1)    # k11
101     # dH_kerosene_gas = E3 * (T1-T2) / (T2-T1)            # k12
102     # # Heavy Naphta
103     # dH_heavyNaphta_lightNaphta = E4 * (T1-T2) / (T2-T1) # k13
104     # dH_heavyNaphta_gas = E4 * (T1-T2) / (T2-T1)         # k14
105     # # Light Naphta
106     # dH_lightNaphta_gas = E1 * (T1-T2) / (T2-T1)         # k15
107     # ===== Heat Capacity of Lumps
108     # =====
108     TBP_VGO = (380+273.15)/2

```

Page 2 of 4

File - C:\Users\EDUARDO\Documents\Universidad de Antioquia\Chemical Engineering\2019\Trabajo de Grado\Python\Sadighi_withoutDecayFunction.p

```

109     TBP_diesel = ((260+273.15)+(380+273.15))/2
110     TBP_kerosene = ((260+273.15)+(150+273.15))/2
111     TBP_heavyNaphta = ((150+273.15)+(90+273.15))/2
112     TBP_lightNaphta = ((90+273.15)+(40+273.15))/2
113     TBP_gas = (40+273.15)/2
114     Cp_VGO = -0.0006 * TBP_VGO + 2.4568 # J/(g*K)
115     Cp_diesel = -0.0006 * TBP_diesel + 2.4568
116     Cp_kerosene = -0.0006 * TBP_kerosene + 2.4568
117     Cp_heavyNaphta = -0.0006 * TBP_heavyNaphta + 2.4568
118     Cp_lightNaphta = -0.0006 * TBP_lightNaphta + 2.4568
119     Cp_gas = -0.0006 * TBP_gas + 2.4568
120     # ----- Lenght-velocity ratio
121     # -----
121     L = 1.7 # m
122     u_0 = L / 1.11 # m/h
123     ratio = - L / u_0 # h
124     # ----- rate expressions
125     # -----
125     rVGO = -1 * (kFD + kFK + kFHN + kFLN + kFG) * Y_VGO ** 2

```

```

126     rDIESEL = -kDK*Y_diesel - kDG*Y_diesel - kDLN*Y_diesel - kDHN
*Y_diesel + kFD*Y_VGO**2
127     rKEROSENE = kDK*Y_diesel + kFK*Y_VGO**2 - kKHN*Y_kerosene -
kKLN*Y_kerosene - kKG*Y_kerosene
128     rHEAVYNAPHTA = kKHN*Y_kerosene + kFHN*Y_VGO**2 + kDHN*
Y_diesel - kHNLN*Y_heavyNaphta - kHNG*Y_heavyNaphta
129     rLIGHTNAPHTA = kHNLN*Y_heavyNaphta + kKLN*Y_kerosene + kFLN*
Y_VGO**2 + kDLN*Y_diesel - kLNG*Y_lightNaphta
130     rGAS = kLNG*Y_lightNaphta + kFG*Y_VGO**2 + kKG*Y_kerosene +
kLNG*Y_heavyNaphta + kDG*Y_diesel
131
# -----
132
133     # ----- ODE System
-----
134     dY_VGOdz = ratio * rVGO
135     dY_dieseldz = ratio * rDIESEL
136     dY_kerosenedz = ratio * rKEROSENE
137     dY_heavyNaphtadz = ratio * rHEAVYNAPHTA
138     dY_lightNaphtadz = ratio * rLIGHTNAPHTA
139     dY_gasdz = ratio * rGAS
140     return [dY_VGOdz, dY_dieseldz, dY_kerosenedz,
dY_heavyNaphtadz, dY_lightNaphtadz, dY_gasdz]
141
142     # Initial condition
143     Y0 = [1, 0, 0, 0, 0, 0] # kgmol/m3
144     # Volume points
145     z = np.linspace(0, 1, 77) # Dimensionless distance
146     # Solve ODES
147     Y = odeint(model, Y0, z) # Solving ODE system
148     # Solutions
149     Y_VGO, Y_diesel, Y_kerosene = Y[:, 0], Y[:, 1], Y[:, 2]
150     Y_heavyNaphta, Y_lightNaphta, Y_gas = Y[:, 3], Y[:, 4], Y[:, 5]
151     # Plot results
152     fig, ax = plt.subplots()
153     ax.minorticks_on()
154     dataY_VGO = np.vstack((z, Y_VGO))
155     dataY_diesel = np.vstack((z, Y_diesel))

```

```
156 dataY_kerosene = np.vstack((z, Y_kerosene))
```

Page 3 of 4

File - C:\Users\EDUARDO\Documents\Universidad de Antioquia\Chemical Engineering\2019\Trabajo de Grado\Python\Sadighi_withoutDecayFunction.p

```
157 dataY_heavyNaphta = np.vstack((z, Y_heavyNaphta))
158 dataY_lightNaphta = np.vstack((z, Y_lightNaphta))
159 dataY_gas = np.vstack((z, Y_gas))
160 lineY_VGO, = ax.plot([], [], lw=1, label='$Y_{VGO}$')
161 lineY_diesel, = ax.plot([], [], lw=1, label='$Y_{diesel}$')
162 lineY_kerosene, = ax.plot([], [], lw=1, label='$Y_{kerosene}$')
163 lineY_heavyNaphta, = ax.plot([], [], lw=1, label='$Y_{heavy \\\
naphta}$')
164 lineY_lightNaphta, = ax.plot([], [], lw=1, label='$Y_{light \\\
naphta}$')
165 lineY_gas, = ax.plot([], [], lw=1, label='$Y_{gas}$')
166 line_ani1 = animation.FuncAnimation(fig, update_line, frames=600,
167                                     fargs=(dataY_VGO, lineY_VGO),
168                                     interval=1, blit=False,
169                                     repeat=False)
170 line_ani2 = animation.FuncAnimation(fig, update_line, frames=600,
171                                     fargs=(dataY_diesel,
172                                     lineY_diesel),
173                                     interval=1, blit=False,
174                                     repeat=False)
175 line_ani3 = animation.FuncAnimation(fig, update_line, frames=600,
176                                     fargs=(dataY_kerosene,
177                                     lineY_kerosene),
178                                     interval=1, blit=False,
179                                     repeat=False)
180 line_ani4 = animation.FuncAnimation(fig, update_line, frames=600,
181                                     fargs=(
182                                     dataY_heavyNaphta,
183                                     lineY_heavyNaphta),
184                                     interval=1, blit=False,
185                                     repeat=False)
186 line_ani5 = animation.FuncAnimation(fig, update_line, frames=600,
187                                     fargs=(dataY_gas, lineY_gas),
188                                     interval=1, blit=False,
189                                     repeat=False)
190 ax.set_xlabel('$z$')
191 ax.set_ylabel('$Y_i \\\ \left( \\\% \\\right)$')
192 ax.legend(loc='best')
193 ax.grid(which='BOTH', ls='-')
194 ax.grid(True)
195 ax.set_xlim(xmin=0, xmax=1)
196 ax.set_ylim(ymin=0, ymax=1)
197 fig.tight_layout()
198 plt.show()
199
```

