

METODOLOGIA PARA ESTIMAR LA CURVA DE DESTILACIÓN DE UN GASÓLEO

Guevara M., González Y., Martínez R., Riviere S., Rojas P.

Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre”, Vicerrectorado Barquisimeto

– Centro de Investigación de Procesos (CENIPRO).

cenipro@unexpo.edu.ve

Palabras Claves: Modelaje, Caracterización, Curva de Destilación, Gasóleo, Función Continua, Agrupamiento.

Introducción

El planteamiento de nuevas alternativas tecnológicas en los procesos de refinación de petróleo conlleva a la caracterización de las corrientes que intervienen en el proceso por medio de la estimación de propiedades esenciales como la curva de destilación y la densidad, ya que estos son la base para encontrar el resto de las propiedades de cualquier mezcla de hidrocarburos.

Actualmente, las refinerías se están planteando modelos adecuados que permitan la caracterización de mezclas complejas, por medio de una definición apropiada de la mezcla examinando primero la base molecular del petróleo y la química de la refinación, y luego desarrollando una estrategia de agrupamiento que permita reproducir el proceso y estimar las propiedades de la corriente, de acuerdo a la data analítica disponible (Quann, 1.998).(1)

Entre los estudio de las estrategias de agrupamiento discretas se encuentran la de Ramage (2) en 1.987, que trabajó con una nafta liviana, y la de Allen y Liguras (3) en 1.989, que trabajó para una corriente pesada empleando RMN, lograron estimar propiedades y reducir parámetros cinéticos. Otro tipo de estrategia estudiada es la discreto-continua, aplicada por

Medeiros (4) en 2.002, para un gasóleo, donde se menciona que se predice la curva de destilación y los parámetros del agrupamiento, en base a un número considerable de propiedades. De acuerdo a la data analítica disponible se planteó aplicar una estrategia de agrupamiento similar a la de Medeiros en 2.002, discreto por familias, cuya composición es conocida, y cuyos compuestos presentan reactividades similares, y la estrategia continua al asumir el comportamiento composicional de cada familia en base al número de carbonos.

La predicción de la curva de destilación se hizo por medio de una sucesión de flash, lo que llevó al planteamiento de balances de materia y estudios de equilibrio de fases para cada unidad flash en mezclas continuas, donde las composiciones de la corriente de alimentación y los dos productos están descritos por una función de distribución continua (Gamma), cuya integral es la normalización de la función de distribución y representa una función acumulativa de fracción, equivalente a la sumatoria de las fracciones para las mezclas discretas. (Cotterman y Praunitz, 1.985).(5)

Metodología

- *Aplicar el tipo de agrupamiento.*

Para aplicar el tipo de agrupamiento, se revisaron distintos antecedentes que trabajaron con estrategias de tipo discreto y con estrategias de tipo continuo. La estrategia aplicada es de tipo discreto-continuo, discreto por familias, analizando la información de la data analítica disponible: rango de ebullición y composición por familias, provenientes de técnicas analíticas comunes, como la cromatografía y la espectrometría, y continuo para las n especies de una familia con el rango de ebullición de la corriente, realizando una base de posibles componentes en cada familia, y empleando métodos de contribución por grupos, lo que permite definir la variable continua de agrupamiento.

- *Definir la variable de agrupamiento continua.*

La variable de agrupamiento se decide en función del cambio en las series estructurales dentro de una clase homóloga, definiéndose la variable como número de carbono totales.

- *Determinación del número de funciones de distribución.*

Para lograr representar la composición de 9 familias por medio de funciones de distribución, se estudia el rango de valores de X para cada familia y su valor inicial, de manera conjunta el peso molecular y la temperatura de ebullición, para establecer agrupamientos y verificar si las familias de la data analítica se comportan de igual manera que las familias con las que trabaja Medeiros, 2.002, el cual requirió únicamente dos pares

de parámetros: $(\alpha, \beta)_L$ y $(\alpha, \beta)_H$ para representar la composición de 17 familias.

- *Determinación de parámetros α y β .*

En primer lugar se deben suponer un rango de los valores que pueden tomar alfa y beta. Cada grupo tendrá valores comunes de alfa y beta. El rango de beta viene asociado con los valores máximos y mínimos que puede tomar la variable X para cada familia, mientras que alfa depende del rango de la variable X y de los valores de beta, además debe ser mayor a la unidad para asegurarse que la función de distribución sea gamma.

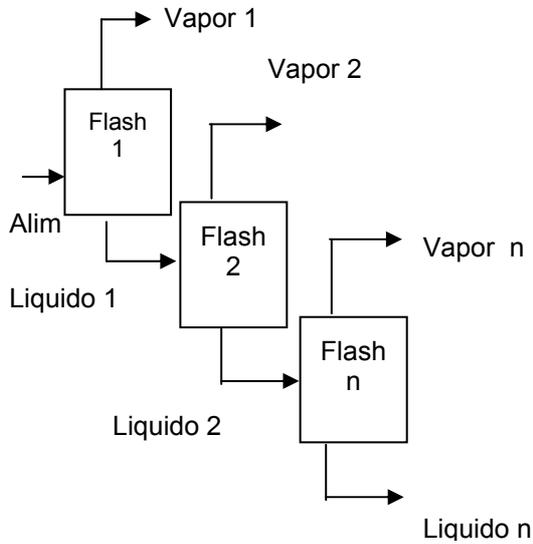
- *Determinación de parámetros α y β en términos de una propiedad diferente.*

Se consigue correlacionando los valores de la variable número de carbono (X) para los compuestos en una misma familia, con los valores de otra propiedad para esos mismo compuesto (peso molecular, temperatura de ebullición).

- *Plantear una metodología para estimar la curva de destilación ASTM D86.*

La curva de destilación ASTM D86 se estima por medio de una serie de flash (ver figura N° 1), que predicen el equilibrio de fase de la mezcla.

Figura N° 1. Representación de una curva de destilación ASTM D86 simulada.



A partir de los datos suministrados al primer flash (temperatura, presión, composición molar de alimentación y parámetros α y β supuestos) se obtiene el % de destilado, el flujo de vapor y de líquido, las composiciones de las corrientes de salida y las funciones de distribución de cada una de estas corrientes, correspondiente a la temperatura T_1 , usando las siguientes ecuaciones, reportadas por Cotterman y Prausnitz (6) en 1985:

(1) Balance de materia para mezclas continuas, k familias:

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

(2) Ley de Raoult y Dalton para mezclas continuas, k familias:

$$\eta_k^V * F_k^V(I) * P = \eta_k^L * F_k^L(I) * P^{sat}(I, T) \quad (2)$$

(3) Regla de Trouton-Clasious-Clapeyron:

$$P^{sat}(I, T) = P_{atm} * \exp[-90/R * (1/I - 1/T_2)] \quad (3)$$

(4) Ecuaciones de normalización:

$$\sum_k \eta_k^V * \int_I F_k^V(I) dI = 1 \quad (4)$$

$$\sum_k \eta_k^L * \int_I F_k^L(I) dI = 1 \quad (5)$$

Posteriormente se pasa al siguiente flash a una temperatura T_2 , siguiendo el mismo procedimiento hasta llegar a un 90 % de destilado.

- Fijar criterios para el análisis de los resultados para $F(I)$ supuesta para cada familia.

De las suposiciones hechas de los parámetros α y β a la corriente de alimentación se va a tener un conjunto de datos de % de destilado, los cuales se van a comparar con los % de destilado teóricos: 10, 30, 50, 70 y 90%, determinando el error absoluto y el error absoluto promedio para cada porcentaje de destilado y para cada valor de β_A fijado. De cada una de las combinaciones realizadas se va a hacer una primera evaluación de los resultados obtenidos y se van a fijar criterios de acuerdo al error absoluto con el fin de reducir la muestra.

Luego, para una segunda evaluación de los resultados, los porcentajes de destilado y las temperaturas de ebullición correspondientes seleccionados que fueron obtenidos de la sucesión de flash se ajustan a una curva de destilación para obtener las temperaturas exactas correspondientes a los porcentaje de destilado de 10, 30, 50, 70 y 90%. Con estos valores se procede a determinar el valor de la temperatura media promedio teórico que se

va a comparar con el valor reportado en la data analítica mediante el uso del error absoluto, tomando como la mejor combinación de parámetros la que genere menor error absoluto, permitiendo asegurar una curva de destilación lo más próxima a la real.

Resultados y discusión

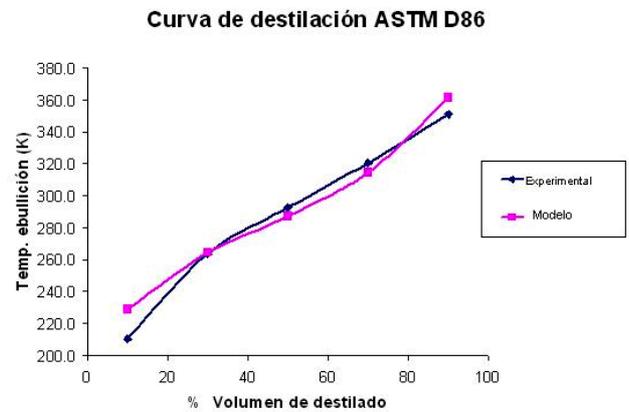
La curva de destilación ASTM D86 de la corriente que va al proceso de hidrotratamiento fue estimada por medio de un modelo que representa una sucesión de flash consecutivos planteado en lenguaje MATLAB versión 6.5, obteniendo los siguientes valores de la temperatura media promedio teórica, la cual se comparó con el valor reportado en la data analítica mediante el uso del error absoluto seleccionando la combinación que generó menor error absoluto de la temperatura media promedio en el orden de los 5° C, ver tabla N° 1.

Temperatura promedio (data analítica) (°C)	Temperatura promedio (modelo) (°C)	Error absoluto (°C)
286.63	291.18	4.56

Tabla N° 1. Valores de temperaturas media promedio experimental y del modelo

Posteriormente los datos ajustados a una curva de destilación se compararon con la curva de destilación experimental y con la obtenida del modelo como se muestra en la figura N° 2:

Figura N° 2. Curvas de destilación ASTM D86



La mejor combinación de parámetros $(\alpha, \beta)_A$ y $(\alpha, \beta)_B$ fue la siguiente: $\alpha_A = 2.32$, $\beta_A = 2.1$, $\alpha_B = 1.65$, $\beta_B = 1.2$, con estos valores se representó la composición de la alimentación como se muestra en las figuras N° 3 y 4.

Figura N° 3. Curva de alimentación Grupo A

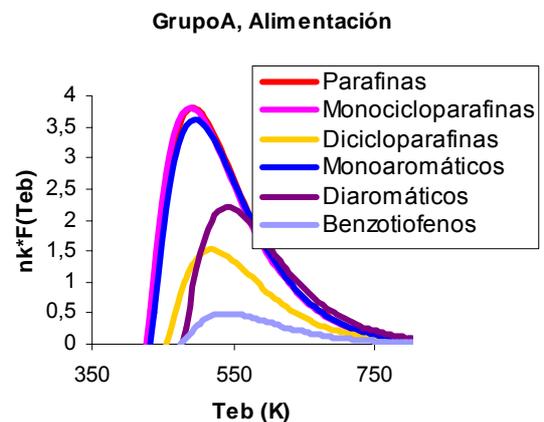
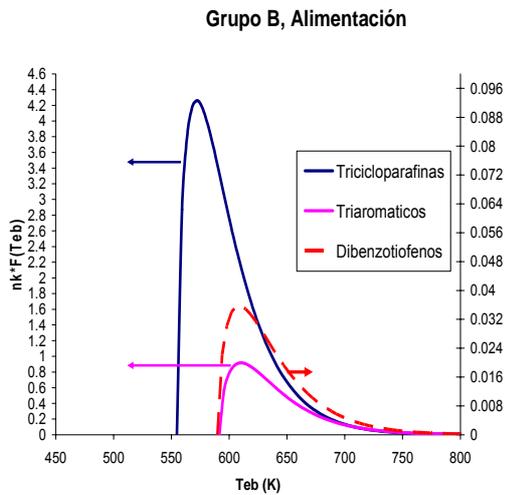


Figura N° 4. Curva de alimentación Grupo B.



Observando la figura N° 2 se puede observar que las curvas de destilación obtenida por el modelo se ajusta en la parte del centro, pero se encuentran desviadas en los extremos; esto se debe al hecho de que las curvas de alimentación no se hacen asintóticas al final del rango de ebullición de la mezcla, es decir a partir de 717.2 °K, como se ve en las figuras N° 3 y 4, lo cual se debe cumplir ya que las funciones están definidas hasta ese valor de la variable. Sin embargo las curvas obtenidas se hacen asintóticas a partir de valores de temperatura de ebullición de 800 °K, esto se debe a que los parámetros de la función de distribución seleccionados no son los óptimos sino los mejores determinados para representar la composición de las familias.

Ahora si se toma en cuenta el hecho de que la temperatura utilizada para determinar la mayoría de las propiedades de una mezcla de hidrocarburos, es la temperatura de ebullición media promedio, se tiene que el valor experimental es de 286.63 °C y el teórico es de 291.18 °C, lo que genera un error absoluto de 4.56 °C, el cual es considerado como admisible ya que generalmente para modelos de simulación

donde se estiman valores de temperatura el error aceptado es de 2 a 5 grados.

A su vez para obtener la curva de destilación ASTM D86 de la data analítica que permitió validar el modelo, se hizo una conversión de los valores de temperatura de la curva de destilación ASTM D2887 para los distintos porcentajes de destilado por medio del método Riazi, el cual presenta un error de 4 grados de temperatura, lo que influye directamente en el primer resultado obtenido de la curva de destilación estimada.

Conclusiones

- ✓ La metodología planteada como una cadena sucesiva de flash para evaluar la curva de destilación ASTM D86 de las corrientes, combinada con la estrategia de agrupamiento discreta-continua y las leyes del equilibrio para mezclas continuas es satisfactoria.
- ✓ La metodología fue validada con un modelo desarrollado en Matlab, para una planta piloto de hidrot ratamiento, obteniéndose un valor de la temperatura media promedio de 291.18 °C con un error absoluto de 4.56 °C.

Simbología

- n_k^F : fracción molar de la familia k en la alimentación
- n_k^V : fracción molar de la familia k en la fase vapor
- n_k^L : fracción molar de la familia k en la fase líquida
- F_k^F : función de probabilidad molar de la alimentación
- F_k^V : función de probabilidad molar del vapor

F_K^L : función de probabilidad molar del líquido
Patm: presión atmosférica
P_{sat}(I,T): presión de saturación en función de la variable de agrupamiento I y la temperatura del sistema.
R: constante de los gases: 8,314 joule/mol °K
T₂: temperatura del flash (°K)
ξ: fracción vaporizada molar

Many Components. Development and Application of Continuous Thermodynamics for Chemical Process Design". *American Chemical Society*, vol. 24 pp 194-203.

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

Agradecimientos

Al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) de Venezuela por el soporte financiero para la realización de este trabajo de investigación

Bibliografía

1. Quann, R. J. y Jaffe, S. B. (1996). "Building Useful Models of Complex Reaction Systems in Petroleum Refining". *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, N°10, pp 1615–1635.
2. Ramage, M.; Graziani, K.; Schipper, P.; Krambeck, F. y Chol, B. (1987). "KINPTR (Mobil's Kinetic Reforming Model): A Review of Mobil's Industrial Process Modeling Philosophy". *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 13, pp 193–267.
3. Allen, D. y Liguras, D. (1989). "Structural Models for Catalytic Cracking". *Model Compound Reactions*. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 28, N° 6, pp 665–673.
4. Medeiros, J. L; Queiroz, O; Cotta, R. M. (2.002) "A Compositional framework for feed characterization applier in the modeling of Diesel hydrotreating processes".
5. Cotterman, R.L; Prausnitz, J. (1.985). "Phase Equilibrium for Mixtures Containing Very