

Trabajo Fin de Grado

Ingeniería Química

Generación de un modelo en EES de una unidad de hidrocracking, para la integración de hidrógeno electrolítico

Autor: Luis Ramo Olmedo

Tutor: Pedro García Haro

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2024



Trabajo Fin de Grado
Ingeniería Química

Generación de un modelo en EES de una unidad de hidrocracking, para la integración de hidrógeno electrolítico

Autor:

Luis Ramo Olmedo

Tutor:

Pedro García Haro

Profesor Titular de Universidad

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2024

Resumen

Este Trabajo de Fin de Grado se enmarca en las actividades de descarbonización de las refinerías de petróleo, mediante la integración de hidrógeno renovable obtenido a través de electrólisis (hidrógeno verde) en unidades de hidrocracking. En particular, se aplica a la refinería de CEPSA en La Rábida, Huelva.

En la primera sección del trabajo (introducción) se habla sobre la importancia de impulsar el hidrógeno verde, tanto en refinería como en otros sectores, exponiendo el mercado actual global y europeo, así como su perspectiva a futuro, principalmente enfocado en el refino. Tras ello, se analizan los procesos que demandan hidrógeno dentro de la refinería y las vías de obtención del mismo, de manera interna y externa.

Una vez concluida la contextualización del trabajo, en la segunda sección (modelado) se describe la metodología empleada en un modelo escalable con el programa Engineering Equation Solver (EES) definiendo el balance de materia y energía en el hidrocracker adiabático de manera general, obteniendo una composición de salida del hidrocracker, consumo de hidrógeno, un reparto del equilibrio de fases tanto a la entrada como a la salida de este y la temperatura de salida del equipo, pudiéndose cambiar las condiciones de operación cuando se requiera, y que el modelo siga funcionando.

Este trabajo se ha realizado dentro del proyecto de investigación Refineries as Green Hydrogen Technologies Incubators, GH2T, financiado por la Agencia Estatal de la Investigación, y ha sido financiado mediante una beca por la Cátedra Fundación Cepsa Energía.

Abstract

This Bachelor's Thesis is part of the decarbonization activities of oil refineries, by integrating renewable hydrogen obtained through electrolysis (green hydrogen) into hydrocracking units. Specifically, it is applied to CEPSA's refinery in La Rábida, Huelva.

In the first section of the work (introduction), the importance of promoting green hydrogen in refineries and other sectors is discussed, presenting the current global and European markets as well as their future perspectives, primarily focused on refining. Following this, the processes within the refinery that demand hydrogen and the means of obtaining it, both internally and externally, are analyzed.

After contextualizing the study, the second section (modeling) describes the methodology used in a scalable model with the Engineering Equation Solver (EES) program, defining the material and energy balance in the adiabatic hydrocracker in general terms. The model provides an output composition of the hydrocracker, hydrogen consumption, a distribution of the phase equilibrium at both the inlet and outlet of the unit, and the outlet temperature of the equipment, allowing for changes in operating conditions as needed while maintaining the model's functionality.

This work has been carried out within the research project "Refineries as Green Hydrogen Technologies Incubators, GH2T," funded by the State Research Agency, and has been financed through a scholarship by the Cátedra Fundación Cepsa Energía.

Resumen	v
Abstract	¡Error! Marcador no definido.i
Índice	viii
Índice de Tablas	ix
Índice de Figuras	xi
Notación	xiii
Objetivos y motivación	1
1. Introducción	2
1.1. Mercado del hidrógeno en el sector del refino de petróleo	3
1.1.1. Mercado global del hidrógeno en el sector del refino de petróleo	4
1.1.2. Mercado europeo del hidrógeno en el sector del refino de petróleo	5
1.2. Puntos de consumo de hidrógeno en refinería	8
1.2.1. Hidrotratamientos	8
1.2.1.1. Condiciones de operación	9
1.2.2. Hidrocracking	10
1.2.2.1. Condiciones de operación	12
1.3. Vías de obtención de hidrógeno	14
1.3.1. Producción interna	14
1.3.1.1. Reformado catalítico	14
1.3.2. Producción externa	16
1.3.2.1. Reformado con vapor	16
1.3.2.2. Gasificación de biomasa	17
1.3.2.3. Electrólisis	18
1.3.2.3.1. Electrolizadores alcalinos	18
1.3.2.3.2. Electrolizadores PEM	19
1.3.2.3.3. Electrolizadores SOEC	20
2. Modelización de una unidad de hidrocracking	21
2.1. Pseudocomponentes	21
2.2. Reacciones	22
2.3. Diagrama	23
2.4. Balance de Materia	24
2.4.1. Alimentación	24
2.4.2. Mezclador	26
2.4.3. Hidrocracker	30
2.4.4. Separador flash	32
2.4.5. Isoparafinas y normalparafinas	33
2.4.6. Balance atómico	34
2.5. Balance de Energía	35
3. Resultados y discusión	40
4. Trabajo futuro	42
5. Conclusiones	43

Bibliografía	44
Anexo I: Diagrama de flujo	47
Anexo II: Tabla de corrientes	49
Anexo III: Código EES	51

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Consumo de crudo anual y producción energética de La Rábida [5].	2
Tabla 2: Emisiones de GEI de RLR [5].	3
Tabla 3: Condiciones típicas de operación de los hidrotratamientos en función de la alimentación [12].	10
Tabla 4: Condiciones típicas de operación de hidrocracking [12].	14
Tabla 5: Condiciones típicas de operación de reformado catalítico [14].	15
Tabla 6: Composición de productos del reformado con vapor, para diferentes alimentaciones a 850°C, 24bar y ratio O/C de 4 [16].	16
Tabla 7: Pseudocomponentes presentes en el modelo.	21
Tabla 8: Reacciones consideradas en el balance.	22
Tabla 9: Coeficientes estequiométricos para cada reacción j (filas) y pseudocomponente i (columnas).	22
Tabla 10: Declaración de pseudocomponentes es Aspen Plus	27
Tabla 11: Condiciones de cálculo de las presiones de saturación como sustancias puras.	27
Tabla 12: Coeficientes de Antoine y rangos de temperatura aplicables	29
Tabla 13: Capacidades caloríficas específicas a presión constante (C_p) de los pseudocomponentes.	35
Tabla 14: Constantes de las expresiones del C_p de los pseudocomponentes 16, 17 y 18.	37
Tabla 15: Entalpías de formación de los pseudocomponentes.	37
Tabla 16: Entalpías de vaporización de los pseudocomponentes.	38

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Consumo global de crudo en refinería [3].	2
Figura 2: Uso de hidrógeno por sector 2020-2030 [7]	3
Figura 3: Uso de hidrógeno por región y fuente de obtención en refinería [7]	4
Figura 4: Producción interna de hidrógeno de bajas emisiones por tecnología, región y estatus 2020-2030 [7].	4
Figura 5: Mapa de proyectos anunciados de producción de hidrógeno de bajas emisiones [7].	5
Figura 6: Demanda de hidrógeno en Europa en 2020 vs 2022 [9].	6
Figura 7: Demanda de hidrógeno en Europa por país y sector [9]	6
Figura 8: Producción anunciada de hidrógeno limpio y número de proyectos 2023-2030 [9].	7
Figura 9: Consumo de hidrógeno en la UE por países de acuerdo con los planes anunciados para 2030 [9].	7
Figura 10: Perspectiva de la demanda de cortes de petróleo [10].	8
Figura 11: Esquema general de una refinería destavando el rol de los hidrotratamientos [11].	8
Figura 12: Esquema genérico de una refinería [12].	11
Figura 13: Configuración de la tecnología IsoTherming para hidrocracking suave de la empresa Elleszt [13]	12
Figura 14: Diagrama simplificado del proceso de hidrocracking de una etapa [12].	13
Figura 15: Diagrama simplificado del proceso de hidrocracking de dos etapas [12].	13
Figura 16: Esquema del proceso de reformado catalítico [14].	14
Figura 17: Esquema del proceso de gasificación de biomasa con las reacciones involucradas en cada etapa	17
Figura 18: Esquema del funcionamiento de una celda de un electrolizador alcalino [18]	19
Figura 19: Esquema del funcionamiento de una celda de un electrolizador PEM [18]	19
Figura 20: Esquema del funcionamiento de una celda de un electrolizador SOEC [18]	20
Figura 21: Relación entre número de átomos de carbono y temperatura de ebullición [20].	22
Figura 22: Diagrama de flujo del proceso modelado	23
Figura 23: Gráfica de presiones de saturación de los pseudocomponentes frente a la temperatura.	28
Figura 24: Temperatura de salida frente a cambios en la temperatura de entrada 350-450°C.	40
Figura 25: Caudales molares (kmol/h) de gas frente a cambios en la temperatura de entrada 350-450°C.	40
Figura 26: Caudales molares (kmol/h) de líquido frente a cambios en la temperatura de entrada 350-450°C.	41
Figura 27: Caudales molares (kmol/h) de productos frente a cambios en la temperatura de entrada 350-450°C.	41

UE	Unión Europea
CO _{2eq}	Dióxido de carbono equivalente
GEI	Gases de efecto invernadero
RLR	Refinería La Rábida
NZE	Net Zero Emissions
Mt	Megatonelada
Kt	Kilotonelada
FID	Final Investment Decision
EES	Engineering Equation Solver
%vol	Porcentaje en volumen
MW	Megavatio

OBJETIVOS Y MOTIVACIÓN

La motivación de este Trabajo de Fin de Grado radica en la creciente necesidad de mejorar el conocimiento de las unidades de hidrocracking de cara a la incorporación de hidrógeno verde. Las fracciones pesadas que se tratan en estas unidades tienen un menor valor y demanda en el mercado en comparación con las fracciones medias o ligeras, lo que hace conveniente su transformación hoy y durante el periodo de transición energética de las refinerías. Además, las estrictas exigencias de desulfuración de los combustibles resaltan la importancia de los hidrotratamientos en las refinerías.

El alcance de este trabajo está limitado a una unidad genérica donde la composición de la corriente de carga y producto se ha modelado con 18 pseudocomponentes, mientras que se han considerado 10 reacciones químicas en el reactor para el balance. Además, por limitaciones del programa usado para el modelo (EES), no se han tenido en cuenta algunas interacciones intermoleculares y se han supuesto idealidades en algunos casos que se indican.

1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad, uno de los principales retos a nivel global es la transición energética, con el objetivo de mantener el aumento de temperatura global en este siglo por debajo de 2°C por encima de los niveles preindustriales, y proseguir los esfuerzos para limitar dicho aumento de temperatura aún más, a 1,5°C. Este objetivo, entre otros, se recoge en el Acuerdo de París de 2015 [1].

Además, la Unión Europea tiene como objetivo de alcanzar cero emisiones netas de carbono para 2050, cuyo compromiso por parte de los países integrantes de la UE se recoge en el Plan REPowerEU de 2022 [2], el cual expone puntos tales como la reducción de la dependencia de combustibles fósiles (principalmente procedentes de Rusia), aceleración de la transición energética (con mejoras de la eficiencia energética, desarrollo de las infraestructuras energéticas y el impulso del hidrógeno verde como una alternativa limpia a los combustibles fósiles) y financiación y apoyo político, entre otros.

Uno de los sectores que más se tiene en cuenta en esta transición energética es la industria y, en concreto, al hablar de combustibles fósiles, el refino de petróleo, el cual es muy difícil de descarbonizar, siendo el consumo mundial de crudo en 2022 de 80,6 millones de barriles al día [3].

Global Refinery Crude Throughput ¹														
(million barrels per day)														
	2019	2020	2021	2022	1Q23	2Q23	Jul-23	Aug-23	Sep-23	Oct-23	3Q23	4Q23	2023	2024
Americas	19.1	16.6	17.7	18.7	18.0	18.8	19.1	19.2	18.7	18.4	19.0	18.7	18.6	18.4
Europe	12.2	10.7	11.0	11.5	11.3	11.2	11.2	11.4	11.0	10.9	11.2	11.0	11.2	11.1
Asia Oceania	6.8	5.9	5.8	6.1	6.1	5.6	5.9	6.2	5.9	5.6	6.0	5.9	5.9	5.8
Total OECD	38.1	33.1	34.5	36.2	35.4	35.6	36.2	36.7	35.7	35.0	36.2	35.7	35.7	35.4
FSU	6.8	6.4	6.8	6.5	6.7	6.4	6.8	6.6	6.4	6.3	6.6	6.6	6.6	6.6
Non-OECD Europe	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
China	13.4	13.7	14.4	13.6	14.8	15.0	15.4	15.5	15.5	15.4	15.5	15.2	15.1	15.3
Other Asia	10.4	9.4	9.7	10.2	10.8	10.7	10.4	10.5	10.1	10.5	10.4	10.6	10.6	10.8
Latin America	3.2	3.0	3.3	3.5	3.6	3.8	3.7	3.8	3.7	3.5	3.7	3.6	3.7	3.6
Middle East	7.8	7.1	7.7	8.2	8.4	8.4	8.7	8.7	8.8	8.9	8.7	9.0	8.6	9.3
Africa	2.2	1.9	2.0	1.9	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	2.1
Total Non-OECD	44.2	41.9	44.2	44.4	46.5	46.3	47.2	47.2	46.8	46.7	47.1	47.0	46.7	48.1
Total	82.3	75.1	78.7	80.6	81.9	82.0	83.4	83.9	82.4	81.7	83.3	82.7	82.5	83.5
<i>Year-on-year change</i>	<i>-0.1</i>	<i>-7.3</i>	<i>3.6</i>	<i>1.9</i>	<i>1.7</i>	<i>2.1</i>	<i>2.7</i>	<i>2.6</i>	<i>1.2</i>	<i>1.9</i>	<i>2.2</i>	<i>1.5</i>	<i>1.9</i>	<i>1.0</i>

¹ Preliminary and estimated runs based on capacity, known outages, economic runcuts and global demand forecast.

Figura 1: Consumo global de crudo en refinería [3].

Debido a esto, surgió el informe de Concawe “Refinery 2050: Conceptual Assessment” [4], el cual aborda el futuro del refino del petróleo y las posibles transformaciones necesarias, tanto a nivel tecnológico como político, junto con el impacto económico y social, para poder alcanzar un escenario energético sostenible y acorde a los objetivos ya planteados.

Todo esto lleva a la importancia de la descarbonización progresiva de las refinerías, como la refinería en la cual se va a centrar este trabajo, la refinería de CEPSA de La Rábida, Huelva, con un consumo anual en 2022 de 9.551.346 toneladas de crudo procesado, lo que se traduce en 1.484.322 toneladas de CO_{2eq} [5].

Tabla 1: Consumo de crudo anual y producción energética de La Rábida [5].

	2020	2021	2022
Crudo (t)	8.188.794	8.500.475	9.551.346
MWh bruta	727.187	745.906	598.187

Tabla 2: Emisiones de GEI de RLR [5].

t/año	CO _{2eq} (t)	Índice GEI tCO _{2eq} /t crudo
2020	1.418.108	0,173
2021	1.487.845	0,175
2022	1.484.322	0,155

Una parte importante de estas emisiones corresponde a la producción de hidrógeno para hidrotratamientos e hidrocracking, ya que el hidrógeno que se genera en procesos de refino como el reformado catalítico no es suficiente para satisfacer las necesidades de hidrógeno de los procesos mencionados. A nivel mundial, dicha producción de hidrógeno procede en un 80-85% del reformado de metano con vapor (SMR), lo cual supone emisiones de 8,89kg CO_{2eq}/kg H₂ producido [6].

Ante esta situación, resalta la importancia de la producción de hidrógeno por vías renovables que no liberen GEI a la atmósfera, como es el caso de la electrólisis, sin embargo, estas tecnologías aún están en fase de desarrollo y, aunque tienen un gran margen de mejora, hoy en día no están al nivel de producción de las tecnologías de producción de hidrógeno procedente de combustibles fósiles.

1.1. Mercado del hidrógeno en sector de refino de petróleo

Hoy en día, el sector del refino de petróleo es el sector con un mayor consumo de hidrógeno, estando casi parejo al del resto de la industria y representando sendos consumos prácticamente la totalidad del consumo mundial (Figura 4).

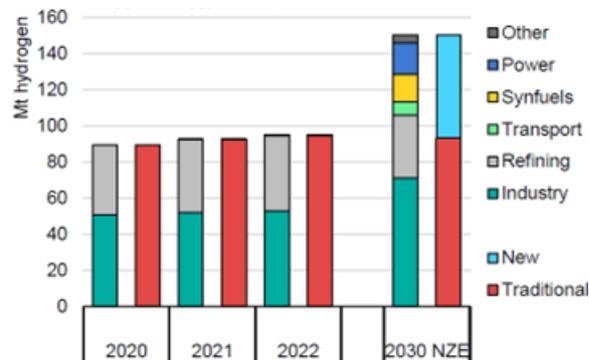


Figura 2: Uso de hidrógeno por sector 2020-2030 [7].

Como se puede apreciar en la Figura 4, hay una tendencia creciente, sin embargo, el hidrógeno usado proviene casi en su totalidad de técnicas de obtención tradicionales (a partir de fuentes fósiles). La perspectiva de 2030 en el escenario NZE (Net Zero Emisiones) es de un aumento en el uso del hidrógeno llegando a la cifra de 150Mt frente a las 95Mt de 2022, siendo aproximadamente un 40% del hidrógeno usado en ese escenario de origen de nuevas aplicaciones (electrólisis, biomasa, ...).

1.1.1. Mercado global del hidrógeno en el sector del refino de petróleo

En 2022, el uso de hidrógeno en el refino alcanzó las 41Mt, siendo este el consumo anual más alto hasta la fecha (Figura 5). Los grandes responsables de este crecimiento son Norte América y Medio Oriente, con un crecimiento anual conjunto de más de 1Mt, lo cual supone un 75% del crecimiento total. Por otro lado, China ha sido la única gran región de refino de petróleo que ha reducido su uso de hidrógeno (en torno a 0,5Mt), debido a la disminución del procesado de petróleo, como consecuencia de las restricciones de movilidad relacionadas con la pandemia [7].

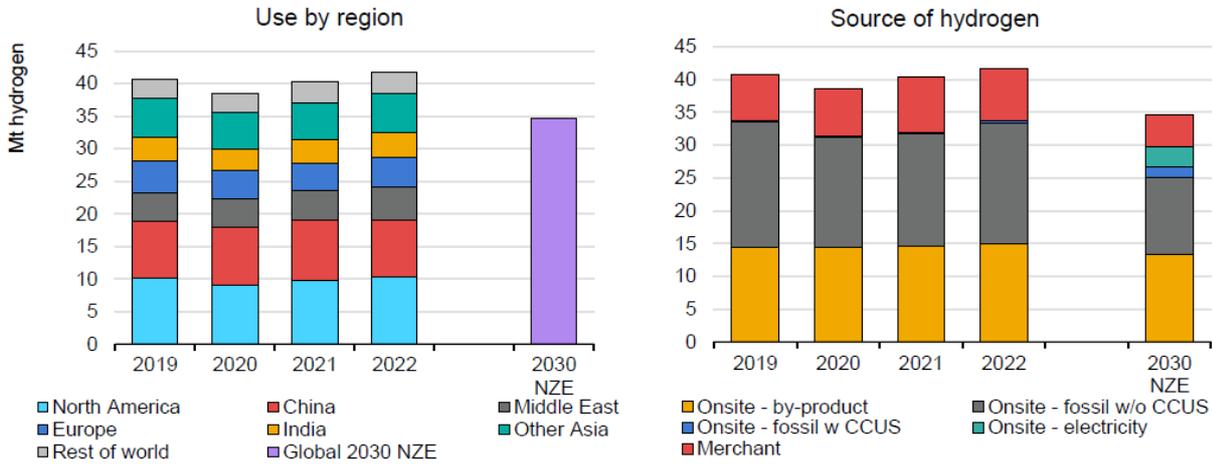


Figura 3: Uso de hidrógeno por región y fuente de obtención en refinería [7]

Cerca del 80% del hidrógeno utilizado en las refinerías es producido internamente. De este porcentaje, un 55% corresponde a producción exclusiva de hidrógeno, mientras que el resto se genera conjuntamente en diferentes etapas del proceso de refino. Menos del 1% del hidrógeno producido internamente se obtiene mediante tecnologías de bajas emisiones, como la electricidad y la captura y almacenamiento de carbono. El 20% restante del hidrógeno es suministrado por empresas externas, que principalmente utilizan tecnologías basadas en combustibles fósiles. Debido al escaso uso de tecnologías de bajas emisiones, la producción de hidrógeno en 2022 resultó en emisiones de 240-380 Mt de CO₂ a la atmósfera [7].

Cumplir con los requisitos del Escenario NZE (Net Zero Emissions) implica revertir la tendencia de aumento en la demanda de productos petrolíferos, lo cual traería como consecuencia un menor uso de hidrógeno en el refino, reduciéndose a menos de 35 Mt para 2030. Se espera que más del 15% de este hidrógeno provenga de fuentes de bajas emisiones. Aunque el hidrógeno de bajas emisiones puede aumentar la demanda y facilitar su producción, su uso en refinerías ha sido limitado debido a sus mayores costos en comparación con el hidrógeno de combustibles fósiles y la falta de políticas de apoyo. En 2022, solo se utilizaron 250 kt de hidrógeno de bajas emisiones en refinerías, similar a 2021. Se anticipa un aumento en 2023 con la nueva planta de electrólisis en Kuqa, China, pero los proyectos anunciados hasta la fecha solo cubrirían el 25% de las necesidades del Escenario NZE para 2030 [7].

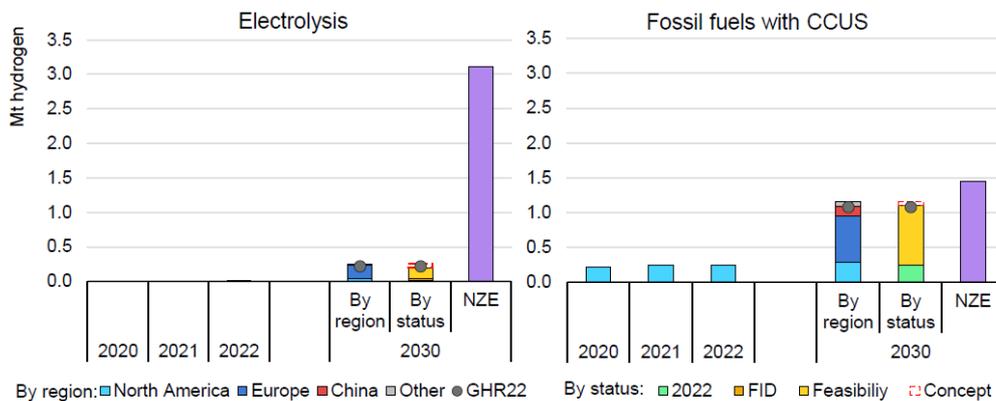


Figura 4: Producción interna de hidrógeno de bajas emisiones por tecnología, región y estatus 2020-2030 [7].

Los datos de la Figura 6 están basados en proyectos anunciados, con una capacidad de producción en refinería de hidrógeno de 1,3Mt para 2030, lo cual equivaldría a un 25% de la producción interna en el escenario NZE.

Las perspectivas de producción de hidrógeno con captura y almacenamiento de carbono se acercan bastante al objetivo del escenario NZE, sin embargo, en el caso de la electrólisis, los proyectos que existen para 2030 están muy lejos de cumplir el objetivo establecido, por lo que habría que fomentar el uso y desarrollo de dicha tecnología.

Se puede observar que Europa destaca en los proyectos que tiene de cara a 2030 tanto en captura y almacenamiento de carbono, como en electrólisis. Esto es debido a que, además de los objetivos globales, Europa tiene objetivos propios, más ambiciosos desde el punto de vista de la descarbonización.

Hay que mencionar que sólo el 10% de los proyectos de producción de hidrógeno vía electrólisis para 2030 hay llegado a la fase de decisión final de inversión (FID, Final Investment Decision) y ningún proyecto de captura y almacenamiento de carbono ha llegado a dicha fase aún [7].

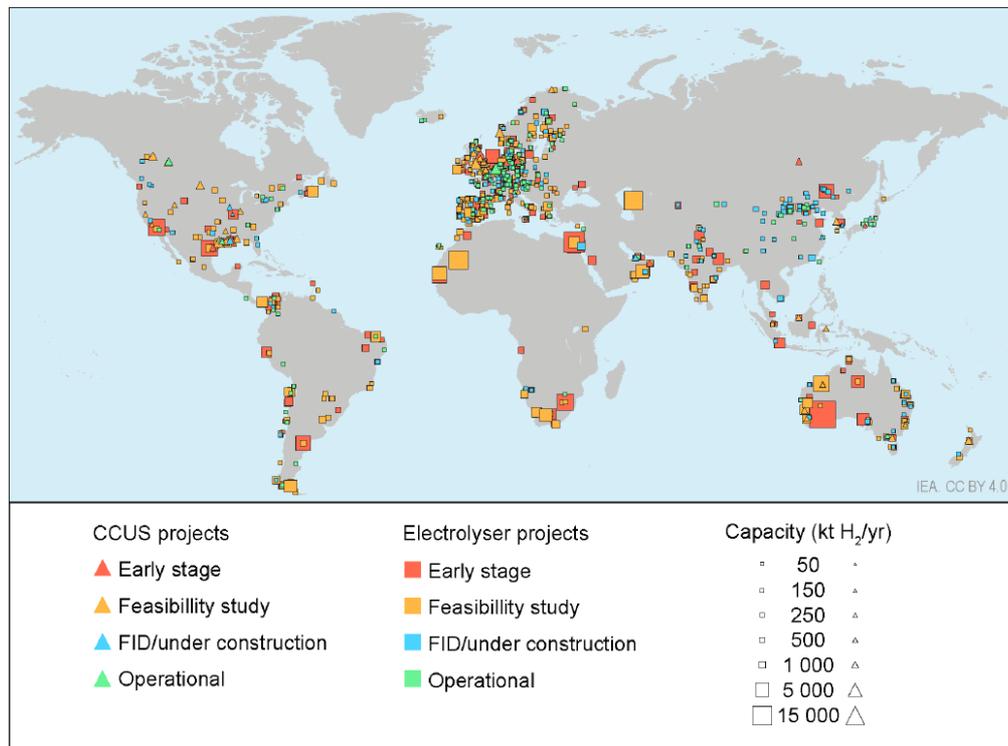


Figura 5: Mapa de proyectos anunciados de producción de hidrógeno de bajas emisiones [7].

Como se puede ver en el mapa de la Figura 7, Europa tiene muchos proyectos anunciados aunque con una baja capacidad la mayoría de ellos. Australia también destaca con el mayor proyecto de producción de hidrógeno vía electrólisis, con una capacidad esperada de 3,5Mt [8], pero dicho proyecto está aún en una fase muy temprana. Por otro lado se prevee un un aumento significativo en el número de proyectos a anunciar por parte de África, China, India, América Latina y Estados Unidos [7].

1.1.2. Mercado Europeo del hidrógeno en el sector de refino de petróleo

En 2022, la demanda total de hidrógeno en Europa fue de 8,2Mt, siendo el sector de refino de petróleo el responsable del 57% (4,7Mt) de dicha demanda con tendencia ascendente respecto a la demanda de 2020, seguido del la producción de amoníaco con un 24% (2,0Mt) con una tendencia descendente (Figura 8) [9].

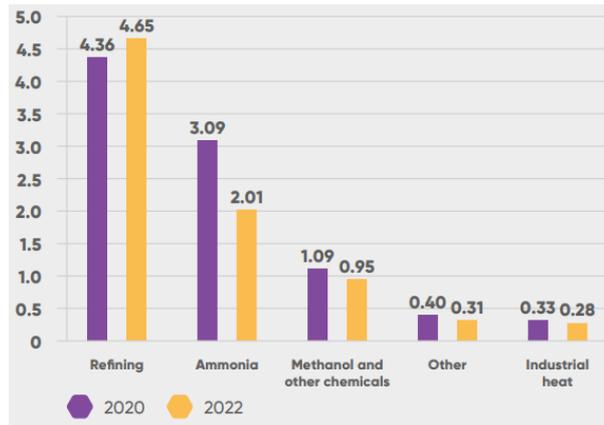


Figura 6: Demanda de hidrógeno en Europa en 2020 vs 2022 [9].

Los países de Europa con una mayor demanda de hidrógeno son Alemania (21%), Holanda (12%), Polonia (10%) y España (8%), siendo responsable el refino de aproximadamente la mitad de la demanda en los 3 primeros países y, en el caso de España, llegando a superar el 80% de su demanda total.

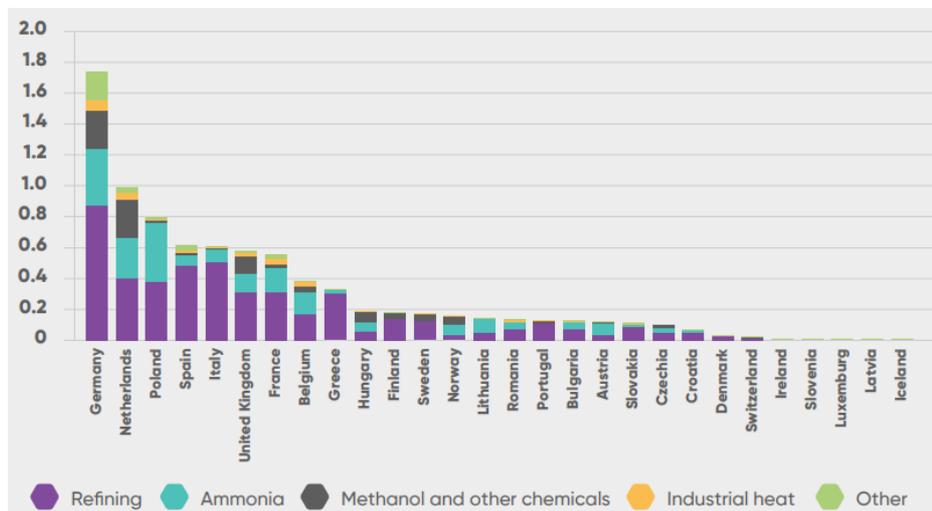


Figura 7: Demanda de hidrógeno en Europa por país y sector [9].

Este hidrógeno, casi en su totalidad, proviene de fuentes fósiles, por lo que hay multitud de proyectos anunciados para la producción de hidrógeno limpio. Para 2030, los demandantes en Europa preveen un consumo de 7,1Mt de hidrógeno limpio anualmente a través de 268 proyectos [9], aumentando a 7,4 Mt/año si se incluyen proyectos sin fecha de inicio definida. A pesar de algunas cancelaciones, nuevos proyectos han elevado la demanda proyectada en 1,3 Mt/año respecto a 2022. Los sectores de amoníaco y acero lideran la demanda, con aproximadamente 2 Mt/año cada uno. El 84% del hidrógeno limpio se producirá mediante electrólisis y el 16% restante mediante reforma de gas natural con captura de carbono. Un 45% de los proyectos ha avanzado más allá de la fase de viabilidad, y el 41% del consumo previsto para 2030 se estima que será hidrógeno limpio, en consonancia con los objetivos de la Directiva de Energías Renovables y la implementación del Mecanismo de Ajuste en la Frontera de Carbono (CBAM). Aunque el consumo anunciado representa el 87% de la demanda actual de hidrógeno en Europa, gran parte de este crecimiento proviene de nuevos proyectos en lugar de la sustitución directa del hidrógeno basado en fósiles.

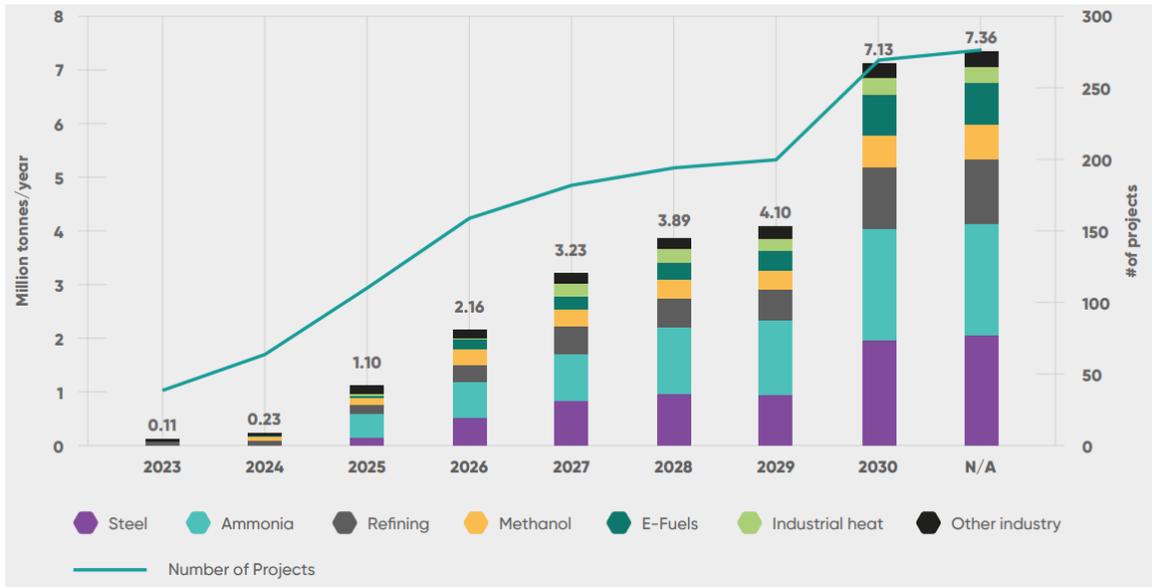


Figura 8: Producción anunciada de hidrógeno limpio y número de proyectos 2023-2030 [9].

Destaca principalmente el aumento de la producción de hidrógeno limpio por parte de la industria del acero y del amoníaco, mucho más significativo que el crecimiento por parte del refino ya que este último obtiene gran parte del hidrógeno por co-generación.

España encabeza la producción anunciada de hidrógeno limpio para 2030 en industria (1,34Mt/año), producción de amoníaco (0,622Mt/año) y refino (0,359Mt/año), siendo también bastante significativa la producción anunciada en el sector del acero (0,237Mt/año). Esto coloca a España en una situación con objetivos muy ambiciosos en los que desea consumir únicamente hidrógeno limpio 100% PtH (Power-to-Hydrogen), es decir, hidrógeno electrolítico (Figura 11), convirtiéndose así en el país de Europa con mayor consumo de hidrógeno electrolítico y el segundo país con mayor consumo total.

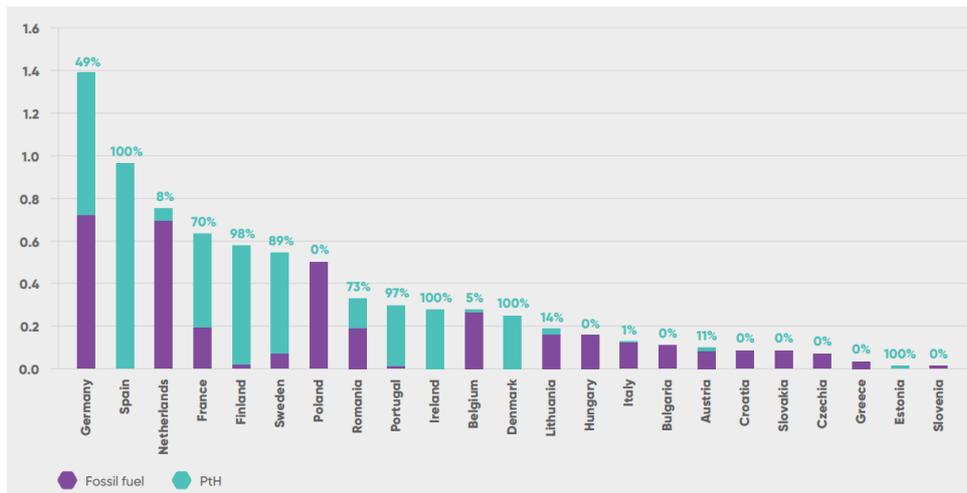


Figura 9: Consumo de hidrógeno en la UE por países de acuerdo con los planes anunciados para 2030 [9].

1.2. Puntos de consumo de hidrógeno en refinería

Los puntos de consumo de hidrógeno en refinería son los hidrotratamientos y el hidrocracking. La importancia del fomento del hidrocracking se debe al aumento progresivo del índice de pesados e impurezas en el crudo extraído. Los cortes pesados tienen menos valor y demanda en el mercado que los cortes medios o ligeros, por lo que conviene transformar dichos cortes. Por otro lado, las altas exigencias de desulfuración de los combustibles hacen que los hidrotratamientos tengan una gran importancia dentro de las refinerías.

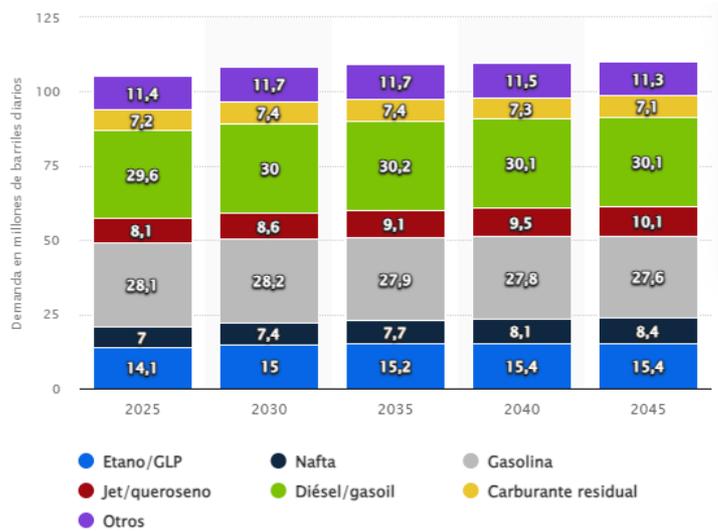


Figura 10: Perspectiva de la demanda de cortes de petróleo [10].

1.2.1. Hidrotratamientos

Los hidrotratamientos son procesos implantados en todas las refinerías (Figura 13) por la necesidad de eliminar impurezas en el crudo destilado, que consisten en hacer reaccionar con hidrógeno los cortes del crudo a tratar, provocando la purificación de estos. Dichos cortes pueden ser naftas, keroseno, diesel, alimentación del cracking catalítico (para la protección de catalizadores) o residuos pesados.

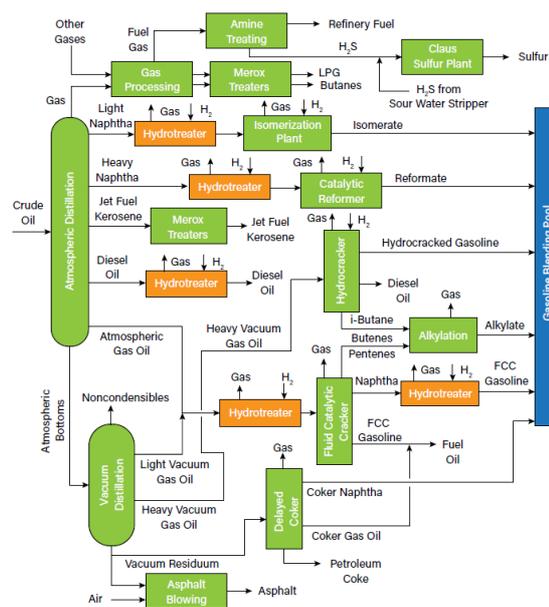
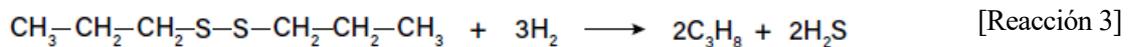
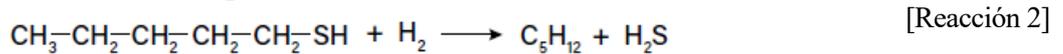
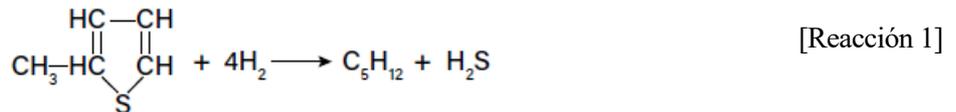


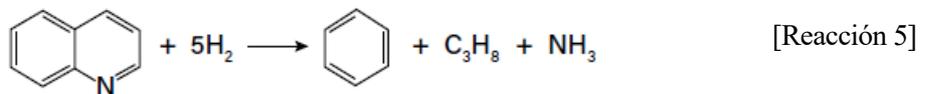
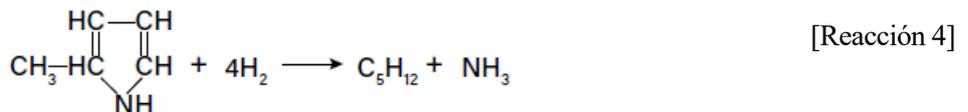
Figura 11: Esquema general de una refinería destacando el rol de los hidrotratamientos [11].

Dichas impurezas presentes en el crudo son:

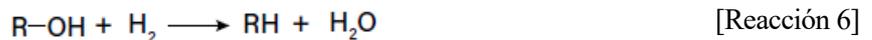
- Azufre (S): Es la impureza más importante a eliminar. Está presente en prácticamente todos los crudos extraídos en forma de mercaptanos, sulfuros, polisulfuros y tiofenos. El S es un gran veneno para catalizadores como los de Pt (los cuales tienen un alto precio e interesa proteger, siendo esenciales en otros procesos de la refinería) y las exigencias gubernamentales y medioambientales de contenido del S de los combustibles para limitar la contaminación por SO_x hacen que sea necesario un alto nivel de purificación. Las reacciones de desulfuración son:



- Nitrógeno (N): Es una impureza que con frecuencia se encuentra en el crudo extraído en forma de aminas o derivados de la piridina, la cual reacciona con hidrógeno para dar amoníaco. Es necesaria la eliminación de esta impureza para evitar la contaminación por NO_x originados en la combustión de dicho combustible. Las reacciones de desnitrificación son:



- Oxígeno (O): Esta impureza se encuentra en menor concentración en el crudo extraído, normalmente en forma de radical OH y no como gas, y reacciona con hidrógeno para dar agua. La importancia de la eliminación de esta impureza radica en que su presencia baja la calidad del combustible. Las reacciones de eliminación de O son:



- Metales: Los metales presentes en el crudo han de ser eliminados porque, al igual que el S, provocan un envenenamiento de catalizadores de metales preciosos, además de que se pueden quedar depositados en los motores de combustión y su combustión también puede provocar la emisión de gases muy contaminantes [11].

1.2.1.1. Condiciones de operación

Las reacciones mencionadas involucradas en el hidrot ratamiento son fuertemente exotérmicas, por lo que, desde el punto de vista del equilibrio, se ven favorecidas a bajas temperaturas. Sin embargo, desde el punto de vista de la cinética de reacción, esta se ve favorecida a altas temperaturas, por lo que hay que establecer una temperatura que haga que el equilibrio se desplace en el sentido deseado y que lo haga a una velocidad óptima.

Hay que tener en cuenta que esta temperatura no debe ser excesivamente alta para evitar que se produzca cracking o formación de coque

Las condiciones de operación de los hidrotratamientos pueden variar mucho dependiendo de la severidad requerida por la alimentación, ya que los cortes más pesados requieren unas condiciones de operación más severas (Tabla 1).

Los rangos operacionales típicos para las distintas alimentaciones al proceso son:

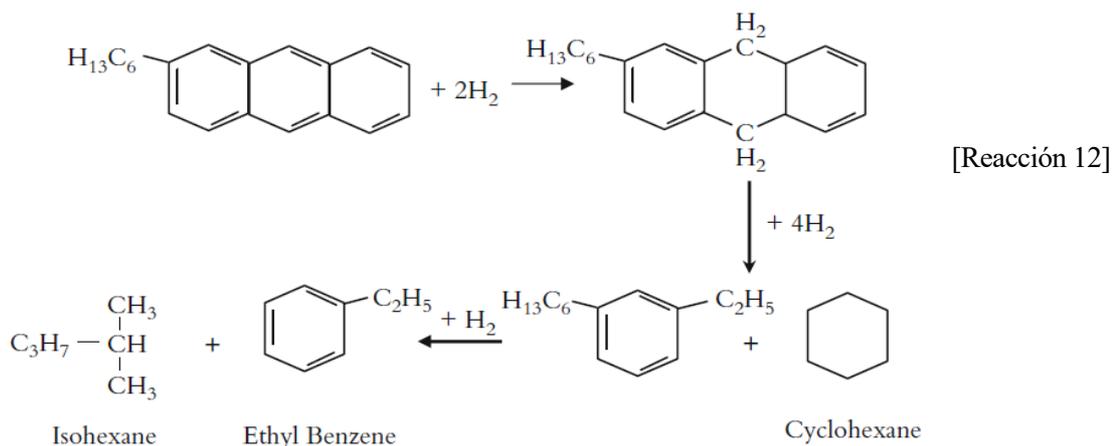
Tabla 3: Condiciones típicas de operación de los hidrotratamientos en función de la alimentación [12].

Parámetro	Alimentación				
	Nafta	Keroseno	Gasoil	Gasoil de vacío	Residuo
Temperatura [°C]	260-300	300-340	320-350	360-380	360-380
Presión parcial de H ₂ [bar]	5-10	15-30	15-40	40-70	120-160
LHSV*[h ⁻¹]	4-10	2-4	1-3	1-2	0.15-0.30
Ratio H ₂ /HC[m ³ /m ³]	36-48	36-48	36-48	36-48	12-24

*LHSV: flujo volumétrico de líquido a 15°C (ft³/h)/volumen de catalizador (ft³).

1.2.2. Hidrocracking

El hidrocracking es un proceso de transformación de cortes pesados, típicamente residuo de la columna de vacío y cortes con alto contenido aromático, en cortes más ligeros (gasolinas, diésel y keroseno), además de depurar las impurezas de la alimentación, a través de severas condiciones de temperatura y presión (altas presiones de H₂). Se puede asemejar a una operación conjunta de un hidrotratamiento con cracking catalítico, sin embargo, el hidrocracking no busca sustituir al cracking catalítico ya que la alimentación de ambos procesos es distinta.



- 6- Reacciones propias de hidrotratamientos: Como el hidrocracking se puede asemejar a un hidrotratamiento muy severo, se producen las reacciones ya mencionadas en los hidrotratamientos en este proceso también.

1.2.2.1. Condiciones de operación

Cabe destacar que la mayoría de las reacciones expuestas son fuertemente exotérmicas, lo cual hace al proceso, en su conjunto, exotérmico, al igual que con los hidrotratamientos, por lo en este proceso el equilibrio se ve favorecido por bajas temperaturas, mientras que desde el punto de vista de la cinética, interesan temperaturas altas. Sin embargo, el límite de la temperatura no está impuesto por el cracking térmico, sino la degradación térmica del crudo procesado y del catalizador usado.

Actualmente se pueden distinguir 2 tipos de hidrocracking:

- Hidrocracking suave: Este proceso, relativamente nuevo, ha estado ganando interés en las refinerías ya que el reactor donde se produce el proceso puede lograrse a partir de un revamping de una unidad de hidrotratamiento, que, aun teniendo un bajo rendimiento de craqueo, hace que se reduzca la carga de alimentación a la unidad de cracking catalítico. Dicha unidad de hidrocracking suave da como producto principalmente gas oil con un índice de S bajo o muy bajo [12].

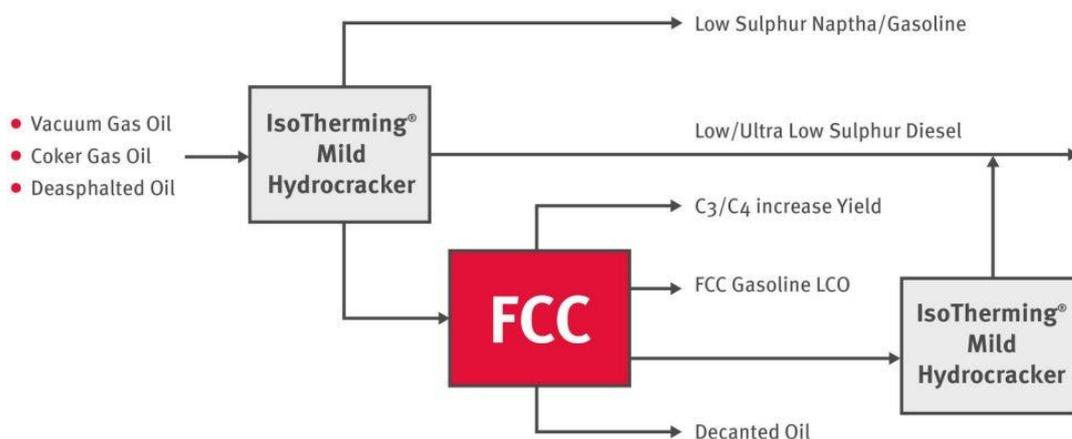


Figura 13: Configuración de la tecnología IsoTherming para hidrocracking suave de la empresa Elesent [13]

- Hidrocracking convencional: Este proceso se puede dar en una o dos etapas. En el hidrocracking convencional de una etapa todo el proceso transcurre en un mismo equipo, por lo que, al haber presencia de S, no se pueden usar catalizadores de Pt/Pd y debido a ello se usan catalizadores de

Ni/Mo en base de alúmina. Los productos deben ir a un separador donde el hidrógeno sin reaccionar se recircula al reactor, el producto gaseoso se considera residuo al llevar las impurezas extraídas de la alimentación (por lo que no es apto para fuel gas) y el producto líquido se pasa a una columna de destilación donde se separan los diferentes cortes, estando el residuo de cola muy saturado, usándose este para lubricantes.

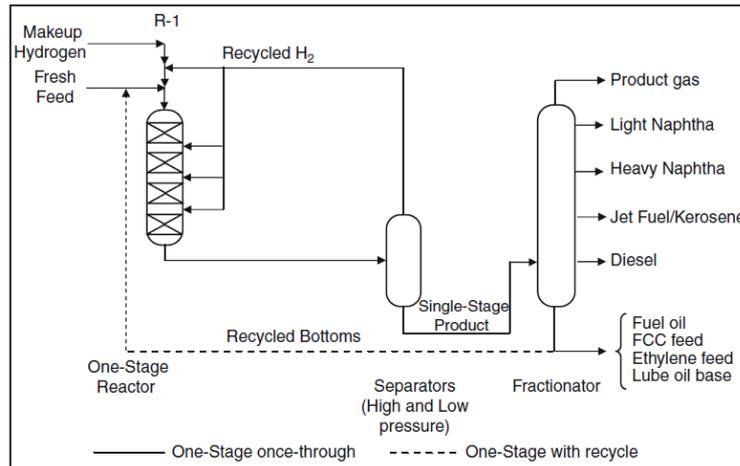


Figura 14: Diagrama simplificado del proceso de hidrocracking de una etapa [12].

En el hidrocracking convencional de dos etapas, El proceso tiene lugar en dos reactores; en el primero se produce el hidrotratamiento y en el segundo el hidrocracking. Si se tiene una separación intermedia entre los dos reactores, se puede usar catalizadores de Pt/Pd en el segundo reactor para obtener un mejor rendimiento de craqueo (aunque también son más caros).

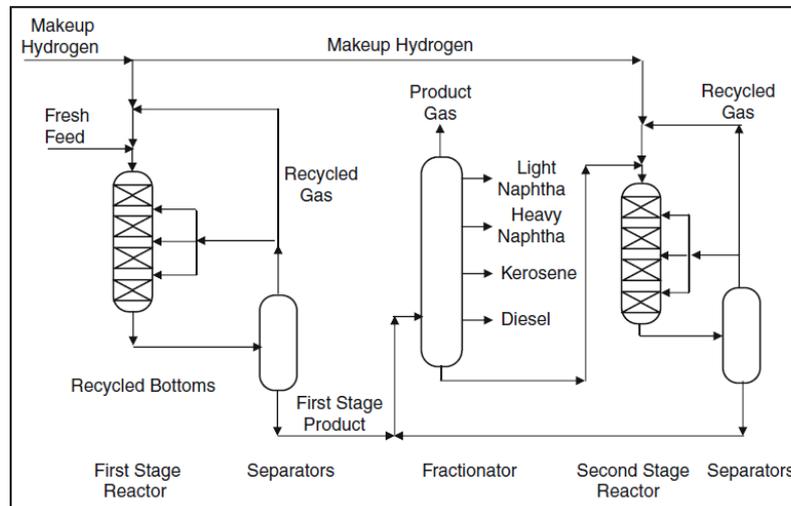


Figura 15: Diagrama simplificado del proceso de hidrocracking de dos etapas [12].

Como ya se ha comentado, estos tipos de hidrocracking tienen condiciones de operación distintas, sobre todo en lo referente a presión parcial de hidrógeno (Tabla 2), lo cual hace que el hidrocracking convencional precise un mayor aporte de hidrógeno que el hidrocracking suave. Además de que, al conseguir el convencional mayores conversiones de craqueo, el consumo de hidrógeno también es mayor.

Tabla 4: Condiciones típicas de operación de hidrocracking [12].

Parámetro	Hidrocracking suave	Hidrocracking una etapa / primera etapa	Hidrocracking segunda etapa
Temperatura [°C]	350-440	350-440	250-340
Presión parcial de H ₂ [bar]	35-70	85-140	85-140
LHSV*[h ⁻¹]	0.3-1.5	0.5-2.0	0.5-2.0
Conversión [%]	20-70	70-100	70-100

La segunda etapa del hidrocracking de dos etapas tiene las mismas condiciones de operación, pero con una temperatura más baja, para proteger el catalizador de la degradación térmica.

1.3. Vías de obtención de hidrógeno

Tanto los hidrotratamientos como el hidrocracking exigen grandes demandas de hidrógeno, que no pueden ser abastecidas con la producción interna o co-generación de la refinería (reformado catalítico). Por ello, es necesaria una producción externa, como el reformado con vapor, la gasificación de biomasa o la electrólisis.

1.3.1. Producción interna

1.3.1.1. Reformado catalítico

El reformado catalítico es una de las principales unidades de producción de gasolina en las refinerías, responsable de hasta el 37% de la producción total de gasolina. La nafta obtenida de la unidad de destilación del crudo se hidrotrata para eliminar S, N, O y metales, que pueden desactivar el catalizador del reformador y, se fracciona en una unidad de destilación en nafta ligera, compuesta principalmente de C₅-C₆, y nafta pesada, compuesta principalmente de hidrocarburos C₇-C₁₀. Es crucial eliminar el C₆ de la alimentación del reformador ya que forma benceno, considerado carcinógeno al quemarse. El reformador de nafta pesada produce hidrógeno, que puede reciclarse al hidrotratador de nafta, y el excedente se envía a otras unidades que demandan hidrógeno, como los hidrotratamientos y el hidrocracking [14], aunque el hidrógeno obtenido no es puro, por lo que habría que purificarlo de impurezas antes de introducirlo en dichos procesos.

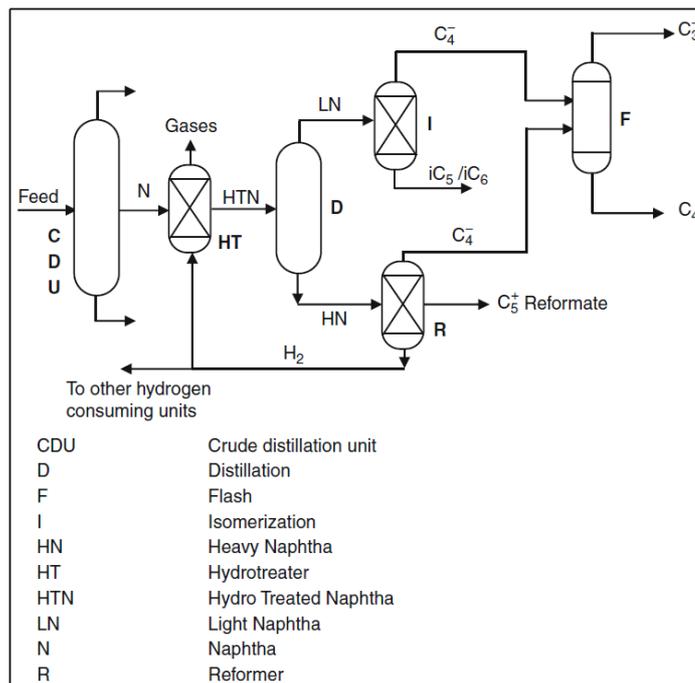
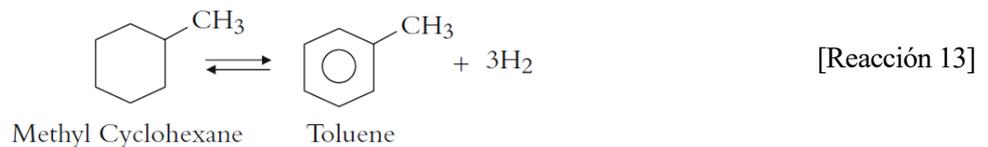


Figura 16: Esquema del proceso de reformado catalítico [14].

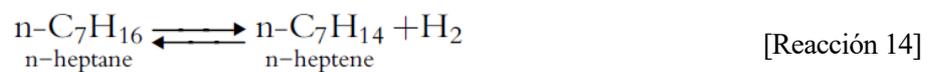
La nafta ligera se isomeriza en la unidad de isomerización para obtener un mayor número de octanos en esta. El índice de octano se define como el porcentaje en volumen de iso-octano en una mezcla de iso-octano y n-heptano que produce una detonación de cierta intensidad durante la prueba del combustible. El índice de octano en los hidrocarburos puros varía; en las parafinas, iso-parafinas y naftenos, el índice de octano disminuye a medida que aumenta el número de carbonos, sin embargo, para el caso de los aromáticos, el índice de octano aumenta con el número de carbonos [14].

Las reacciones que se dan en reformado catalítico son las siguientes [14]:

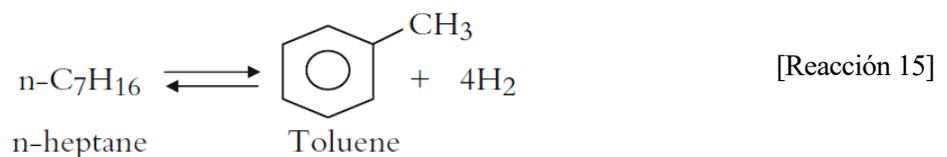
- Deshidrogenación de naftenos para dar aromáticos:



- Deshidrogenación de parafinas para dar olefinas:



- Deshidrociclación de parafinas para dar aromáticos:



- Isomerización de parafinas ligeras:



Todas las reacciones expuestas son fuertemente endotérmicas, a excepción de la reacción de isomerización, la cual es moderadamente exotérmica. Sin embargo, esta última no compensa las demás, haciendo que el proceso en su conjunto sea altamente endotérmico, precisando un gran aporte de energía.

Las variables de operación típicas del reformado catalítico son:

Tabla 5: Condiciones típicas de operación de reformado catalítico [14].

Parámetro	Valor
Temperatura [°C]	500
Presión [bar]	3-25
LHSV*[h ⁻¹]	1-3
Índice de octanos del producto [-]	90-104

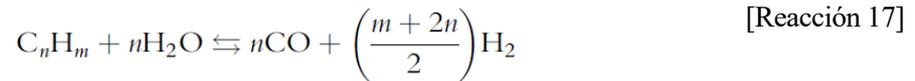
Las condiciones de operación pueden variar dependiendo de la tecnología usada para el reformado catalítico y las conversiones de las reacciones van desde una conversión del 10% para la Reacción 15, hasta un 98% para la Reacción 13 [14].

1.3.2. Producción externa

1.3.2.1. Reformado con vapor

El reformado con vapor es la mayor vía de producción de hidrógeno que existe actualmente en la cual se obtiene hidrógeno a partir de hidrocarburos ligeros. La alimentación que se usa en el proceso suele contener S, por lo que se elimina en un pretratamiento con un lecho de zinc, para que así no envenene el catalizador del reformador, el cual es de níquel en base de alúmina [15].

La reacción que se produce en el proceso, para un hidrocarburo genérico sería:



El monóxido de carbono generado en el proceso también reacciona con el vapor de agua a través de la Reacción 18 y en presencia de un catalizador de óxido de hierro. Esta corriente de salida del reformador, rica en monóxido de carbono, se enfría (a unos 350°C) para favorecer dicha reacción [15].



La Reacción 17 es fuertemente endotérmica mientras que la Reacción 18 es ligeramente exotérmica, por lo que el proceso en conjunto es altamente endotérmico y precisa grandes cantidades de energía.

El proceso se ve favorecido por altas temperaturas, alta relación O/C (relación vapor-carbono) y bajas presiones. Sin embargo, en la práctica, dichas condiciones se ven limitadas; la temperatura se limita a 800-900°C por límite térmico de los materiales, la relación O/C se limita a 4-6 para evitar un excesivo consumo de vapor y la presión se limita a 15-30 bar para evitar un excesivo tamaño de los equipos [16].

Para unas condiciones dadas, la composición de los productos obtenidos en el proceso es:

Tabla 6: Composición de productos del reformado con vapor, para diferentes alimentaciones a 850°C, 24bar y ratio O/C de 4 [16].

Composición (%vol)	Alimentación			
	Metano	Gas natural	LPG*	Nafta
CH ₄	3.06	2.91	2.39	2.12
CO	12.16	12.62	13.62	14.17
CO ₂	9.66	10.40	12.73	14.19
H ₂	75.12	73.98	71.86	69.52
N ₂	-	0.38	-	-

*LPG: Gases Licuados del Petróleo.

Se puede ver que el metano es la mejor alimentación al proceso ya que proporciona una composición más rica en hidrógeno, sin embargo, ese porcentaje no es suficiente para comercializarlo y debe ser tratado en una unidad de adsorción, hasta obtener una pureza de hidrógeno de 99,9%.

1.3.2.2. Gasificación de biomasa

La gasificación de biomasa consiste en la descomposición termoquímica de compuestos orgánicos sólidos o líquidos en una fase de gas (syngas) y una fase sólida (char). El syngas, que tiene un alto poder calorífico, se puede utilizar para generar energía o producir biocombustibles. Este proceso, que implica una oxidación parcial de la biomasa con un agente gasificante (como aire, oxígeno, vapor o CO₂), es una forma eficiente de aprovechar la biomasa para la producción de energía, y su desarrollo está motivado por preocupaciones ambientales y el aumento de los precios del petróleo.

El syngas contiene monóxido de carbono, hidrógeno, metano y dióxido de carbono, junto con otros hidrocarburos y gases indeseables como SH₂ y HCl. El char es una mezcla de carbono no convertido y cenizas. La eficiencia de la conversión depende de la tecnología de gasificación y las condiciones operativas.

Las reacciones de gasificación son principalmente endotérmicas y requieren energía, que se proporciona mediante la oxidación parcial de la biomasa en procesos autotérmicos (internamente calentados) o alotérmicos (externamente calentados). Las etapas del proceso incluyen oxidación, secado, pirólisis y reducción. Una etapa adicional puede descomponer alquitranes en hidrocarburos ligeros [17].

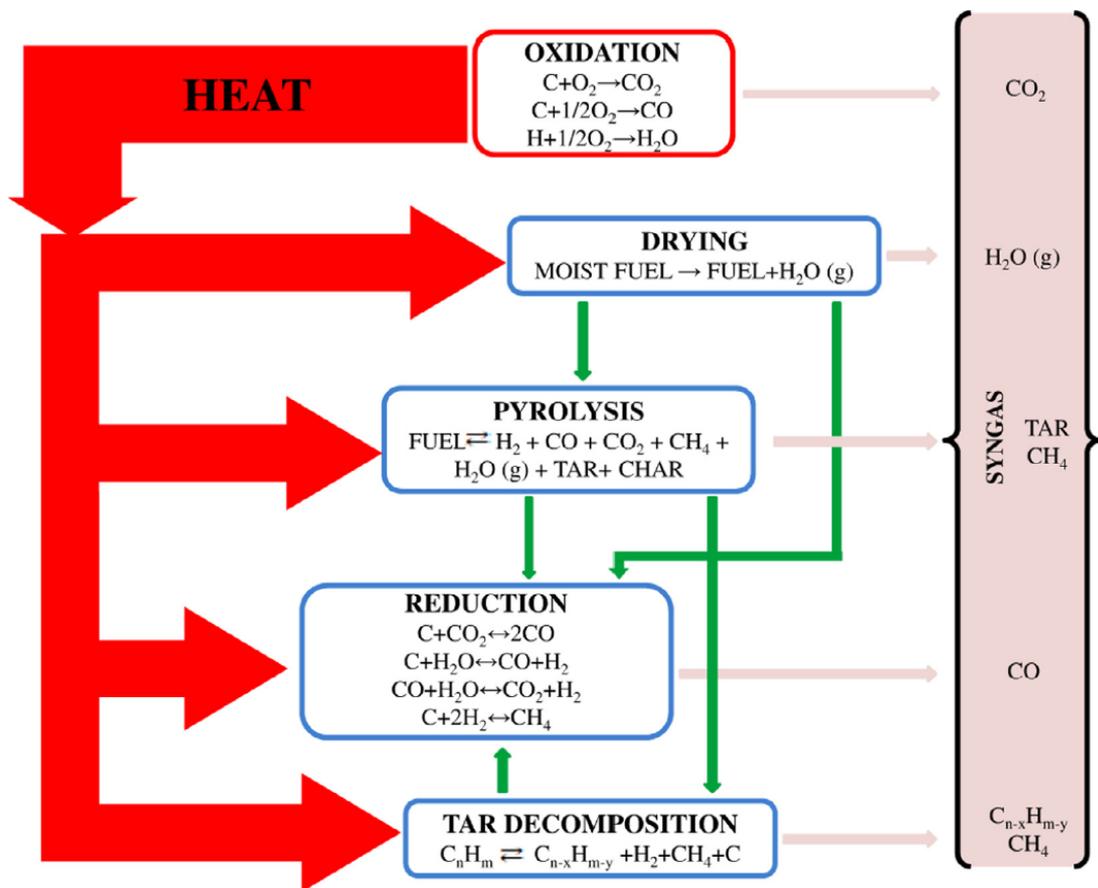


Figura 17: Esquema del proceso de gasificación de biomasa con las reacciones involucradas en cada etapa [17].

Como ya se ha dicho, el syngas contiene hidrógeno, sin embargo, este viene acompañado de otros compuestos de los que debe ser separado para poder utilizar dicho hidrógeno (hasta concentraciones de >99.9%) en procesos de hidrotatamientos o hidrocracking.

1.3.2.3. Electrólisis

La electrólisis es un proceso de producción de hidrógeno que se descubrió hace más de 200 años. Este método descompone el agua en hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de una corriente eléctrica y calor, ya que el proceso es altamente endotérmico. Aunque todavía no es tan competitivo económicamente como el reformado con vapor, se espera que la electrólisis alcance competitividad en los próximos años debido a los avances en el diseño de electrolizadores, la disminución de los precios de la electricidad renovable y el aumento de los precios de las emisiones de carbono.

Existen diferentes tipos de electrólisis determinados por la temperatura y el pH. La electrólisis a baja temperatura (60-80 °C) y a alta temperatura (800-1000 °C) son las principales. La primera requiere más energía eléctrica y es adecuada para la producción a gran escala cuando se dispone de energía renovable excedente. Según el pH, la electrólisis a baja temperatura se divide en:

- Medio ácido: Utiliza iones H^+ para el transporte iónico, pero presenta problemas de corrosión, por lo que se desarrollaron los electrolizadores PEM.
- Medio básico: Utiliza iones OH^- para el transporte iónico, con una solución de KOH o NaOH como electrolito, y es la base de los electrolizadores alcalinos.

La electrólisis a alta temperatura, aunque requiere menos potencial para la reacción, necesita alcanzar temperaturas muy altas. Los electrolizadores SOEC se basan en este tipo de electrólisis [18].

La reacción global del proceso es:



Sin embargo, dependiendo del tipo de electrolizador usado, las reacciones en el ánodo y en el cátodo variarán, pero la reacción global siempre será la misma.

1.3.2.3.1. Electrolizadores alcalinos

Los electrodos metálicos se sumergen en un medio básico (KOH o NaOH) a baja temperatura, la cual llega hasta 90°C. Por los electrodos pasa una corriente de 0,4-0,5A/cm² con un voltaje de 2,2-2,5V obteniendo una eficiencia del 60-70%. Los electrodos están separados por una membrana que permite el paso de los iones OH^- e impidiendo el paso de las moléculas de H_2 y O_2 . Esta tecnología de electrolizadores es la más antigua y la que más avanzada técnicamente está, dando un H_2 con una pureza del 99,9% en base seca y caudales de H_2 de 60kg/h (670 Nm³/h).

Las reacciones involucradas en el proceso de electrólisis a través de los electrolizadores alcalinos son:

- En el ánodo, el electrodo donde se lleva a cabo la oxidación:



- En el cátodo, el electrodo donde se lleva a cabo la reducción:



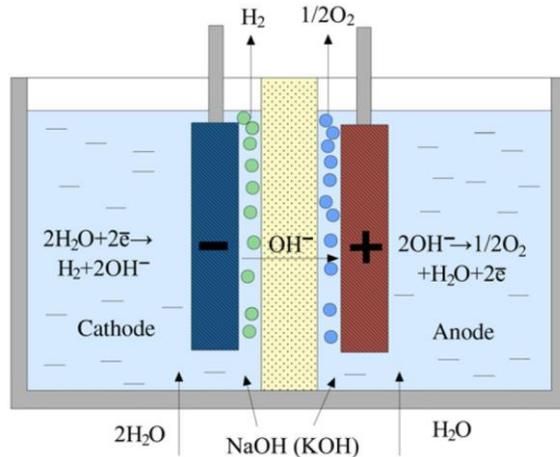


Figura 18: Esquema del funcionamiento de una celda de un electrolizador alcalino [18]

1.3.2.3.2. Electrolizadores PEM

Los electrolizadores de membrana de intercambio protónico (PEM) constan de electrodos sumergidos en agua desionizada a baja temperatura, hasta 90°C. En presencia de catalizadores de Pt en el cátodo y IrO₂ en el ánodo, se consiguen eficiencias del 80% haciendo pasar una corriente de 1-1,5 A/cm² con un voltaje de 1.8-1,9V. Entre los electrodos hay una membrana que permite el paso de los iones H⁺ e impide el paso de las moléculas de H₂ y O₂. Este tipo de electrolizadores es una tecnología relativamente nueva que aún tiene que madurar técnicamente, pero posee un gran potencial. De ellos se obtiene H₂ con una pureza del 99,9% en base seca y caudales de 10Nm³/h, sin embargo, las células (de menor tamaño que las alcalinas) tienen posibilidad de combinación para obtener caudales mayores. Por otro lado, aunque requiere un menos coste de aporte eléctrico, el alto coste de los catalizadores usados encarece el proceso.

Las reacciones involucradas en el proceso de electrólisis a través de los electrolizadores PEM son:

- En el ánodo, el electrodo donde se lleva a cabo la oxidación:



- En el cátodo, el electrodo donde se lleva a cabo la reducción:

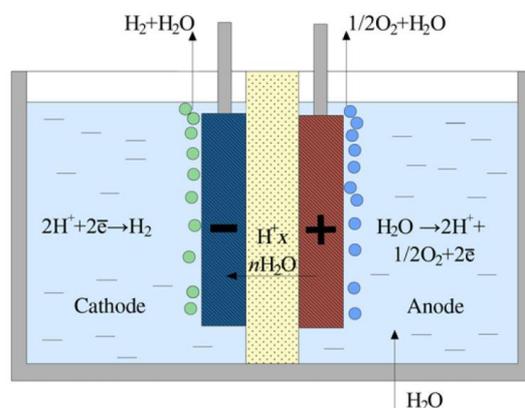


Figura 19: Esquema del funcionamiento de una celda de un electrolizador PEM [18]

1.3.2.3.3. Electrolizadores SOEC

Los electrolizadores de óxido sólido (SOEC) tiene los electrodos (comúnmente de ZrO_2 estabilizado con óxidos de itrio y escandio) sumergidos en vapor a una alta temperatura (800-1000°C) lo cual hace que sea necesario un menor aporte de electricidad, pero por otro lado también se obtienen problemas en los materiales debido a esas altas temperaturas. Se ha demostrado que alcanza eficiencias cercanas al 100% al aportarle una corriente de 3.6 A/cm² con un voltaje de 1.48V. Los electrodos están separados por una membrana cerámica que permite el paso de los iones O^{2-} , pero impide el paso de las moléculas de H_2 . Esta tecnología da como producto un H_2 con un 99.9% de pureza, sin embargo, al igual que los electrolizadores PEM, es una tecnología que necesita maduración, aunque tiene gran potencial. La gran desventaja frente al resto es el enorme aporte de calor externo que precisa para alcanzar las temperaturas mencionadas.

Las reacciones involucradas en el proceso de electrólisis a través de los electrolizadores SOEC son:

- En el ánodo, el electrodo donde se lleva a cabo la oxidación:



- En el cátodo, el electrodo donde se lleva a cabo la reducción:

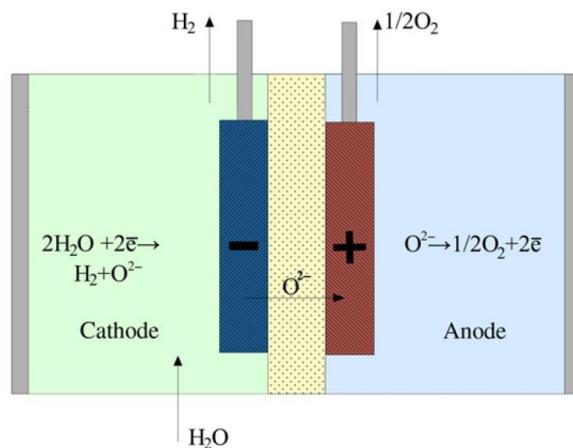
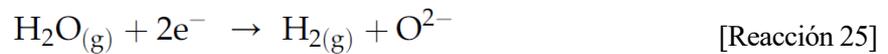


Figura 20: Esquema del funcionamiento de una celda de un electrolizador SOEC [18]

2 MODELIZACIÓN DE UNA UNIDAD DE HIDROCRACKING

2.1. Pseudocomponentes

El balance se puede simplificar al considerar las corrientes, de las cuales se desconoce la composición exacta, como una agrupación de unas pocas clases equivalentes, llamadas pseudocomponentes o la técnica “lumping” [19]. Por ello cada pseudocomponente tiene un número de C, H, S y N (átomos que están presentes en el balance, el resto de átomos se ha considerado despreciable para dicho balance). Los pseudocomponentes que se han usado en el balance, junto con el número de componente asociado a cada uno se presenta a continuación:

Tabla 7: Pseudocomponentes presentes en el modelo.

Número	Pseudocomponente	Fórmula
1	MERCAPTANOS	$C_7H_{16}S$
2	TIOFENOS	$C_{14}H_{24}S$
3	AMINAS	$C_{12}H_{27}N$
4	PIRIDINA	$C_{12}H_{19}N$
5	OLEFINAS	C_7H_{14}
6	AROMÁTICOS	$C_{17}H_{28}$
7	FUEL OIL PESADO	$C_{36}H_{74}$
8	LUBRICANTES	$C_{34}H_{70}$
9	PARAFINAS PESADAS	$C_{28}H_{58}$
10	NAFTENOS	$C_{17}H_{34}$
11	ASFALTENOS	$C_{55}H_{60}S_1N_1O_2$
12	RESINAS	$C_{45}H_{72}N_1O_3$
13	GASOLINA	C_7H_{16}
14	KEROSENO	$C_{12}H_{26}$
15	DIESEL	$C_{17}H_{36}$
16	AMONIACO	NH_3
17	SULFHÍDRICO	SH_2
18	HIDRÓGENO	H_2

Cabe aclarar que los pseudocomponentes 16, 17 y 18 (amoniaco, sulfhídrico e hidrógeno molecular) corresponden a compuestos reales, no a pseudocomponentes en sí. Sin embargo, por comodidad, siempre se hablará de pseudocomponentes en el balance, aunque dentro de estos se incluyan dichos compuestos reales.

El número de carbonos de la mayoría de pseudocomponentes se ha obtenido de la Figura 21, tomando un valor medio de cada rango.

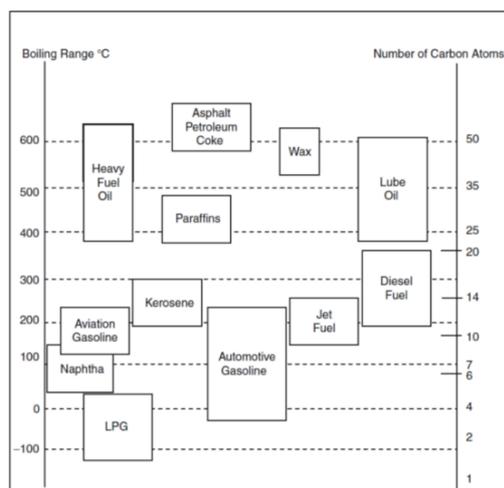


Figura 21: Relación entre número de átomos de carbono y temperatura de ebullición [20].

2.2. Reacciones

En el modelo de EES se han considerado que tienen lugar 10 reacciones basadas en lo visto en el apartado 4.2. Para simplificar el código se ha hecho coincidir el número de reacción con el reactivo limitante de dicha reacción, ya que el hidrógeno siempre va a estar en exceso. Dichas reacciones son las siguientes:

Tabla 8: Reacciones consideradas en el balance.

Número	Reacción
1	$v_{1\ 1}C_7H_{16}S + v_{18\ 1}H_2 \rightarrow v_{13\ 1}C_7H_{16} + v_{14\ 1}C_{12}H_{26} + v_{15\ 1}C_{17}H_{36} + v_{17\ 1}SH_2$
2	$v_{2\ 2}C_{14}H_{24}S + v_{18\ 2}H_2 \rightarrow v_{13\ 2}C_7H_{16} + v_{14\ 2}C_{12}H_{26} + v_{15\ 2}C_{17}H_{36} + v_{17\ 2}SH_2$
3	$v_{3\ 3}C_{12}H_{27}N + v_{18\ 3}H_2 \rightarrow v_{13\ 3}C_7H_{16} + v_{14\ 3}C_{12}H_{26} + v_{15\ 3}C_{17}H_{36} + v_{16\ 3}NH_3$
4	$v_{4\ 4}C_{12}H_{19}N + v_{18\ 4}H_2 \rightarrow v_{13\ 4}C_7H_{16} + v_{14\ 4}C_{12}H_{26} + v_{15\ 4}C_{17}H_{36} + v_{16\ 4}NH_3$
5	$v_{5\ 5}C_7H_{14} + v_{18\ 5}H_2 \rightarrow v_{13\ 5}C_7H_{16} + v_{14\ 5}C_{12}H_{26} + v_{15\ 5}C_{17}H_{36}$
6	$v_{6\ 6}C_{17}H_{28} + v_{18\ 6}H_2 \rightarrow v_{13\ 6}C_7H_{16} + v_{14\ 6}C_{12}H_{26} + v_{15\ 6}C_{17}H_{36}$
7	$v_{7\ 7}C_{36}H_{74} + v_{18\ 7}H_2 \rightarrow v_{13\ 7}C_7H_{16} + v_{14\ 7}C_{12}H_{26} + v_{15\ 7}C_{17}H_{36}$
8	$v_{8\ 8}C_{34}H_{70} + v_{18\ 8}H_2 \rightarrow v_{13\ 8}C_7H_{16} + v_{14\ 8}C_{12}H_{26} + v_{15\ 8}C_{17}H_{36}$
9	$v_{9\ 9}C_{28}H_{58} + v_{18\ 9}H_2 \rightarrow v_{13\ 9}C_7H_{16} + v_{14\ 9}C_{12}H_{26} + v_{15\ 9}C_{17}H_{36}$
10	$v_{10\ 10}C_{17}H_{34} + v_{18\ 10}H_2 \rightarrow v_{13\ 10}C_7H_{16} + v_{14\ 10}C_{12}H_{26} + v_{15\ 10}C_{17}H_{36}$

Tabla 9: Coeficientes estequiométricos para cada reacción j (filas) y pseudocomponente i (columnas).

v_{ij}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1
2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	1	5
3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1
4	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	5
5	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1
6	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	4
7	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	2
8	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	2	0	0	1
9	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	4	0	0	0	0	3
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1

Como no se conoce la estequiometría exacta de las reacciones, estas han sido declaradas en el balance de la manera más general posible, declarando los coeficientes estequiométricos como variables para poder cambiarle el valor fácilmente una vez se obtengan los datos necesarios. En principio se han escrito las reacciones con un coeficiente estequiométrico del reactivo limitante igual a la unidad y el resto de los coeficientes puestos de tal forma que la reacción quede ajustada y el balance atómico se cumpla, ya sea con valores numéricos o con una relación respecto al reactivo limitante.

2.3. Diagrama

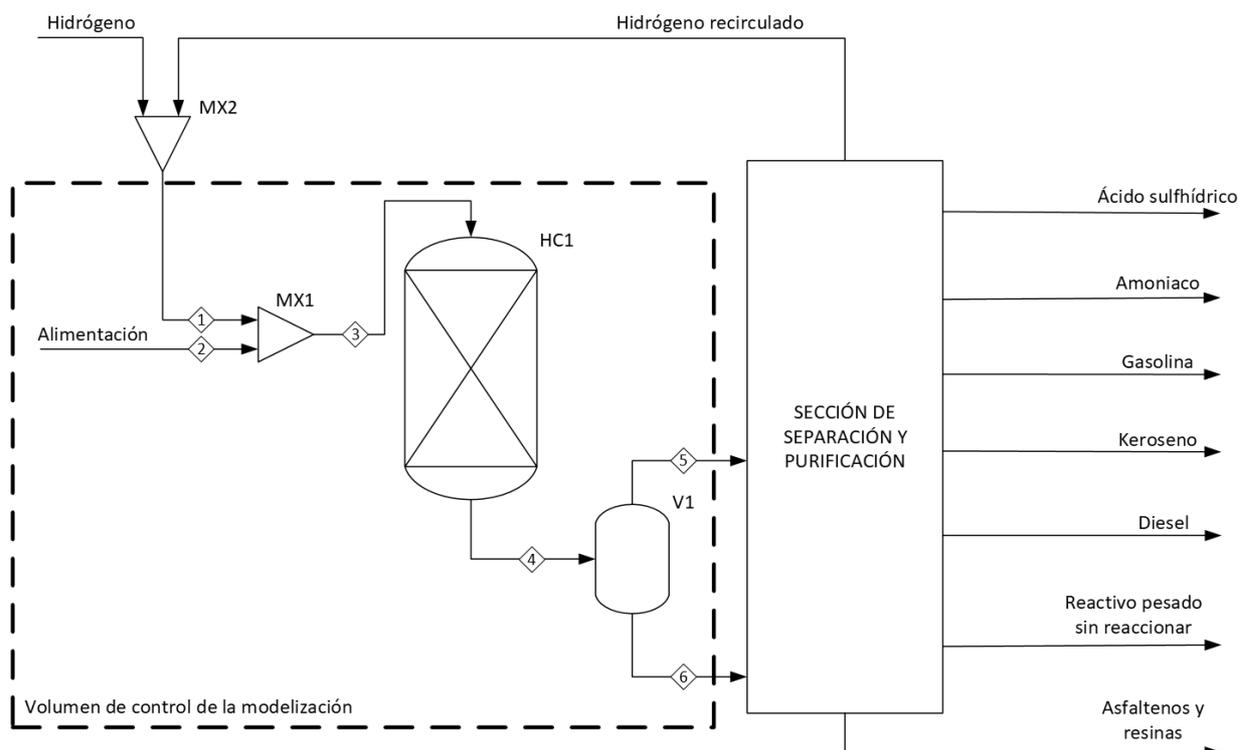


Figura 22: Diagrama de flujo del proceso modelado

Como se puede apreciar en la Figura 22, se ha tomado la simplificación de introducir una única entrada de hidrógeno, en lugar de varias, como realmente ocurre en el hidrocraquer para mantener una alta presión parcial de hidrógeno. Para poder hacer el balance en EES, se ha asumido una presión parcial de hidrógeno constante en el hidrocraquer de 140 bar.

2.4 Balance de Materia

2.4.1 Alimentación

La alimentación al sistema se ha definido como una corriente de carga de cortes pesados con una composición dada (pseudocomponentes del 1 al 17, ya que está exenta de H₂):

$$y_i^{feed} \cdot F^{feed} = F_i^{feed} \quad (i = 1; 17) \quad \text{[Ecuación 1]}$$

Siendo,

y_i^{feed} , la fracción molar del pseudocomponente i en la carga [-].

F^{feed} , el caudal molar total de carga [$\frac{kmol}{h}$].

F_i^{feed} , el caudal molar del pseudocomponente i en la carga [$\frac{kmol}{h}$].

Las fracciones molares se han declarado como variables, aunque en un principio serían datos de partida, declarando una de las fracciones molares (la del pseudocomponente 7) como:

$$y_7^{feed} = 1 - \sum_{1;6\cup 8;17}^i (y_i^{feed}) \quad \text{[Ecuación 2]}$$

Siendo,

y_7^{feed} , la fracción molar del pseudocomponente en la carga 7 [-].

$\sum_{1;6\cup 8;17}^i (y_i^{feed})$, el sumatorio de las fracciones molares del resto de pseudocomponentes en la carga [-].

De esta manera, se le otorga al modelo la restricción de que el sumatorio de todas las fracciones molares de la carga es igual a la unidad.

Se ha tomado una base de cálculo de $100 \frac{kmol}{h}$ de F^{feed} y una relación de $280 \frac{m^3 \text{ de } H_2}{m^3 \text{ de carga}}$ obtenido de [21] como relación típica de destilado medio para la producción máxima de gasolina. Como las corrientes con las que se trabaja en el modelo son molares, se han pasado a corrientes másicas a través de los pesos atómicos con las corrientes molares de cada átomo, obtenido en el balance atómico que se verá más adelante, y de caudal másico se ha pasado a caudal volumétrico a través de la densidad, para el caso de la corriente de hidrógeno alimentado, se usa la función de densidad de la librería de EES a la temperatura y presión parcial de hidrógeno de operación (400°C y 140bar). La densidad de la carga se ha definido en función de la gravedad API*, el cual se ha empleado el de gasoil de vacío [21], siendo este de 40.

*API: La gravedad API (American Petroleum Institute) es una medida de la densidad relativa del petróleo comparado con el agua [22].

$$\gamma_{\alpha} \cdot F_{\alpha}^{in} = M_{\alpha}^{in} \quad [\text{Ecuación 3}]$$

Siendo,

$$\gamma_{\alpha}, \text{ el peso atómico del átomo } \alpha [C = 12 \frac{kg}{kmol}] [H = 1 \frac{kg}{kmol}] [N = 14 \frac{kg}{kmol}] [S = 32 \frac{kg}{kmol}] [O = 16 \frac{kg}{kmol}].$$

$$F_{\alpha}^{in}, \text{ el caudal molar del átomo } \alpha \text{ a la entrada del hidrocracker } [\frac{kmol}{h}].$$

$$M_{\alpha}^{in}, \text{ el caudal másico del átomo } \alpha \text{ a la entrada del hidrocracker } [\frac{kg}{h}].$$

Los átomos de C, N, S y O a la entrada del hidrocracker son los mismos que en la carga. Por otro lado, a los átomos de H a la entrada del hidrocracker hay que restarle la corriente de hidrógeno molecular alimentado para obtener los átomos de H en la carga.

$$M_C^{in} = M_C^{feed} \quad [\text{Ecuación 4}]$$

$$M_H^{in} - 2 \cdot \gamma_H \cdot F^{H_2} = M_H^{feed} \quad [\text{Ecuación 5}]$$

$$M_N^{in} = M_N^{feed} \quad [\text{Ecuación 6}]$$

$$M_S^{in} = M_S^{feed} \quad [\text{Ecuación 7}]$$

$$M_O^{in} = M_O^{feed} \quad [\text{Ecuación 8}]$$

Siendo,

$$M_C^{feed}, \text{ el caudal másico de carbono en la carga } [\frac{kg}{h}].$$

$$M_H^{feed}, \text{ el caudal másico de H en la carga } [\frac{kg}{h}].$$

$$M_N^{feed}, \text{ el caudal másico de N en la carga } [\frac{kg}{h}].$$

$$M_S^{feed}, \text{ el caudal másico de S en la carga } [\frac{kg}{h}].$$

$$M_O^{feed}, \text{ el caudal másico de O en la carga } [\frac{kg}{h}].$$

$$F^{H_2}, \text{ el caudal molar de hidrógeno molecular alimentado al sistema } [\frac{kmol}{h}].$$

Obteniendo de esta manera el caudal másico total de la corriente de carga.

$$M^{feed} = M_C^{feed} + M_H^{feed} + M_N^{feed} + M_S^{feed} + M_O^{feed} \quad [\text{Ecuación 9}]$$

Siendo,

$$M^{feed}, \text{ el caudal másico de la carga } [\frac{kg}{h}].$$

Una vez obtenido el caudal másico, se hace la conversión a volumétrico a través de la densidad.

$$\rho_{H_2} = \text{density}(\text{Hydrogen}; T = 400; P = 140) \quad [\text{Ecuación 10}]$$

$$\frac{\rho_{feed}}{\rho_{H_2O}} = \frac{141,5}{131,5 + API} \quad \text{[Ecuación 11]}$$

$$Q^{H_2} = \frac{2 \cdot \gamma_H \cdot F^{H_2}}{\rho_H} \quad \text{[Ecuación 12]}$$

$$Q^{feed} = \frac{M^{feed}}{\rho_{feed}} \quad \text{[Ecuación 13]}$$

Siendo,

ρ_{H_2} , la densidad del H₂ a 400°C y 140bar [$\frac{kg}{m^3}$].

ρ_{feed} , la densidad de la carga [$\frac{kg}{m^3}$].

ρ_{H_2O} , la densidad del agua [$1000 \frac{kg}{m^3}$].

API , la gravedad API [-].

Q^{H_2} , el caudal volumétrico de hidrógeno molecular alimentado al sistema [$\frac{m^3}{h}$].

Q^{feed} , el caudal de carga alimentada al sistema [$\frac{m^3}{h}$].

Finalmente se puede definir la relación de los caudales volumétricos de alimentación anteriormente mencionada.

2.4.2 Mezclador

En el mezclador se unen las corrientes de alimentación de carga e hidrógeno molecular para dar lugar a la corriente de entrada al hidrocracker.

$$F_i^{in} = F_i^{feed} \quad (i = 1; 17) \quad \text{[Ecuación 14]}$$

$$F_{18}^{in} = F^{H_2} \quad \text{[Ecuación 15]}$$

$$F^{in} = \sum_{1;18}^i F_i^{in} \quad \text{[Ecuación 16]}$$

Siendo,

F_i^{in} , el caudal molar del pseudocomponente i a la entrada del hidrocracker [$\frac{kmol}{h}$].

F_{18}^{in} , el caudal molar de H₂ a la entrada del hidrocracker [$\frac{kmol}{h}$].

F^{in} , el caudal molar de la corriente de entrada al hidrocracker [$\frac{kmol}{h}$].

Como en este equipo se mezclan dos corrientes, una en fase gas y otra bifásica, se produce un equilibrio líquido-gas, por lo que habría que comprobar si los componentes de la fase líquida se mantienen en fase líquida a la temperatura y presión de operación y, en caso de que estén en fase líquida, cuánto se evapora debido al mismo equilibrio. Para ello, se ha usado Aspen Plus como base de datos ya que los pseudocomponentes presentes en la mezcla no se contemplan en la librería del EES. Con respecto a los pseudocomponentes refractarios (asfaltenos y resinas) se ha considerado que lo que se pasa a fase vapor es despreciable por ser moléculas tan pesadas y se les ha otorgado un valor a su presión de saturación de 0, para que, de esta manera, en el código nunca se produzca la evaporación de ninguno de estos compuestos. Para los demás pseudocomponentes, se ha calculado en Aspen Plus sus presiones de saturación como sustancias puras.

Tabla 10: Declaración de pseudocomponentes es Aspen Plus.

Pseudocomponente			Compuesto de Aspen	
Número	Nombre	Fórmula	Nombre (en inglés)	Fórmula
1	MERCAPTANOS	C ₇ H ₁₆ S	N-HEPTYL-MERCAPTAN	C ₇ H ₁₆ S
2	TIOFENOS	C ₁₄ H ₂₄ S	THIOPHENE,-2-DECYL	C ₁₄ H ₂₄ S
3	AMINAS	C ₁₂ H ₂₇ N	TRIBUTYLAMINE	C ₁₂ H ₂₇ N
4	PIRIDINA	C ₁₂ H ₁₉ N	N,N-DIPROPYLAMINE	C ₁₂ H ₁₉ N
5	OLEFINAS	C ₇ H ₁₄	TRANS-2-HEPTENE	C ₇ H ₁₄
6	AROMÁTICOS	C ₁₇ H ₂₈	N-UNDECYLBENZENE	C ₁₇ H ₂₈
7	F.O. PESADO	C ₃₆ H ₇₄	N-HEXATRIACONTE	C ₃₆ H ₇₄
8	LUBRICANTES	C ₃₄ H ₇₀	N-TERATRIACONTE	C ₃₄ H ₇₀
9	PARAFINAS P.	C ₂₈ H ₅₈	N-OCTACOSANE	C ₂₈ H ₅₈
10	NAFTENOS	C ₁₇ H ₃₄	N-DODECYLCYCLOPENTANE	C ₁₇ H ₃₄
13	GASOLINA	C ₇ H ₁₆	(+)-3-METHYLHEXANE	C ₇ H ₁₆
14	KEROSENO	C ₁₂ H ₂₆	N-DODECANE	C ₁₂ H ₂₆
15	DIESEL	C ₁₇ H ₃₆	N-HEPTADECANE	C ₁₇ H ₃₆
16	AMONIACO	NH ₃	AMMONIA	NH ₃
17	SULFHÍDRICO	SH ₂	HYDROGEN-SULFIDE	SH ₂
18	HIDRÓGENO	H ₂	HYDROGEN	H ₂

Tabla 11: Condiciones de cálculo de las presiones de saturación como sustancias puras.

Modelo termodinámico	NRTL
Rango de temperaturas	0-500°C
Presión	140

Como se puede ver en la Tabla 11, el cálculo se ha hecho a la presión de operación (140 bar) y en un rango de temperaturas de 0 a 500°C, el cual recoge la temperatura de operación (400 °C), para así poder obtener unos resultados de presión de saturación en función de la temperatura, obteniendo así la gráfica de la Figura 23, con una tabla de resultados asociados a esa misma gráfica. Se ha escogido el método termodinámico NRTL debido a la presencia de compuestos fuertemente polares, como, por ejemplo, las aminas. Por otro lado, no se ha calculado la presión de saturación del hidrógeno molecular, ya que este siempre va a estar en estado supercrítico, aunque cambien las condiciones de operación.

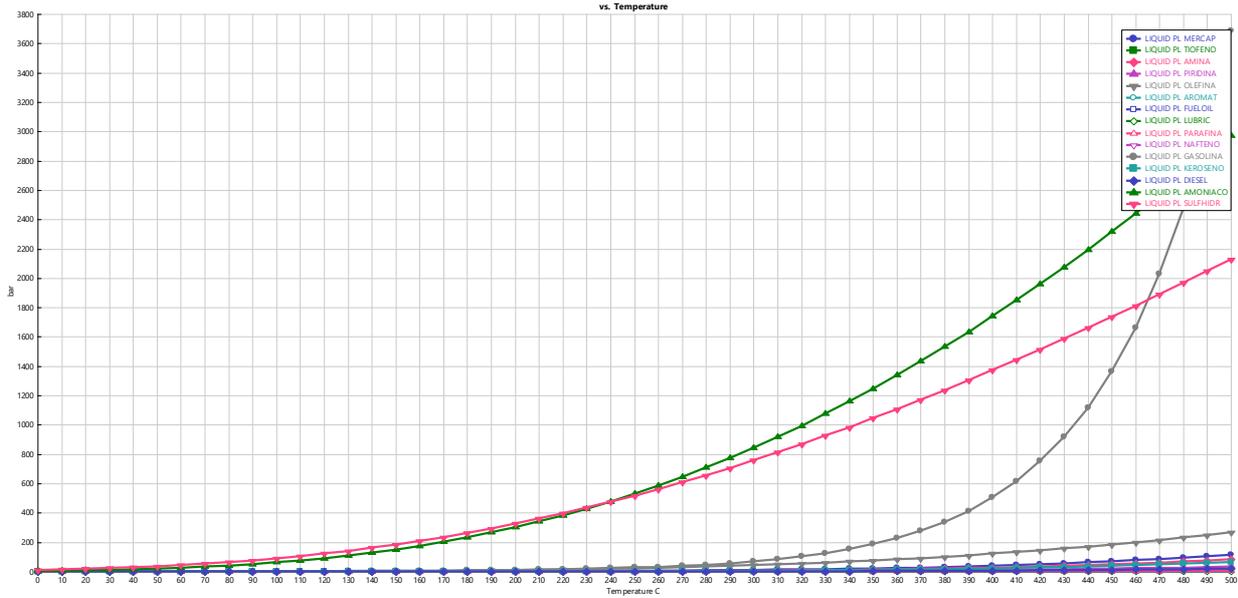


Figura 23: Gráfica de presiones de saturación de los pseudocomponentes frente a la temperatura.

En la Figura 23, a primera vista, se podría decir que a 140 bar y 400 °C, solamente habría 3 pseudocomponentes en fase vapor, ya que se puede observar que poseen una presión de saturación superior a 140 bar, sin embargo, dicha gráfica de resultados de Aspen Plus no tiene en cuenta el punto crítico de cada pseudocomponente, por lo que, como veremos a continuación, a la temperatura y presión de operación, muchos pseudocomponentes se encuentran en estado gas. Para ello, en Aspen Plus, se obtienen los parámetros de la ecuación de Antoine extendida [Ecuación 17], la cual usa el programa para el cálculo de las presiones de saturación.

$$\ln P_i^{*l}(T) = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i} \cdot T + C_{5i} \cdot \ln T + C_{6i} \cdot T^{C_{7i}} \quad \text{para } C_{8i} \leq T \leq C_{9i} \quad [\text{Ecuación 17}]$$

$$(i = 1, 3, 5, 6, 7, 9, 10, 14, 15, 16, 17)$$

Siendo,

$P_i^{*l}(T)$, la presión de saturación del pseudocomponente i a la temperatura T [bar].

C_{ji} , la constante j (1-7) de Antoine para el pseudocomponente i [-].

C_{8i} y C_{9i} , el rango de temperaturas para el cual se puede aplicar la ecuación de Antoine para el cálculo de presiones de saturación, siendo C_{8i} la temperatura de solidificación [°C] y C_{9i} la temperatura crítica [°C].

T_{op} , la temperatura [°C].

El valor de las constantes de Antoine y rangos de temperatura se han obtenido de Aspen Plus, a excepción de 4 pseudocomponentes (tiofenos, piridina, lubricantes y gasolina). Para dichos pseudocomponentes, no se encuentran en Aspen las constantes de Antoine, sin embargo, como ya se ha obtenido la gráfica de la Figura 23, con su tabla de resultados asociada, se han exportado los resultados de esos 4 pseudocomponentes a Excel y se ha creado una expresión del tipo Antoine simplificada.

$$\log_{10} P_i^{*l}(T) = C_{1i} - \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} \quad (i = 2, 4, 8, 13) \quad [\text{Ecuación 18}]$$

A través de la herramienta Solver de Excel se ha minimizado el error con respecto a los resultados de Aspen Plus, variando los valores de C_{1i} , C_{2i} y C_{3i} . Además de ello, se han tomado los valores de la temperatura crítica de dichos pseudocomponentes de la tabla de propiedades de los compuestos como sustancias puras. Obteniendo finalmente todos los valores necesarios para el cálculo de las presiones de saturación de los pseudocomponentes.

Tabla 12: Coeficientes de Antoine y rangos de temperatura aplicables.

<i>Pseudocomponente</i>	C_{1i}	C_{2i}	C_{3i}	C_{4i}	C_{5i}	C_{6i}	C_{7i}	C_{8i}	C_{9i}
1 Mercaptanos	68.35	-8501.8	0	0	-8.1	8.15e-18	6	-43.23	371.85
2 Tiofenos	3.15	999.31	0.037	-	-	-	-	-	523.85
3 Aminas	83.72	-10630	0	0	-10.02	6.36e-18	6	-70.15	370.85
4 Piridina	3.19	845.69	0	-	-	-	-	-	459.85
5 Olefinas	46.08	-5876.1	0	0	-5.12	1.17e-17	6	-109.48	269.95
6 Aromáticos	115.35	-14573	0	0	-14.23	5e-18	6	-5.15	490.85
7 Fuel Oil	563.47	-48715	0	0	-77.45	2.45e-5	2	75.9	600.85
8 Lubricantes	0.47	414.82	0	-	-	-	-	-	599.75
9 Parafinas	280.6	-28200	0	0	-37.55	1.14e-5	2	61.2	558.85
10 Naftenos	9.57	-4395.9	148.95	0	0	0	0	167.85	345.85
13 Gasolina	7.03	1745	0	-	-	-	-	-	261.85
14 Keroseno	125.9	-11976	0	0	-16.7	8.1e-6	2	-9.58	384.85
15 Diésel	145.44	-15557	0	0	-18.97	6.46e-6	2	21.98	462.85
16 Amoniac	78.97	-4669.7	0	0	-11.6	0.017	1	-77.74	132.5
17 Sulfhídrico	74.07	-3839.9	0	0	-11.2	0.019	1	-85.47	100.38

Con ello, se tiene todo lo necesario para definir el equilibrio de fases en el mezclador. Se puede observar que no se han tomado datos del hidrógeno molecular ya que siempre va a estar en estado supercrítico, con independencia de la temperatura de operación

Como algunos pseudocomponentes a la temperatura y presión están en estado supercrítico, se ha creado en el código EES un bucle *if* de manera que, si la temperatura de operación es inferior a la crítica del pseudocomponente, se use la presión de saturación con la ley de Raoult para el cálculo de la fracción molar en fase gas. Si la temperatura de operación fuese superior a la crítica del pseudocomponente, se consideraría que la totalidad de ese pseudocomponente pasa a fase gas.

$$if T_{op} < T_i^c \text{ then } y_i^{V,in} = \frac{y_i^{L,in} \cdot P_i^{*l}(T_{op})}{P_{op}}, \text{ else } y_i^{V,in} = \frac{F_i^{in}}{F^{V,in}} \quad (i = 1; 18) \quad [\text{Ecuación 19}]$$

$$F^{V,in} = \sum_{1;18}^i F_i^{V,in} \quad [\text{Ecuación 20}]$$

$$F^{L,in} = \sum_{1;18}^i F_i^{L,in} \quad [\text{Ecuación 21}]$$

$$F_i^{L,in} = y_i^{L,in} \cdot F^{L,in} \quad [\text{Ecuación 22}]$$

$$F_i^{V,in} = y_i^{V,in} \cdot F^{V,in} \quad [\text{Ecuación 23}]$$

$$F^{in} = F^{L,in} + F^{V,in} \quad [\text{Ecuación 24}]$$

Siendo,

T_{op} , la temperatura de operación [°C].

T_i^C , la temperatura crítica del pseudocomponente i [°C].

$y_i^{V,in}$, la fracción molar en fase gas del pseudocomponente i a la entrada del hidrocracker [–].

$y_i^{L,in}$, la fracción molar en fase líquida del pseudocomponente i a la entrada del hidrocracker [–].

$F_i^{L,in}$, el caudal molar en fase líquida del pseudocomponente i a la entrada del hidrocracker [$\frac{kmol}{h}$].

$F^{L,in}$, el caudal molar total en fase líquida a la entrada del hidrocracker [$\frac{kmol}{h}$].

$F_i^{V,in}$, el caudal molar en fase gas del pseudocomponente i a la entrada del hidrocracker [$\frac{kmol}{h}$].

$F^{V,in}$, el caudal molar total en fase gas a la entrada del hidrocracker [$\frac{kmol}{h}$].

P_{op} , la presión de operación [bar].

$P_i^{*l}(T_{op})$, la presión de saturación del pseudocomponente i a la temperatura de operación [bar].

Finalmente, para definir completamente el equilibrio, se aplica de nuevo la ley de Raoult para el cálculo de las presiones parciales.

$$y_i^{V,in} = \frac{P_i^{in}}{P_{op}} \quad (i = 1; 18) \quad \text{[Ecuación 25]}$$

$$P_{op} = \sum_{1;18}^i P_i^{in} \quad \text{[Ecuación 26]}$$

Siendo

P_i^{in} , la presión parcial del pseudocomponente i a la entrada del hidrocracker [bar].

Como resultado y objetivo de este equilibrio, se obtiene la presión parcial de hidrógeno molecular a la entrada del hidrocracker, siendo esta de 139,7 bar, lo cual es aproximadamente la presión de operación, siendo así despreciables las presiones parciales del resto de pseudocomponentes.

2.4.3 Hidrocracker

En relación con las reacciones anteriormente expuestas que se han tenido en cuenta en el balance, con i referido a los productos, r referido a los reactivos limitantes y j referido al número de reacción (en el código de EES se ha empleado j tanto para los reactivos limitantes como para las reacciones para que pudieran funcionar los bucles y que no tuvieran 3 dimensiones, sino 2, siendo así una matriz), el balance en el hidrocracker se ha modelado de la siguiente manera:

$$\Delta F_{ij} = R_{rj} \cdot \frac{v_{ij}}{v_{rj}} \quad (i = 13; 17, j = 1; 10, r = 1; 10) \quad \text{[Ecuación 27]}$$

$$F_i^{out} = F_i^{in} + \sum_{1;10}^j \Delta F_{ij} \quad \text{[Ecuación 28]}$$

$$F_r^{out} = F_r^{in} - R_{rj} \quad [\text{Ecuación 29}]$$

$$R_{rj} = X_{rj} \cdot F_r^{in} \quad [\text{Ecuación 30}]$$

Siendo,

ΔF_{ij} , el avance de reacción del producto i en la reacción j $[\frac{kmol}{h}]$.

R_{rj} , la cantidad de reactivo r que reacciona en la reacción j $[\frac{kmol}{h}]$.

ν_{ij} , el coeficiente estequiométrico del producto i en la reacción j [-].

ν_{rj} , el coeficiente estequiométrico del reactivo r en la reacción j [-].

F_i^{out} , el caudal molar del producto i en la corriente de salida del hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

F_i^{in} , el caudal molar del producto i en la corriente de entrada al hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

F_r^{out} , el caudal molar del reactivo r en la corriente de salida del hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

F_r^{in} , el caudal molar del reactivo r en la corriente de entrada al hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

X_{rj} , la conversión del reactivo r en la reacción j $[\frac{kmol}{h}]$.

Por otro lado, se ha realizado por separado el balance del hidrógeno molecular, ya que no es un reactivo limitante en ninguna reacción.

$$R_j^{H_2} = R_{rj} \cdot \nu_{18j} \quad [\text{Ecuación 31}]$$

$$F_{18}^{out} = F_{18}^{in} - \sum_{1;10}^j R_j^{H_2} \quad [\text{Ecuación 32}]$$

Siendo,

$R_j^{H_2}$, la cantidad de hidrógeno molecular que reacciona en la reacción j $[\frac{kmol}{h}]$.

ν_{18j} , el coeficiente estequiométrico del hidrógeno molecular en la reacción j [-].

F_{18}^{out} , el caudal molar de hidrógeno molecular en la corriente de salida del hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

F_{18}^{in} , el caudal molar de hidrógeno molecular en la corriente de entrada al hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

Lo único que quedaría por definir es el balance de los pseudocomponentes 11 y 12 (asfaltenos y resinas) que se han considerado completamente refractarios y actúan como inertes en el modelo, por tanto:

$$F_{11}^{in} = F_{11}^{out} \quad [\text{Ecuación 33}]$$

$$F_{12}^{in} = F_{12}^{out} \quad [\text{Ecuación 34}]$$

Siendo,

F_{11}^{in} y F_{12}^{in} , los caudales molares de asfaltenos y resinas respectivamente en la corriente de entrada al hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

F_{11}^{out} y F_{12}^{out} , los caudales molares de asfaltenos y resinas respectivamente en la corriente de salida del hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

Finalmente se obtiene la corriente de salida del hidrocracker completamente definida:

$$F^{out} = \sum_{1;18}^i F_i^{out} \quad [\text{Ecuación 35}]$$

Siendo,

F^{out} , el caudal molar de la corriente de salida del hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

F_i^{out} , el caudal molar del pseudocomponente i en la corriente de salida del hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

2.4.4 Separador flash

A la salida del hidrocracker se he modelado un separador flash adiabático e isotermo para conocer el reparto de fases. Se ha realizado un equilibrio de fases en el balance homólogo al del mezclador.

$$\text{if } T_{out} < T_i^C \text{ then } y_i^{V,out} = \frac{y_i^{L,out} \cdot P_i^{*l}(T_{out})}{P_{op}}, \text{ else } y_i^{V,out} = \frac{F_i^{out}}{F^{V,out}} (i = 1; 18) \quad [\text{Ecuación 36}]$$

$$F^{V,out} = \sum_{1;18}^i F_i^{V,out} \quad [\text{Ecuación 37}]$$

$$F^{L,out} = \sum_{1;18}^i F_i^{L,out} \quad [\text{Ecuación 38}]$$

$$F_i^{L,out} = y_i^{L,out} \cdot F^{L,out} \quad [\text{Ecuación 39}]$$

$$F_i^{V,out} = y_i^{V,out} \cdot F^{V,out} \quad [\text{Ecuación 40}]$$

$$F^{out} = F^{L,out} + F^{V,out} \quad [\text{Ecuación 41}]$$

Siendo,

T_{out} , la temperatura de salida del hidrocracker $[^{\circ}\text{C}]$.

T_i^C , la temperatura crítica del pseudocomponente i $[^{\circ}\text{C}]$.

$y_i^{V,out}$, la fracción molar en fase gas del pseudocomponente i a la salida del hidrocracker $[-]$.

$y_i^{L,out}$, la fracción molar en fase líquida del pseudocomponente i a la salida del hidrocracker $[-]$.

$F_i^{L,out}$, el caudal molar en fase líquida del pseudocomponente i a la salida del hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$

$F^{L,out}$, el caudal molar total en fase líquida a la salida del hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

$F_i^{V,out}$, el caudal molar en fase gas del pseudocomponente i a la salida del hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$

$F^{V,out}$, el caudal molar total en fase gas a la salida del hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

$P_i^{*l}(T_{out})$, la presión de saturación del pseudocomponente i a la temperatura de salida del hidrocracker [bar]

Finalmente, para definir completamente el equilibrio, se aplica de nuevo la ley de Raoult para el cálculo de las presiones parciales.

$$y_i^{v,out} = \frac{P_i^{out}}{P_{op}} \quad (i = 1; 18) \quad \text{[Ecuación 42]}$$

$$P_{op} = \sum_{1;18}^i P_i^{out} \quad \text{[Ecuación 43]}$$

Siendo

P_i^{out} , la presión parcial del pseudocomponente i a la entrada del hidrocracker [bar].

2.4.5 Isoparafinas y normalparafinas

Los pseudocomponentes parafínicos se han considerado ramificados en un porcentaje a la salida del hidrocracker del 80-90% [21]. Dichos pseudocomponentes son los números 7, 9, 13, 14 y 15 (fuel oil pesado, parafinas pesadas, gasolina, keroseno y diésel), estando i referido a dichas parafinas en las siguientes expresiones. No se ha tenido en cuenta el pseudocomponente 8 (lubricantes) ya que, por la misma naturaleza del compuesto, aunque son parafinas, siempre son lineales.

$$F_{ISO\ i}^{out} = ISO_i \cdot F_i^{out} \quad (i = 7,9,13,14,15) \quad \text{[Ecuación 44]}$$

$$F_{NORMAL\ i}^{out} = (1 - ISO_i) \cdot F_i^{out} \quad \text{[Ecuación 45]}$$

Siendo,

$F_{ISO\ i}^{out}$, el caudal molar de isoparafinas del pseudocomponente i en la corriente de salida del hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

$F_{NORMAL\ i}^{out}$, el caudal molar de normalparafinas del pseudocomponente i en la corriente de salida del hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

ISO_i , el porcentaje en tanto por uno de isoparafinas en el compuesto i en la corriente de salida del hidrocracker $[-]$.

Para el balance de energía no se ha tenido en cuenta la ramificación a la hora de calcular las entalpías porque las propiedades de los compuestos, entalpías de formación y capacidades caloríficas, discrepaban entre sí en menos de un 10%, por lo que no afectaba a los resultados.

2.4.6 Balance atómico

Se ha realizado un balance atómico del proceso para garantizar que el balance de materia modelado se ha realizado correctamente. Para ello, se ha declarado como variable el número de átomo de C, H, N, S y O

presentes en cada molécula de los pseudocomponentes y con ello comprobar que se cumple la ley de conservación de la materia, calculando el número de átomos de cada tipo a la entrada y a la salida del hidrocracker, cuyo valor ha de ser el mismo.

$$F_{\alpha}^{in} = \alpha_i \cdot F_i^{in} (i = 1; 18) \quad [\text{Ecuación 46}]$$

$$F_{\alpha}^{in} = \sum_{1;18}^i F_{\alpha}^{in} \quad [\text{Ecuación 47}]$$

$$F_{\alpha}^{out} = \alpha_i \cdot F_i^{out} \quad [\text{Ecuación 48}]$$

$$F_{\alpha}^{out} = \sum_{1;18}^i F_{\alpha}^{out} \quad [\text{Ecuación 49}]$$

Siendo,

α_i , el número de átomos (C, H, N, S, O) presentes en la molécula del pseudocomponente i [-].

F_{α}^{in} , el caudal molar del átomo α del pseudocomponente i en la corriente de entrada al hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

F_{α}^{in} , el caudal molar total del átomo α en la corriente de entrada al hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

F_{α}^{out} , el caudal molar del átomo α del pseudocomponente i en la corriente de salida del hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

F_{α}^{out} , el caudal molar total del átomo α en la corriente de salida del hidrocracker $[\frac{kmol}{h}]$.

Como se ha mencionado anteriormente, para que se cumpla la ley de la conservación de la materia:

$$F_{\alpha}^{in} = F_{\alpha}^{out} \quad [\text{Ecuación 50}]$$

2.5 Balance de Energía

Una vez definido el balance de materia, se procede al de energía. Para ello, se han obtenido unas capacidades caloríficas específicas a presión constante (C_p) de los pseudocomponentes para el cálculo de

entalpías en las corrientes y unas entalpías de formación de cada pseudocomponente para el cálculo de la entalpía de reacción de cada una de estas. Se ha intentado obtener dichas propiedades de moléculas con características lo más similares posibles a las de los pseudocomponentes del balance.

Tabla 13: Capacidades caloríficas específicas a presión constante (C_p) de los pseudocomponentes.

Número	Pseudocomponente		Compuesto análogo		$C_p(l)$ [$\frac{kJ}{kmol \cdot K}$]	$C_p(g)$ [$\frac{kJ}{kmol \cdot K}$]
	Nombre	Fórmula	Nombre (en inglés)	Fórmula		
1	MERCAPTANOS	$C_7H_{16}S$	1-Heptanethiol	$C_7H_{16}S$	259.32	190.86
2	TIOFENOS	$C_{14}H_{24}S$	Thiophene, 2-methyl	C_5H_6S	149.83	110.27
3	AMINAS	$C_{12}H_{27}N$	Octylamine	$C_8H_{19}N$	309.3	227.64
4	PIRIDINA	$C_{12}H_{19}N$	Pyridine, 2-methyl	C_6H_7N	158.41	116.59
5	OLEFINAS	C_7H_{14}	1-Heptene	C_8H_{14}	211.79	155.88
6	AROMÁTICOS	$C_{17}H_{28}$	Benzene, octyl	$C_{14}H_{22}$	291	214.18
7	F.O. PESADO	$C_{36}H_{74}$	Hexatriacontane	$C_{36}H_{74}$	1206	887.62
8	LUBRICANTES	$C_{34}H_{70}$	Tetraatriacontane	$C_{34}H_{70}$	1149	845.66
9	PARAFINAS P.	$C_{28}H_{58}$	Octacosane	$C_{28}H_{58}$	937	689.63
10	NAFTENOS	$C_{17}H_{34}$	Cyclohexane, butyl	$C_{10}H_{20}$	271.04	199.49
11	ASFALTENOS	$C_{55}H_{60}S_1N_1O_2$	Athabasca asphaltene	*	*	-
12	RESINAS	$C_{45}H_{72}N_1O_3$	Resinas	**	**	-
13	GASOLINA	C_7H_{16}	Heptane	C_7H_{16}	224.6	165.2
14	KEROSENO	$C_{12}H_{26}$	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	374.5	275.63
15	DIESEL	$C_{17}H_{36}$	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	534.34	393.27
16	AMONIACO	NH_3	Ammonia	NH_3	-	***
17	SULFHÍDRICO	SH_2	Hydrogen sulfide	SH_2	-	***
18	HIDRÓGENO	H_2	Hydrogen	H_2	-	***

* El $C_p(l)$ de los asfaltenos se ha obtenido de [23], asemejando dicha propiedad al C_p de los asfaltenos de Athabasca, Canadá, a través de la siguiente expresión.

$$C_{p11}(l) = a + bT + cT^2 \quad \text{[Ecuación 51]}$$

Siendo,

$C_{p11}(l)$, la capacidad calorífica específica a presión constante de los asfaltenos en fase líquida [$\frac{kJ}{kg \cdot K}$].

T , la temperatura de la corriente [K].

a, b y c , las constantes obtenidas experimentalmente [$a = -0,593$] [$b = 8,079 \cdot 10^{-3}$] [$c = -5,353 \cdot 10^{-3}$].

** El C_p de las resinas se ha estimado con un valor de $2 \frac{kJ}{kg \cdot K}$.

Sólo se ha tomado el $C_p(l)$ de los asfaltenos y de las resinas ya que se considera en el balance que lo que pasa a fase vapor es despreciable

El resto de $C_p(l)$ de los pseudocomponentes se han obtenido del NIST [24]. Al no encontrarse un dato de $C_p(g)$, salvo en el caso del heptano, se tomaron dichos valores de referencia para aplicar la relación entre ellos a los demás pseudocomponentes para obtener valores aproximados, como se indica a continuación.

$$\frac{C_{pC_7H_{16}}(l) - C_{pC_7H_{16}}(g)}{C_{pC_7H_{16}}(g)} = \frac{224.6 - 165.2}{165.2} = 0.4 \rightarrow C_{pC_7H_{16}}(g) \cdot (1 + 0.4) = 165.2 \cdot 1.4 = 231.28 \approx C_{pC_7H_{16}}(l)$$

[Ecuación 52]

$$\frac{C_{pC7H16}(l) - C_{pC7H16}(g)}{C_{pC7H16}(l)} = \frac{224.6 - 165.2}{224.6} = 0.264 \rightarrow C_{pC7H16}(l) \cdot (1 - 0,264) = 224.6 \cdot 0.736 = 165.3 \approx C_{pC7H16}(g)$$

[Ecuación 53]

Siendo,

$C_{pC7H16}(l)$, la capacidad calorífica específica a presión constante del heptano en fase líquida $[224.6 \frac{kJ}{kmol \cdot K}]$.

$C_{pC7H16}(g)$, la capacidad calorífica específica a presión constante del heptano en fase gas $[165.2 \frac{kJ}{kmol \cdot K}]$.

Por tanto, extrapolando al resto de pseudocomponentes, se obtiene la relación:

$$C_{pi}(g) \cdot (1 + 0,4) = C_{pi}(l) \quad \text{[Ecuación 54]}$$

$$C_{pi}(l) \cdot (1 - 0,264) = C_{pi}(g) \quad \text{[Ecuación 55]}$$

Siendo,

$C_{pi}(g)$, la capacidad calorífica específica a presión constante del pseudocomponente i en fase gas $[\frac{kJ}{kmol \cdot K}]$.

$C_{pi}(l)$, la capacidad calorífica específica a presión constante del pseudocomponente i en fase líquida $[\frac{kJ}{kmol \cdot K}]$.

*** Para los pseudocomponentes 16, 17 y 18, no se ha tomado un valor constante del C_p , sino una expresión en función de la temperatura ya que dichos pseudocomponentes se van a considerar en estado supercrítico independientemente de la temperatura de operación, lo cual hace que la variación del C_p sea significativa ante cambios en la temperatura, además de que, al ser compuestos bastante estudiados, el NIST ofrece dicha expresión.

$$C_{pi}(g) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + \frac{E}{T^2} \quad (i = 16; 18) \quad \text{[Ecuación 56]}$$

Siendo,

T , la temperatura de la corriente $[\frac{K}{1000}]$.

A, B, C, D y E , las constantes obtenidas experimentalmente, cuyos valores se recogen en la Tabla 14.

Tabla 14: Constantes de las expresiones del C_p de los pseudocomponentes 16, 17 y 18.

Pseudocomponente		A	B	C	D	E	Rango T [K]
16	Amoniaco	19,99	49,77	-15,37	1,92	0,18	298 - 1400
17	Ácido Sulfhídrico	26,88	18,67	3,43	-3,37	0,13	298 - 1400
18	Hidrógeno	33,06	-11,36	11,43	-2,77	-015	298 - 1000

Cabe resaltar que, aunque se muestren los valores de la Tabla 14 con 2 decimales, en el código se han escrito todos los decimales de la expresión del NIST, que son 6 decimales.

Para poder definir el balance de energía del sistema, otro dato necesario sería la entalpía de formación de cada pseudocomponente (h_f) para poder calcular la entalpía de reacción de cada una de las reacciones presentes en el balance. Dichas entalpías de formación se han recogido en la siguiente tabla.

Tabla 15: Entalpías de formación de los pseudocomponentes.

Pseudocomponente			Compuesto análogo		h_f [$\frac{kJ}{kmol}$]
Número	Nombre	Fórmula	Nombre (en inglés)	Fórmula	
1	MERCAPTANOS	$C_7H_{16}S$	1-Heptanethiol	$C_7H_{16}S$	-149500 (g) -200500 (l)
2	TIOFENOS	$C_{14}H_{24}S$	Thiophene + Decane	$C_4H_4S + C_{10}H_{22}$	-220040 (l)
3	AMINAS	$C_{12}H_{27}N$	Octylamine + Butane	$C_8H_{19}N + C_4H_{10}$	-299100 (g)
4	PIRIDINA	$C_{12}H_{19}N$	Pyridine + Heptane	$C_5H_5N + C_7H_{16}$	-124800 (l)
5	OLEFINAS	C_7H_{14}	1-Heptene	C_8H_{14}	-63000 (g) -97700 (l)
6	AROMÁTICOS	$C_{17}H_{28}$	Benzene + Undecane	$C_6H_6 + C_{11}H_{24}$	-278200 (l)
7	F.O. PESADO	$C_{36}H_{74}$	Dotriacontane	$C_{32}H_{66}$	-696600 (l)
8	LUBRICANTES	$C_{34}H_{70}$	Dotriacontane	$C_{32}H_{66}$	-696600 (l)
9	PARAFINAS P.	$C_{28}H_{58}$	5-butyl docosane	$C_{26}H_{54}$	-715500 (l)
10	NAFTENOS	$C_{17}H_{34}$	Cyclohexane, undecyl	$C_{17}H_{34}$	-357000 (g)
13	GASOLINA	C_7H_{16}	Heptane	C_7H_{16}	-188000 (g) -225000 (l)
14	KEROSENO	$C_{12}H_{26}$	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	-290900 (g) -350000 (l)
15	DIESEL	$C_{17}H_{36}$	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	-393900 (g) -479500 (l)
16	AMONIACO	NH_3	Ammonia	NH_3	-45900 (g)
17	SULFHÍDRICO	SH_2	Hydrogen sulfide	SH_2	-20500 (g)
18	HIDRÓGENO	H_2	Hydrogen	H_2	0

Como se puede apreciar en la Tabla 15, no se han tenido en cuenta las entalpías de formación de los asfaltenos y resinas ya que, al ser refractarios y no reaccionar en ninguna de las reacciones presentes, no se precisa su entalpía de formación para el cálculo de la entalpía de reacción de estas.

Todas las entalpías de formación de la Tabla 15 se han obtenido del NIST [24], ya sea como la entalpía de formación de la molécula del pseudocomponente, o como la suma de la entalpía de formación de dos moléculas dando lugar un número de átomos y enlaces lo más parecido posible a la molécula del pseudocomponente, ya que así se obtiene un orden de magnitud aproximado.

De cada pseudocomponente, se ha intentado obtener la entalpía de formación tanto de la fase líquida como de la fase gas, sin embargo, no se ha conseguido con todos, por lo cual se ha recurrido a la entalpía de vaporización para pasar de entalpía de formación de la fase líquida a la de formación de la fase gas, o viceversa, recogiendo en la Tabla 16 las entalpías de vaporización utilizadas:

Tabla 16: Entalpías de vaporización de los pseudocomponentes.

Pseudocomponente			Compuesto análogo		$h_v \left[\frac{kJ}{kmol} \right]$
Número	Nombre	Fórmula	Nombre (en inglés)	Fórmula	
1	MERCAPTANO S	$C_7H_{16}S$	1-Heptanethiol	$C_7H_{16}S$	45000
2	TIOFENOS	$C_{14}H_{24}S$	Thiophene, 2-octyl	$C_{12}H_{20}S$	65400
3	AMINAS	$C_{12}H_{27}N$	1-Dodecanamine	$C_{12}H_{27}N$	63400
4	PIRIDINA	$C_{12}H_{19}N$	Pyridine, 3-propyl-	$C_8H_{11}N$	49900
5	OLEFINAS	C_7H_{14}	1-Heptene	C_8H_{14}	35700
6	AROMÁTICOS	$C_{17}H_{28}$	Benzene, undecyl-	$C_{17}H_{28}$	66700
7	F.O. PESADO	$C_{36}H_{74}$	Hexatriacontane	$C_{36}H_{74}$	124400
8	LUBRICANTES	$C_{34}H_{70}$	Tetatriacontane	$C_{34}H_{70}$	120300
9	PARAFINAS P.	$C_{28}H_{58}$	Octacosane	$C_{28}H_{58}$	99270
10	NAFTENOS	$C_{17}H_{34}$	Cyclohexane, undecyl	$C_{17}H_{34}$	67000
13	GASOLINA	C_7H_{16}	Heptane	C_7H_{16}	32000
14	KEROSENO	$C_{12}H_{26}$	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	51600
15	DIESEL	$C_{17}H_{36}$	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	62900
16	AMONIACO	NH_3	Ammonia	NH_3	22700
17	SULFHÍDRICO	SH_2	Hydrogen sulfide	SH_2	18600
18	HIDRÓGENO	H_2	Hydrogen	H_2	-

Con ello se obtendría:

$$h_{fi}(g) = h_{fi}(l) + h_{vi} \quad [\text{Ecuación 57}]$$

Siendo,

$h_{fi}(g)$, la entalpía de formación de la fase gas del pseudocomponente i $\left[\frac{kJ}{kmol} \right]$.

$h_{fi}(l)$, la entalpía de formación de la fase líquida del pseudocomponente i $\left[\frac{kJ}{kmol} \right]$.

h_{vi} , la entalpía de vaporización del pseudocomponente i $\left[\frac{kJ}{kmol} \right]$.

Una vez obtenidos estos datos, ya se puede realizar el balance de energía en el hidrocracker, declarando las entalpías de cada fase por separado tanto a la entrada como a la salida.

Entalpía a la entrada del hidrocracker:

$$H_{Gi}^{in} = (h_{fi}(g) + C_{pi}(g) \cdot (T_{op} - T_{ref})) \cdot F_i^{V,in} \quad [\text{Ecuación 58}]$$

$$H_G^{in} = \sum_{1;18}^i H_{Gi}^{in} \quad [\text{Ecuación 59}]$$

$$H_{Li}^{in} = (h_{fi}(l) + C_{pi}(l) \cdot (T_{op} - T_{ref})) \cdot F_i^{L,in} \quad [\text{Ecuación 60}]$$

$$H_L^{in} = \sum_{1;18}^i H_{Li}^{in} \quad [\text{Ecuación 61}]$$

$$H^{in} = H_G^{in} + H_L^{in} \quad [\text{Ecuación 62}]$$

Siendo,

H_{Gi}^{in} , la entalpía del pseudocomponente i en fase gas en la corriente de entrada del hidrocracker $[\frac{kJ}{h}]$.

H_G^{in} , la entalpía total de la fase gas en la corriente de entrada al hidrocracker $[\frac{kJ}{h}]$.

H_{Li}^{in} , la entalpía del pseudocomponente i en fase líquida en la corriente de entrada del hidrocracker $[\frac{kJ}{h}]$.

H_L^{in} , la entalpía total de la fase líquida en la corriente de entrada al hidrocracker $[\frac{kJ}{h}]$.

H^{in} , la entalpía total de la corriente de entrada al hidrocracker $[\frac{kJ}{h}]$.

T_{ref} , la temperatura de referencia [25°C].

Entalpía a la salida del hidrocracker:

$$H_{Gi}^{out} = (h_{fi}(g) + C_{pi}(g) \cdot (T_{out} - T_{ref})) \cdot F_i^{V,out} \quad [\text{Ecuación 63}]$$

$$H_G^{out} = \sum_{1;18}^i H_{Gi}^{out} \quad [\text{Ecuación 64}]$$

$$H_{Li}^{out} = (h_{fi}(l) + C_{pi}(l) \cdot (T_{out} - T_{ref})) \cdot F_i^{L,out} \quad [\text{Ecuación 65}]$$

$$H_L^{out} = \sum_{1;18}^i H_{Li}^{out} \quad [\text{Ecuación 66}]$$

$$H^{out} = H_G^{out} + H_L^{out} \quad [\text{Ecuación 67}]$$

Siendo,

H_{Gi}^{out} , la entalpía del pseudocomponente i en fase gas en la corriente de salida del hidrocracker $[\frac{kJ}{h}]$.

H_G^{out} , la entalpía total de la fase gas en la corriente de salida del hidrocracker $[\frac{kJ}{h}]$.

H_{Li}^{out} , la entalpía del pseudocomponente i en fase líquida en la corriente de salida del hidrocracker $[\frac{kJ}{h}]$.

H_L^{out} , la entalpía total de la fase líquida en la corriente de salida del hidrocracker $[\frac{kJ}{h}]$.

H^{out} , la entalpía total de la corriente de salida del hidrocracker $[\frac{kJ}{h}]$.

Finalmente, se plantea el balance en el hidrocracker adiabático:

$$H^{in} = H^{out} \quad [\text{Ecuación 68}]$$

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con los datos de entrada al proceso (100 kmol/h de carga con la composición de entrada recogida en el Anexo II), se ha obtenido un consumo de hidrógeno de 155 kmol/h (310 kg/h), con un calor liberado en el hidrocracker de 2,98 MW. Para la satisfacción de dicha demanda de hidrógeno, se precisarían 6 unidades de electrolizadores alcalinos (a 60 kg/h de producción cada uno) teniendo en cuenta que se habla.

La producción obtenida en el balance es de:

- Gasolina: 49,00 kmol/h (4 900 kg/h).
- Keroseno: 49,75 kmol/h (8 458 kg/h).
- Diesel: 44,50 kmol/h (10 680 kg/h).

A continuación, se va a proceder a realizar un análisis de sensibilidad del modelo ante cambios en la temperatura de operación o de entrada al proceso (T_{op}) entre 350 y 450 °C.

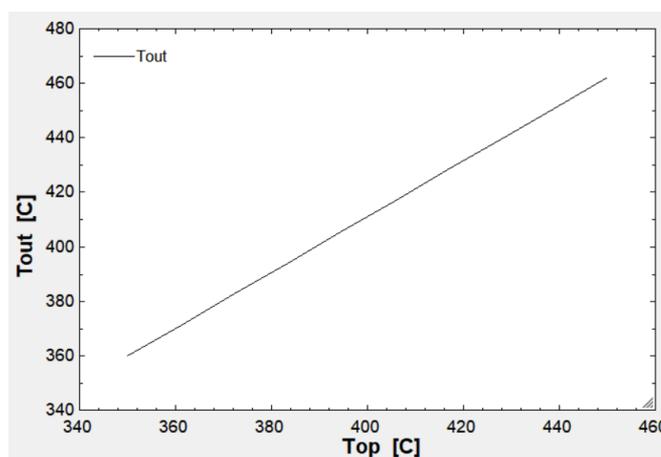


Figura 24: Temperatura de salida frente a cambios en la temperatura de entrada 350-450°C.

Aunque no se aprecie en la Figura 24, el salto de temperaturas en el equipo es cada vez mayor, siendo de +9,8 °C con $T_{op}=350^{\circ}\text{C}$ y de +12,1 °C con $T_{op}=450^{\circ}\text{C}$. Esto se debe a la disminución de caudal molar de entrada de hidrógeno al proceso (F^H) ya que se estableció una relación volumétrica a la entrada, la cual se ve claramente afectada ante cambios en la temperatura (Figura 25). Esto no significa que haya un menor consumo de hidrógeno, ya que si comparamos la entrada con la salida de hidrógeno (F_{18}^{out}), la diferencia sigue siendo 155 kmol/h.

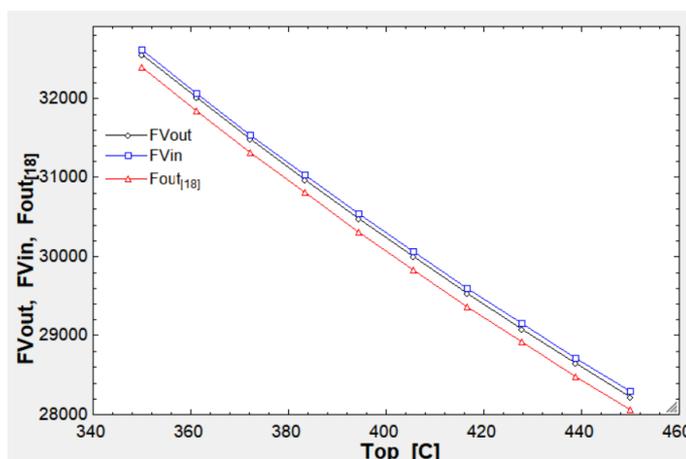


Figura 25: Caudales molares (kmol/h) de gas frente a cambios en la temperatura de entrada 350-450°C.

Otro resultado que se ve afectado sería el reparto de fases, pudiéndose apreciar cómo disminuye el caudal molar de líquido con la temperatura tanto a la entrada como a la salida (Figura 26), lo cual tiene sentido. Sin embargo, el caudal de gas también disminuye, no aumenta como debería ocurrir ante un aumento de la temperatura. Esto se debe a la enorme disminución de caudal de hidrógeno por la razón que ya se ha dicho, mucho mayor que la subida del caudal de gas de la alimentación (Figura 25).

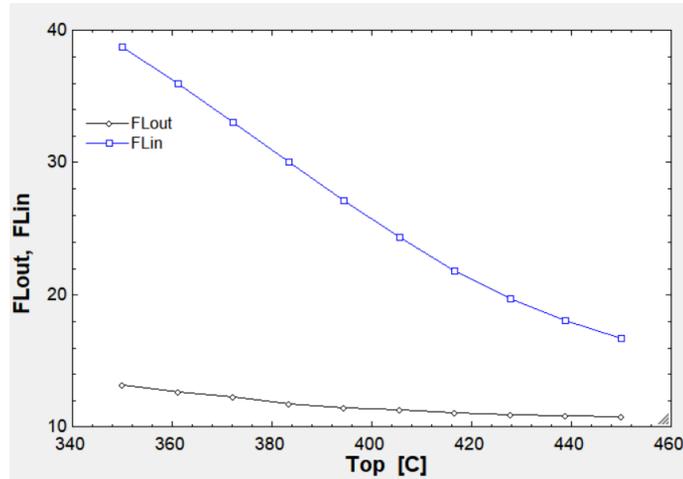


Figura 26: Caudales molares (kmol/h) de líquido frente a cambios en la temperatura de entrada 350-450°C.

Otro punto a destacar es la invariabilidad de los productos, gasolina, keroseno y diésel, (pseudocomponentes 13, 14 y 15) ante dichos cambios de temperatura (Figura 27), ya que la producción de dichos productos se definió a través de unas conversiones, las cuales tenían un valor constante, y no variaban con la temperatura, por lo que sería interesante definir dichas conversiones de manera que varíen con la severidad del proceso.

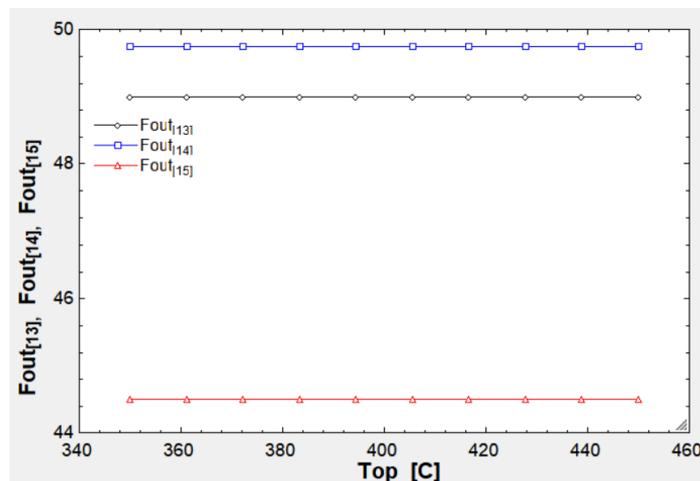


Figura 27: Caudales molares (kmol/h) de productos frente a cambios en la temperatura de entrada 350-450°C.

4 TRABAJO FUTURO

Como trabajo futuro se propone:

- Aumentar la sensibilidad de los resultados obtenidos en función de la temperatura de operación y la alimentación a través de correlaciones en función de la temperatura de la conversión de cada reactivo y la selectividad de cada reactivo para dar cada producto.
- Ampliar el volumen de control del modelado del diagrama de flujo del Anexo I a la sección de separación y recirculación.
- Aumentar el número de pseudocomponentes para así reducir cada conjunto de compuestos a los que se les asume las mismas propiedades, dividiendo cada pseudocomponente en otros de propiedades similares entre sí, pero dándole al sistema una composición más cercana a la realidad cuanto más subdivididos estén los pseudocomponentes de partida.
- En función del consumo de hidrógeno, estudiar la posibilidad de implantar en la refinería una sección de producción de hidrógeno a través de electrolizadores. Dichos electrolizadores podrían estar alimentados por unas instalaciones de energía fotovoltaicas que se instalen en las inmediaciones de la refinería, con un sistema de almacenamiento de energía y de hidrógeno producido por hidrólisis, ya que dicha energía no es constante, de manera que el hidrógeno necesario a aportar al proceso sea renovable.
- Incluir en el modelo un apartado de análisis económico con los precios actualizados de las materias primas (alimentación al proceso) y los productos (gasolina, diésel y keroseno), además de los costes de operación (bombeo, intercambiadores de calor, equipos de separación) y propuestas de aprovechamiento energético, ya que hay corrientes a calentar y enfriar y se tiene un reactor que libera calor.
- Crear un modelo cinético a partir de datos empíricos de la refinería en el cual se tenga en cuenta concentraciones, temperatura, presión parcial de hidrógeno y desactivación del catalizador.
- Hacer que el modelo sea sensible a las interacciones intermoleculares y suprimir idealidades asumidas en el balance, sustituyéndolas por modelos termodinámicos.

5 CONCLUSIONES

En este TFG se ha realizado un modelo con el objetivo de predecir el comportamiento de un hidrocracker, así como su consumo de hidrógeno, composición de salida, reparto de fases y calor generado. Dicho modelo se ha realizado asumiendo ciertas idealidades y simplificaciones haciendo que, aunque no sea un modelo con un cálculo riguroso y exacto, da una aproximación muy cercana a la realidad.

El modelo desarrollado se considera consistente en cuanto a la producción de gasolina, keroseno y diésel, en función de las conversiones dadas para cada reactivo del proceso. También se considera consistente en cuanto al reparto de fases en función de la temperatura, tanto a la entrada como a la salida del hidrocracker.

El modelo desarrollado se considera consistente en cuando a la potencia térmica del reactor.

Este modelo se ha realizado con unos datos de entrada estimativos, por lo que, proporcionándole unos datos de entrada reales de condiciones de operación, podría dar unos resultados cercanos a la realidad, ya que el modelo se ha diseñado para poder cambiar dichos datos de entrada y que siga funcionando.

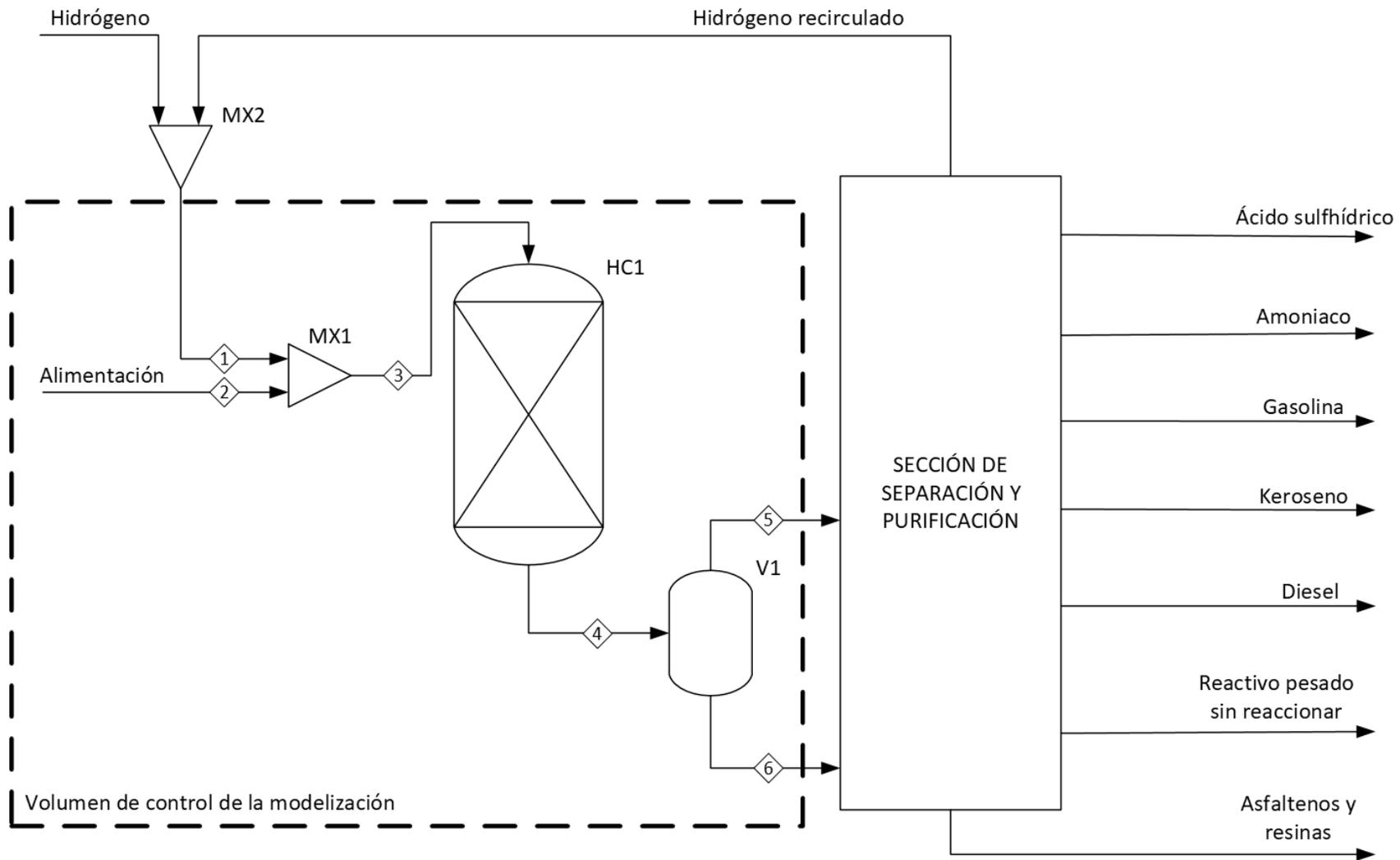
A pesar de que este es un trabajo inicial, se considera que el modelo generado puede ser mejorado fácilmente con la incorporación de datos reales de operación en refinería y con las mejoras descritas en la sección de trabajo futuro.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ufccc "Paris Agreement Spanish", 2015.
https://unfccc.int/files/essential_background/convention/application/pdf/spanish_paris_agreement.pdf
- [2] Comisión Europea "Plan REPowerEU", 2022.
https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:fc930f14-d7ae-11ec-a95f-01aa75ed71a1.0001.02/DOC_1&format=PDF
- [3] International Energy Agency "Oil Market Report" 2023.
https://iea.blob.core.windows.net/assets/a51ad5bc-a1ad-485a-acfc-554cd4c6fc8a/11AUG2023_OilMarketReport.pdf
- [4] Concawe - Refinery 2050 Conceptual Assesment. 2019
https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/Rpt_19-9A-1.pdf
- [5] CEPSA, "Declaración medioambiental 2022 - Parque energético La Rábida" Abril 2023
- [6] Yousef A. Alhamdani, Mimi H. Hassim, Rex T.L. Ng, Markku Hurme " The estimation of fugitive gas emissions from hydrogen production by natural gas steam reforming", July 2016.
<https://www.academia.edu/download/97723295/j.ijhydene.2016.07.27420230124-1-q6avz5.pdf>
- [7] International Energy Agency, "Global Hydrogen Review 2023", 2023.
<https://iea.blob.core.windows.net/assets/ecdfc3bb-d212-4a4c-9ff7-6ce5b1e19cef/GlobalHydrogenReview2023.pdf>
- [8] <https://goodnewenergy.enagas.es/en/innovative/a-few-of-the-worlds-top-green-hydrogen-projects/>
- [9] Hydrogen Europe "Clean Hydrogen Monitor 2023", 2023.
https://hydrogeneurope.eu/wp-content/uploads/2023/10/Clean_Hydrogen_Monitor_11-2023_DIGITAL.pdf
- [10] <https://es.statista.com/estadisticas/636189/demanda-mundial-de-productos-petroliferos-a-nivel-mundial/>
- [11] American Institute of Chemical Engineering "An Overview of Hydrotreating" 2021
<https://www.aiche.org/sites/default/files/cep/20211029.pdf>
- [12] M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, and A. Elkilani, "Chapter 7 Hydroconversion," in Fundamentals of Petroleum Refining, Elsevier, 2010, pp. 153–198.
- [13] <https://elessentet.com/technologies/isotherming/isothermingr-mild-hydrocracking-technology/>

- [14] M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, and A. Elkilani, "Chapter 5 Catalytic Reforming and Isomerization" in *Fundamentals of Petroleum Refining*, Elsevier, 2010, pp. 94–117.
- [15] P. Häussinger, R. Lohmüller, and A. M. Watson, "Hydrogen, 2. Production," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. doi: 10.1002/14356007.o13_o03.
- [16] M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, and A. Elkilani, "Chapter 11 Hydrogen Production" in *Fundamentals of Petroleum Refining*, Elsevier, 2010, pp. 281-298.
- [17] A. Molino, S. Chianese, and D. Musmarra, "Biomass gasification technology: The state of the art overview," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 25, no. 1, pp. 10–25, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jechem.2015.11.005.
- [18] P. Millet and S. Grigoriev, "Water Electrolysis Technologies," in *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, Elsevier B.V., 2013, pp. 19–41. doi: 10.1016/B978-0-444-56352-1.00002-7.
- [19] Alonso Piña, "Estudio cinético del hidrogenación", 2017. Capítulo 2. p. 37
- [20] M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, and A. Elkilani, "Chapter 2 Refinery Feedstocks and Products" in *Fundamentals of Petroleum Refining*, Elsevier, 2010, p. 23.
- [21] CEPSA "El Petróleo- Refino y tratamiento químico". Capítulo 7- Hidrocracking
- [22] https://www.quimica.es/enciclopedia/Gravedad_API.html
- [23] Rafik Cassis, Norrie Fuller, Loren G. Hepler, Robert J.C. McLean, Arne Skauge, Naras S. Srinivasan and Hai-ke Yan, "Specific Heat Capacities of Bitumens Heavy Oils, Reservoir Minerals, Clays, Dehydrated Clays, Asphaltenes and Cokes", 1984.
- [24] National Institute of Standards and Technology (NIST)

ANEXO I: DIAGRAMA DE FLUJO



ANEXO II: TABLA DE CORRIENTES

		Balance de materia y energía					
		1	2	3	4	5	6
Temperatura (°C)		400.00	400.00	400.00	411.10	411.10	411.10
Presión (bar)		140.00	140.00	140.00	140.00	140.00	140.00
Título de vapor		0.74	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00
Entalpía (MJ/h)		-15,500	333,200	317,700	317,700	311,900	5,888
Caudal másico (kg/h)		36,668.00	60,446.00	97,114.00	97,114.00	89,210.00	7,904.00
PM medio (kg/kmol)		366.68	2.00	3.20	3.21	2.95	696.39
Caudal molar total (kmol/h)		100.00	30,223.00	30,323.00	30,246.25	30,235.00	11.35
Caudal molar de los (pseudo)componentes (kmol/h)	C₇H₁₆S	2.5000	0.0000	2.5000	0.0000	0.0000	0.0000
	C₁₄H₂₄S	2.5000	0.0000	2.5000	0.0000	0.0000	0.0000
	C₁₂H₂₇N	1.2500	0.0000	1.2500	0.0000	0.0000	0.0000
	C₁₂H₁₉N	1.2500	0.0000	1.2500	0.0000	0.0000	0.0000
	C₇H₁₄	10.0000	0.0000	10.0000	0.5000	0.5000	0.0000
	C₁₇H₂₈	20.0000	0.0000	20.0000	8.0000	7.9220	0.0779
	C₃₆H₇₄	17.5000	0.0000	17.5000	1.7500	1.3130	0.4370
	C₃₄H₇₀	15.0000	0.0000	15.0000	2.2500	1.9050	0.3447
	C₂₈H₅₈	10.0000	0.0000	10.0000	2.0000	1.8550	0.1446
	C₁₇H₃₄	10.0000	0.0000	10.0000	3.0000	3.0000	0.0000
	C₅₅H₆₀S₁N₁O₂	5.0000	0.0000	5.0000	5.0000	0.0000	5.0000
	C₄₅H₇₂N₁O₃	5.0000	0.0000	5.0000	5.0000	0.0000	5.0000
	C₇H₁₆	0.0000	0.0000	0.0000	49.0000	49.0000	0.0000
	C₁₂H₂₆	0.0000	0.0000	0.0000	49.7500	49.7500	0.0000
	C₁₇H₃₆	0.0000	0.0000	0.0000	44.5000	44.1500	0.3450
	NH₃	0.0000	0.0000	0.0000	2.5000	2.5000	0.0000
	SH₂	0.0000	0.0000	0.0000	5.0000	5.0000	0.0000
H₂	0	30,223	30,223	30,068	30,068	0	

ANEXO III: CÓDIGO EES

"BALANCE DE MATERIA DEL HIDROCRACKER"

"DATOS"

"Pesos moleculares"

Duplicate i=1;18

$PM_{[i]} = C_{[i]} * \gamma_{C+H_{[i]}} * \gamma_{H+N_{[i]}} * \gamma_{N+S_{[i]}} * \gamma_{S+O_{[i]}} * \gamma_{O}$

End

$M^{Vout} = \text{sum}(F^{Vout}_{[i]} * PM_{[i]}; i=1;18)$

$M^{Lout} = \text{sum}(F^{Lout}_{[i]} * PM_{[i]}; i=1;18)$

"CONDICIONES DE OPERACIÓN"

$T_{op} = 400$ [C]

$P_{op} = 140$ [bar]

$T_{CS} = 25$ [C]

$P_{atm} = 1,013$ [bar]

"ALIMENTACIÓN"

"Fracciones molares"

Duplicate i=1;17

$y^{feed}_{[i]} * F^{feed} = F^{feed}_{[i]}$

End

Duplicate i=1;18

$y^{in}_{[i]} * F^{in} = F^{in}_{[i]}$

End

Duplicate i=1;18

$y^{out}_{[i]} * F^{out} = F^{out}_{[i]}$

End

"Alimentación exenta de H₂"

$F^{feed} = 100$

$y^{feed}_{[1]} = 0,025$

$y^{feed}_{[2]} = 0,025$

"En la alimentación"

"En la entrada al hidrocracker"

"En la salida del hidrocracker"

"Residuo destinado a hidrocracking"

$y_{\text{feed}}^{\text{feed}}[3]=0,0125$
 $y_{\text{feed}}^{\text{feed}}[4]=0,0125$
 $y_{\text{feed}}^{\text{feed}}[5]=0,1$
 $y_{\text{feed}}^{\text{feed}}[6]=0,2$
 $y_{\text{feed}}^{\text{feed}}[7]=1-\text{sum}(y_{\text{feed}}^{\text{feed}}[i];i=1;6)-\text{sum}(y_{\text{feed}}^{\text{feed}}[i];i=8;17)$
 $y_{\text{feed}}^{\text{feed}}[8]=0,15$
 $y_{\text{feed}}^{\text{feed}}[9]=0,1$
 $y_{\text{feed}}^{\text{feed}}[10]=0,1$
 $y_{\text{feed}}^{\text{feed}}[11]=0,05$
 $y_{\text{feed}}^{\text{feed}}[12]=0,05$
 $y_{\text{feed}}^{\text{feed}}[13]=0$
 $y_{\text{feed}}^{\text{feed}}[14]=0$
 $y_{\text{feed}}^{\text{feed}}[15]=0$
 $y_{\text{feed}}^{\text{feed}}[16]=0$
 $y_{\text{feed}}^{\text{feed}}[17]=0$

"Alimentación de H₂"

"En el caso del tratamiento de destilado medio para la producción de gasolina, el consumo de H₂ es, por término medio, de 280m³/m³ de carga"

"Peso atómico"

$\gamma_{\text{C}}=12$ [kg/kmol]
 $\gamma_{\text{H}}=1$ [kg/kmol]
 $\gamma_{\text{N}}=14$ [kg/kmol]
 $\gamma_{\text{S}}=32$ [kg/kmol]
 $\gamma_{\text{O}}=16$ [kg/kmol]

"Flujo másico entrada"

$\gamma_{\text{C}} \cdot F_{\text{C}}^{\text{in}} = M_{\text{C}}^{\text{in}}$
 $\gamma_{\text{H}} \cdot F_{\text{H}}^{\text{in}} = M_{\text{H}}^{\text{in}}$
 $\gamma_{\text{N}} \cdot F_{\text{N}}^{\text{in}} = M_{\text{N}}^{\text{in}}$
 $\gamma_{\text{S}} \cdot F_{\text{S}}^{\text{in}} = M_{\text{S}}^{\text{in}}$
 $\gamma_{\text{O}} \cdot F_{\text{O}}^{\text{in}} = M_{\text{O}}^{\text{in}}$

$M_{\text{C}}^{\text{in}} = M_{\text{C}}^{\text{feed}}$

$M_{\text{H}}^{\text{in}} = 2 \cdot \gamma_{\text{H}} \cdot F_{\text{H}} = M_{\text{H}}^{\text{feed}}$

$M_{\text{N}}^{\text{in}} = M_{\text{N}}^{\text{feed}}$

$M_{\text{S}}^{\text{in}} = M_{\text{S}}^{\text{feed}}$

$M_{\text{O}}^{\text{in}} = M_{\text{O}}^{\text{feed}}$

$M^{\text{in}} = M_{\text{C}}^{\text{in}} + M_{\text{H}}^{\text{in}} + M_{\text{N}}^{\text{in}} + M_{\text{S}}^{\text{in}} + M_{\text{O}}^{\text{in}}$

$$M^{\text{feed}}=M_C^{\text{feed}}+M_H^{\text{feed}}+M_N^{\text{feed}}+M_S^{\text{feed}}+M_O^{\text{feed}}$$

"Densidad"

$$\rho_H = \text{density}(\text{Hydrogen}, T=T_{\text{op}}, P=P_{\text{op}})$$

$$\rho_{\text{feed}} = 141,5 / (\text{API} + 131,5) * \rho_{\text{agua}}$$

$$\rho_{\text{agua}} = \text{density}(\text{Water}, T=T_{\text{CS}}, P=P_{\text{atm}})$$

API=40 "Índice del gasoil de vacío, del libro de CEPISA"

"Flujos volumétricos"

$$Q^H = 2 * \gamma_H * F^H / \rho_H$$

$$Q^{\text{feed}} = M^{\text{feed}} / \rho_{\text{feed}}$$

"Relación alimentación"

$$Q^H / Q^{\text{feed}} = 280$$

"ISOPARAFINAS Y NORMALPARAFINAS" "80-90% de las parafinas totales"

Duplicate i=7;9

$$F_{\text{ISO}}^{\text{out}}[i] = \text{ISO}[i] * F^{\text{out}}[i]$$

End

Duplicate i=13;15

$$F_{\text{ISO}}^{\text{out}}[i] = \text{ISO}[i] * F^{\text{out}}[i]$$

End

Duplicate i=7;9

$$F_{\text{NORMAL}}^{\text{out}}[i] = (1 - \text{ISO}[i]) * F^{\text{out}}[i]$$

End

Duplicate i=13;15

$$F_{\text{NORMAL}}^{\text{out}}[i] = (1 - \text{ISO}[i]) * F^{\text{out}}[i]$$

End

"Relación ISO/N"

$$\text{ISO}[7] = 0,8$$

$$\text{ISO}[8] = 0$$

$$\text{ISO}[9] = 0,8$$

$$\text{ISO}[13] = 0,9$$

$$\text{ISO}[14] = 0,9$$

$$\text{ISO}[15] = 0,9$$

"COCIENTES ESTEQUIMÉTRICOS"

"Reactivos"

nu_[1]_[1]=1 "Mercaptanos"
nu_[2]_[2]=1 "Tiofenos"
nu_[3]_[3]=1 "Aminas"
nu_[4]_[4]=1 "Piridina"
nu_[5]_[5]=1 "Olefina"
nu_[6]_[6]=1 "Aromático"
nu_[7]_[7]=1 "Fuel Oil Pesado"
nu_[8]_[8]=1 "Lubricantes"
nu_[9]_[9]=1 "Parafinas Pesadas"
nu_[10]_[10]=1 "Naftenos"

nu_[18]_[1]=nu_[1]_[1] "H₂"
nu_[18]_[2]=4*nu_[2]_[2]+nu_[13]_[2]-1
nu_[18]_[3]=nu_[3]_[3]
nu_[18]_[4]=5*nu_[4]_[4]
nu_[18]_[5]=nu_[5]_[5]
nu_[18]_[6]=4*nu_[6]_[6]
nu_[18]_[7]=(nu_[13]_[7]+nu_[14]_[7]+nu_[15]_[7]-1)/nu_[7]_[7]
nu_[18]_[8]=(nu_[13]_[8]+nu_[14]_[8]+nu_[15]_[8]-1)/nu_[8]_[8]
nu_[18]_[9]=(nu_[13]_[9]+nu_[14]_[9]+nu_[15]_[9]-1)/nu_[9]_[9]
nu_[18]_[10]=nu_[10]_[10]

"Productos(Gasolina)"

nu_[13]_[1]=1
nu_[13]_[2]=2
nu_[13]_[3]=0
nu_[13]_[4]=0
nu_[13]_[5]=1
nu_[13]_[6]=0
nu_[13]_[7]=0
nu_[13]_[8]=0
nu_[13]_[9]=4
nu_[13]_[10]=0

"Productos (Keroseno)"

nu_[14]_[1]=0
nu_[14]_[2]=0
nu_[14]_[3]=1

nu_[14]_[4]=1
nu_[14]_[5]=0
nu_[14]_[6]=0
nu_[14]_[7]=3
nu_[14]_[8]=0
nu_[14]_[9]=0
nu_[14]_[10]=0

"Productos (Diesel)"

nu_[15]_[1]=0
nu_[15]_[2]=0
nu_[15]_[3]=0
nu_[15]_[4]=0
nu_[15]_[5]=0
nu_[15]_[6]=1
nu_[15]_[7]=0
nu_[15]_[8]=2
nu_[15]_[9]=0
nu_[15]_[10]=1

"Productos (Amoniaco)"

nu_[16]_[1]=0
nu_[16]_[2]=0
nu_[16]_[3]=nu_[3]_[3]
nu_[16]_[4]=nu_[4]_[4]
nu_[16]_[5]=0
nu_[16]_[6]=0
nu_[16]_[7]=0
nu_[16]_[8]=0
nu_[16]_[9]=0
nu_[16]_[10]=0

"Productos (Sulhídrico)"

nu_[17]_[1]=nu_[1]_[1]
nu_[17]_[2]=nu_[2]_[2]
nu_[17]_[3]=0
nu_[17]_[4]=0
nu_[17]_[5]=0
nu_[17]_[6]=0
nu_[17]_[7]=0

nu_[17]_[8]=0
nu_[17]_[9]=0
nu_[17]_[10]=0

"CONVERSIONES"

X_[1]=1
X_[2]=1
X_[3]=1
X_[4]=1
X_[5]=0,95
X_[6]=0,6
X_[7]=0,9
X_[8]=0,85
X_[9]=0,8
X_[10]=0,7

"CARACTERIZACIÓN:

PSEUDOCOMPONENTES

[1]=MERCAPTANOS: $C_7H_{16}S$
[2]=TIOFENOS: $C_{14}H_{24}S$
[3]=AMINAS: $C_{12}H_{27}N$
[4]=PIRIDINA: $C_{12}H_{19}N$
[5]=OLEFINAS: C_7H_{14}
[6]=AROMÁTICOS: $C_{17}H_{28}$
[7]=FUEL OIL PESADO: $C_{36}H_{74}$
[8]=LUBRICANTES: $C_{34}H_{70}$
[9]=PARAFINAS PESADAS: $C_{28}H_{58}$
[10]=NAFTENOS: $C_{17}H_{34}$
[11]=ASFELTENOS: $C_{55}H_{60}S_1N_1O_2$
[12]=RESINAS: $C_{45}H_{72}N_1O_3$
[13]=GASOLINA: C_7H_{16}
[14]=KEROSENO: $C_{12}H_{26}$
[15]=DIESEL: $C_{17}H_{36}$
[16]=AMONÍACO: NH_3
[17]=SULFHÍDRICO: SH_2
[18]=HIDRÓGENO: H_2 "

"CORRIENTES"

"F^{feed}=sum(F^{feed}_[i];i=1;17)"

"F^H"

Fⁱⁿ=sum(Fⁱⁿ_[i];i=1;18)

F^{out}=sum(F^{out}_[i];i=1;18)

"Residuo destinado a hidrocracking"

"Alimentación de H₂"

"Entrada hidrocracker"

"Salida hidrocracker"

"MEZCLADOR"

Duplicate i=1;17

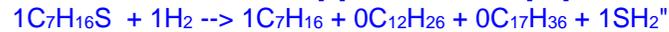
Fⁱⁿ_[i]=F^{feed}_[i]

End

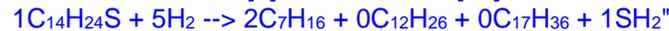
F^H=Fⁱⁿ_[18]

"REACCIONES" "i referido a los productos, j a los reactivos (limitantes) y al número de reacción"

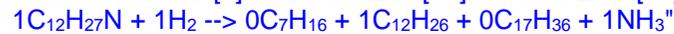
"Reacción 1: MERCAPTANO[1]+HIDRÓGENO[18]-->GASOLINA[13]+KEROSENO[14]+DIESEL[15]+SULFHÍDRICO[17]



"Reacción 2: TIOFENO[2]+HIDRÓGENO[18]-->GASOLINA[13]+KEROSENO[14]+DIESEL[15]+SULFHÍDRICO[17]



"Reacción 3: AMINA[3]+HIDRÓGENO[18]-->GASOLINA[13]+KEROSENO[14]+DIESEL[15]+AMONÍACO[16]



"Reacción 4: PIRIDINA[4]+HIDRÓGENO[18]-->GASOLINA[13]+KEROSENO[14]+DIESEL[15]+AMONÍACO[16]



"Reacción 5: OLEFINA[5]+HIDRÓGENO[18]-->GASOLINA[13]+KEROSENO[14]+DIESEL[15]



"Reacción 6: AROMÁTICOS[6]+HIDRÓGENO[18]-->GASOLINA[13]+KEROSENO[14]+DIESEL[15]



"Reacción 7: FUEL OIL PESADO[7]+HIDRÓGENO[18]-->GASOLINA[13]+KEROSENO[14]+DIESEL[15]



"Reacción 8: LUBRICANTES[8]+HIDRÓGENO[18]-->GASOLINA[13]+KEROSENO[14]+DIESEL[15]



"Reacción 9: PARAFINAS PESADAS[9]+HIDRÓGENO[18]-->GASOLINA[13]+KEROSENO[14]+DIESEL[15]



"Reacción 10: NAFTENOS[10]+HIDRÓGENO[18]-->GASOLINA[13]+KEROSENO[14]+DIESEL[15]



Duplicate i=13;17
Duplicate j=1;10
DELTA_F[i][j]=R_{[j][j]}*nu_{[i][j]}/nu_{[j][j]}
End
End

Duplicate i=13;17
F_{out}[i]=F_{in}[i]+sum(DELTA_F[i][j];j=1;10)
End

Duplicate j=1;10
R_{[j][j]}=X_[j]*F_{in}[j]
End

"Refractarios"

F_{in}[11]=F_{out}[11]
F_{in}[12]=F_{out}[12]

"Asfaltenos"
"Resinas"

"H₂"

Duplicate j=1;10
R^H[j]=R_{[j][j]}*nu_{[18][j]}
End

F_{out}[18]=F_{in}[18]-sum(R^H[j];j=1;10)

"Reativos limitantes"

Duplicate j=1;10
F_{out}[j]=F_{in}[j]-R_{[j][j]}
End

"BALANCE ATÓMICO"

"

[1]=MERCAPTANOS: C₇H₁₆S
[2]=TIOFENOS: C₁₄H₂₄S
[3]=AMINAS: C₁₂H₂₇N
[4]=PIRIDINA: C₁₂H₁₉N
[5]=OLEFINAS: C₇H₁₄
[6]=AROMÁTICOS: C₁₇H₂₈

[7]=FUEL OIL PESADO: $C_{36}H_{74}$
 [8]=LUBRICANTES: $C_{34}H_{70}$
 [9]=PARAFINAS PESADAS: $C_{28}H_{58}$
 [10]=NAFTENOS: $C_{17}H_{34}$
 [11]=ASFELTENOS: $C_{55}H_{60}S_1N_1O_2$
 [12]=RESINAS: $C_{45}H_{72}N_1O_3$
 [13]=GASOLINA: C_7H_{16}
 [14]=KEROSENO: $C_{12}H_{26}$
 [15]=DIESEL: $C_{17}H_{36}$
 [16]=AMONIACO: NH_3
 [17]=SULFHÍDRICO: SH_2
 [18]=HIDRÓGENO: H_2 "

"Caracterización atómica de los pseudocomponentes (CARBONO)"

$C_{[1]}=7$
 $C_{[2]}=14$
 $C_{[3]}=12$
 $C_{[4]}=12$
 $C_{[5]}=7$
 $C_{[6]}=17$
 $C_{[7]}=36$
 $C_{[8]}=34$
 $C_{[9]}=28$
 $C_{[10]}=17$
 $C_{[11]}=55$
 $C_{[12]}=45$
 $C_{[13]}=7$
 $C_{[14]}=12$
 $C_{[15]}=17$
 $C_{[16]}=0$
 $C_{[17]}=0$
 $C_{[18]}=0$

"Balance Carbono"

Duplicate i=1;18
 $F_{C^{in}}[i]=C_{[i]}*F_{in}[i]$
End

$F_{C^{in}}=\text{sum}(F_{C^{in}}[i];i=1;18)$

Duplicate i=1;18
 $F_{C^{out}}[i]=C_{[i]}*F_{out}[i]$
End

$F_{C^{out}}=\text{sum}(F_{C^{out}}[i];i=1;18)$

"Caracterización atómica de los pseudocomponentes (HIDRÓGENO)"

H_[1]=16
H_[2]=24
H_[3]=27
H_[4]=19
H_[5]=14
H_[6]=28
H_[7]=74
H_[8]=70
H_[9]=58
H_[10]=34
H_[11]=60
H_[12]=72
H_[13]=16
H_[14]=26
H_[15]=36
H_[16]=3
H_[17]=2
H_[18]=2

"Balance Hidrógeno"

Duplicate i=1;18
 $F_{H^{in}}[i]=H_{[i]}*F_{in}[i]$
End

$F_{H^{in}}=\text{sum}(F_{H^{in}}[i];i=1;18)$

Duplicate i=1;18
 $F_{H^{out}}[i]=H_{[i]}*F_{out}[i]$
End

$F_{H^{out}}=\text{sum}(F_{H^{out}}[i];i=1;18)$

"Caracterización atómica de los pseudocomponentes (AZUFRE)"

S_[1]=1
S_[2]=1
S_[3]=0
S_[4]=0
S_[5]=0
S_[6]=0
S_[7]=0
S_[8]=0
S_[9]=0
S_[10]=0
S_[11]=1
S_[12]=0
S_[13]=0
S_[14]=0
S_[15]=0
S_[16]=0
S_[17]=1
S_[18]= 0

"Balance Azufre"

Duplicate i=1;18

$F_{S^{in}}[i]=S_[i]*F^{in}[i]$

End

$F_{S^{in}}=\text{sum}(F_{S^{in}}[i];i=1;18)$

Duplicate i=1;18

$F_{S^{out}}[i]=S_[i]*F^{out}[i]$

End

$F_{S^{out}}=\text{sum}(F_{S^{out}}[i];i=1;18)$

"Caracterización atómica de los pseudocomponentes (NITRÓGENO)"

N_[1]=0
N_[2]=0
N_[3]=1
N_[4]=1
N_[5]=0
N_[6]=0
N_[7]=0

N_[8]=0
N_[9]=0
N_[10]=0
N_[11]=1
N_[12]=1
N_[13]=0
N_[14]=0
N_[15]=0
N_[16]=1
N_[17]=0
N_[18]=0

"Balance Nitrógeno"

Duplicate i=1;18
 $F_{N^{in}}[i]=N_{[i]}*F_{in}[i]$
End

$F_{N^{in}}=\text{sum}(F_{N^{in}}[i];i=1;18)$

Duplicate i=1;18
 $F_{N^{out}}[i]=N_{[i]}*F_{out}[i]$
End

$F_{N^{out}}=\text{sum}(F_{N^{out}}[i];i=1;18)$

"Caracterización atómica de los pseudocomponentes (OXÍGENO)"

O_[1]=0
O_[2]=0
O_[3]=0
O_[4]=0
O_[5]=0
O_[6]=0
O_[7]=0
O_[8]=0
O_[9]=0
O_[10]=0
O_[11]=2
O_[12]=3
O_[13]=0

O_[14]=0
O_[15]=0
O_[16]=0
O_[17]=0
O_[18]=0

"Balance Oxígeno"

Duplicate i=1;18

$F_{O^{in}}[i]=O_{[i]}*F_{in}[i]$

End

$F_{O^{in}}=\text{sum}(F_{O^{in}}[i];i=1;18)$

Duplicate i=1;18

$F_{O^{out}}[i]=O_{[i]}*F_{out}[i]$

End

$F_{O^{out}}=\text{sum}(F_{O^{out}}[i];i=1;18)$

"!!!!!!!!PRESIONES DE SATURACIÓN!!!!!!!!"

"

[1]=MERCAPTANOS: C7H16S

[2]=TIOFENOS: C14H24S

[3]=AMINAS: C12H27N

[4]=PIRIDINA: C12H19N

[5]=OLEFINAS: C7H14

[6]=AROMÁTICOS: C17H28

[7]=FUEL OIL PESADO: C36H74

[8]=LUBRICANTES: C34H70

[9]=PARAFINAS PESADAS: C28H58

[10]=NAFTENOS: C17H34

[11]=ASFELTENOS: C55H60S1N1O2

[12]=RESINAS: C45H72N1O3

[13]=GASOLINA: C7H16

[14]=KEROSENO: C12H26

[15]=DIESEL: C17H36

[16]=AMONIACO: NH3

[17]=SULFHÍDRICO: SH2

[18]=HIDRÓGENO: H2"

"P^{sat} regresion lineal 4º grado"

{P^{sat}_[1]=3,69613830E-01-2,58980274E-02*T_{op}+3,67164711E-04*T_{op}²-1,84672301E-06*T_{op}³+4,27335109E-09*T_{op}⁴
P^{sat}_[2]=3,74233477E-02-2,95829860E-03*T_{op}+4,89545216E-05*T_{op}²-2,96263444E-07*T_{op}³+6,54816418E-10*T_{op}⁴
P^{sat}_[3]=2,59188353E-01-1,88380452E-02*T_{op}+2,84045895E-04*T_{op}²-1,58125925E-06*T_{op}³+3,51479318E-09*T_{op}⁴
P^{sat}_[4]=-5,50044832E-02+2,46973574E-03*T_{op}-1,21689873E-05*T_{op}²-1,05050226E-07*T_{op}³+7,60216763E-10*T_{op}⁴
P^{sat}_[5]=-7,79839018E-01+5,11030187E-02*T_{op}-5,97649739E-04*T_{op}²+2,88795103E-06*T_{op}³+4,90211488E-10*T_{op}⁴
P^{sat}_[6]=1,26924079E-01-8,70525290E-03*T_{op}+1,24216179E-04*T_{op}²-6,34497024E-07*T_{op}³+1,13795550E-09*T_{op}⁴
P^{sat}_[7]=4,41378973E-02-2,76958981E-03*T_{op}+3,48551167E-05*T_{op}²-1,47763127E-07*T_{op}³+2,00749339E-10*T_{op}⁴
P^{sat}_[8]=3,66978727E-02-2,34444509E-03*T_{op}+3,01072385E-05*T_{op}²-1,30845430E-07*T_{op}³+1,83416821E-10*T_{op}⁴
P^{sat}_[9]=7,33200188E-02-4,76690004E-03*T_{op}+6,24631261E-05*T_{op}²-2,78405981E-07*T_{op}³+4,03088448E-10*T_{op}⁴
P^{sat}_[10]=2,05107697E-01-1,28809976E-02*T_{op}+1,67430677E-04*T_{op}²-7,74399927E-07*T_{op}³+1,26540152E-09*T_{op}⁴
P^{sat}_[11]=0
P^{sat}_[12]=0
P^{sat}_[13]=1,21973910E+02-7,39658430E+00*T_{op}+9,01219942E-02*T_{op}²-3,68865015E-04*T_{op}³+4,89357625E-07*T_{op}⁴
P^{sat}_[14]=9,13480969E-02-7,54461038E-03*T_{op}+1,28070250E-04*T_{op}²-8,13742981E-07*T_{op}³+2,21108396E-09*T_{op}⁴
P^{sat}_[15]=1,20053410E-01-8,39687331E-03*T_{op}+1,22247173E-04*T_{op}²-6,40084741E-07*T_{op}³+1,18837624E-09*T_{op}⁴
P^{sat}_[16]=3,73058335E+00+2,48019759E-01*T_{op}-8,11404874E-05*T_{op}²+3,71771860E-05*T_{op}³-2,85190382E-08*T_{op}⁴
P^{sat}_[17]=1,25110084E+01+1,54235075E-01*T_{op}+4,82895603E-03*T_{op}²+1,45161876E-05*T_{op}³-1,57458956E-08*T_{op}⁴}

"P^{sat} ecuación de Antoine (Aspen Plus i=1,3,5,6,7,9,10,14,15,16,17), Excel-Solver i=2,4,8,13"

"Entrada al hidrocraacker"

$\ln(P_{\text{sat_in_}[1]}) = C^1_{[1]} + C^2_{[1]} / ((T_{\text{op}} + 273) + C^3_{[1]}) + C^4_{[1]} (T_{\text{op}} + 273) + C^5_{[1]} \ln(T_{\text{op}} + 273) + C^6_{[1]} (T_{\text{op}} + 273)^{C^7_{[1]}}$

$\log_{10}(P_{\text{sat_in_}[2]}) = C^1_{[2]} - (C^2_{[2]} / (T_{\text{op}} + C^3_{[2]}))$

$\ln(P_{\text{sat_in_}[3]}) = C^1_{[3]} + C^2_{[3]} / ((T_{\text{op}} + 273) + C^3_{[3]}) + C^4_{[3]} (T_{\text{op}} + 273) + C^5_{[3]} \ln(T_{\text{op}} + 273) + C^6_{[3]} (T_{\text{op}} + 273)^{C^7_{[3]}}$

$\log_{10}(P_{\text{sat_in_}[4]}) = C^1_{[4]} - (C^2_{[4]} / (T_{\text{op}} + C^3_{[4]}))$

$\ln(P_{\text{sat_in_}[5]}) = C^1_{[5]} + C^2_{[5]} / ((T_{\text{op}} + 273) + C^3_{[5]}) + C^4_{[5]} (T_{\text{op}} + 273) + C^5_{[5]} \ln(T_{\text{op}} + 273) + C^6_{[5]} (T_{\text{op}} + 273)^{C^7_{[5]}}$

$\ln(P_{\text{sat_in_}[6]}) = C^1_{[6]} + C^2_{[6]} / ((T_{\text{op}} + 273) + C^3_{[6]}) + C^4_{[6]} (T_{\text{op}} + 273) + C^5_{[6]} \ln(T_{\text{op}} + 273) + C^6_{[6]} (T_{\text{op}} + 273)^{C^7_{[6]}}$

$\ln(P_{\text{sat_in_}[7]}) = C^1_{[7]} + C^2_{[7]} / ((T_{\text{op}} + 273) + C^3_{[7]}) + C^4_{[7]} (T_{\text{op}} + 273) + C^5_{[7]} \ln(T_{\text{op}} + 273) + C^6_{[7]} (T_{\text{op}} + 273)^{C^7_{[7]}}$

$\log_{10}(P_{\text{sat_in_}[8]}) = C^1_{[8]} - (C^2_{[8]} / (T_{\text{op}} + C^3_{[8]}))$

$\ln(P_{\text{sat_in_}[9]}) = C^1_{[9]} + C^2_{[9]} / ((T_{\text{op}} + 273) + C^3_{[9]}) + C^4_{[9]} (T_{\text{op}} + 273) + C^5_{[9]} \ln(T_{\text{op}} + 273) + C^6_{[9]} (T_{\text{op}} + 273)^{C^7_{[9]}}$

$\ln(P_{\text{sat_in_}[10]}) = C^1_{[10]} + C^2_{[10]} / (T_{\text{op}} + C^3_{[10]}) + C^4_{[10]} T_{\text{op}} + C^5_{[10]} \ln(T_{\text{op}}) + C^6_{[10]} T_{\text{op}}^{C^7_{[10]}}$

P^{sat}__{in}_[11]=0

P^{sat}__{in}_[12]=0

$\log_{10}(P_{\text{sat_in_}[13]}) = C^1_{[13]} - (C^2_{[13]} / (T_{\text{op}} + C^3_{[13]}))$

$\ln(P_{\text{sat_in_}[14]}) = C^1_{[14]} + C^2_{[14]} / ((T_{\text{op}} + 273) + C^3_{[14]}) + C^4_{[14]} (T_{\text{op}} + 273) + C^5_{[14]} \ln(T_{\text{op}} + 273) + C^6_{[14]} (T_{\text{op}} + 273)^{C^7_{[14]}}$

$\ln(P_{\text{sat_in_}[15]}) = C^1_{[15]} + C^2_{[15]} / ((T_{\text{op}} + 273) + C^3_{[15]}) + C^4_{[15]} (T_{\text{op}} + 273) + C^5_{[15]} \ln(T_{\text{op}} + 273) + C^6_{[15]} (T_{\text{op}} + 273)^{C^7_{[15]}}$

$\ln(P_{\text{sat_in_}[16]}) = C^1_{[16]} + C^2_{[16]} / ((T_{\text{op}} + 273) + C^3_{[16]}) + C^4_{[16]} (T_{\text{op}} + 273) + C^5_{[16]} \ln(T_{\text{op}} + 273) + C^6_{[16]} (T_{\text{op}} + 273)^{C^7_{[16]}}$

$$\ln(P_{\text{sat_in_}[17]})=C^1_{[17]}+C^2_{[17]}((T_{\text{op}}+273)+C^3_{[17]})+C^4_{[17]}*(T_{\text{op}}+273)+C^5_{[17]}*\ln(T_{\text{op}}+273)+C^6_{[17]}*(T_{\text{op}}+273)^{(C^7_{[17]})}$$

$$P_{\text{sat_in_}[18]}=99999999$$

"Salida del hidrocracker"

$$\ln(P_{\text{sat_out_}[1]})=C^1_{[1]}+C^2_{[1]}((T_{\text{out}}+273)+C^3_{[1]})+C^4_{[1]}*(T_{\text{out}}+273)+C^5_{[1]}*\ln(T_{\text{out}}+273)+C^6_{[1]}*(T_{\text{out}}+273)^{(C^7_{[1]})}$$

$$\log_{10}(P_{\text{sat_out_}[2]})=C^1_{[2]}-(C^2_{[2]}/(T_{\text{out}}+C^3_{[2]}))$$

$$\ln(P_{\text{sat_out_}[3]})=C^1_{[3]}+C^2_{[3]}((T_{\text{out}}+273)+C^3_{[3]})+C^4_{[3]}*(T_{\text{out}}+273)+C^5_{[3]}*\ln(T_{\text{out}}+273)+C^6_{[3]}*(T_{\text{out}}+273)^{(C^7_{[3]})}$$

$$\log_{10}(P_{\text{sat_out_}[4]})=C^1_{[4]}-(C^2_{[4]}/(T_{\text{out}}+C^3_{[4]}))$$

$$\ln(P_{\text{sat_out_}[5]})=C^1_{[5]}+C^2_{[5]}((T_{\text{out}}+273)+C^3_{[5]})+C^4_{[5]}*(T_{\text{out}}+273)+C^5_{[5]}*\ln(T_{\text{out}}+273)+C^6_{[5]}*(T_{\text{out}}+273)^{(C^7_{[5]})}$$

$$\ln(P_{\text{sat_out_}[6]})=C^1_{[6]}+C^2_{[6]}((T_{\text{out}}+273)+C^3_{[6]})+C^4_{[6]}*(T_{\text{out}}+273)+C^5_{[6]}*\ln(T_{\text{out}}+273)+C^6_{[6]}*(T_{\text{out}}+273)^{(C^7_{[6]})}$$

$$\ln(P_{\text{sat_out_}[7]})=C^1_{[7]}+C^2_{[7]}((T_{\text{out}}+273)+C^3_{[7]})+C^4_{[7]}*(T_{\text{out}}+273)+C^5_{[7]}*\ln(T_{\text{out}}+273)+C^6_{[7]}*(T_{\text{out}}+273)^{(C^7_{[7]})}$$

$$\log_{10}(P_{\text{sat_out_}[8]})=C^1_{[8]}-(C^2_{[8]}/(T_{\text{out}}+C^3_{[8]}))$$

$$\ln(P_{\text{sat_out_}[9]})=C^1_{[9]}+C^2_{[9]}((T_{\text{out}}+273)+C^3_{[9]})+C^4_{[9]}*(T_{\text{out}}+273)+C^5_{[9]}*\ln(T_{\text{out}}+273)+C^6_{[9]}*(T_{\text{out}}+273)^{(C^7_{[9]})}$$

$$\ln(P_{\text{sat_out_}[10]})=C^1_{[10]}+C^2_{[10]}((T_{\text{out}}+273)+C^3_{[10]})+C^4_{[10]}*(T_{\text{out}}+273)+C^5_{[10]}*\ln(T_{\text{out}}+273)+C^6_{[10]}*(T_{\text{out}}+273)^{(C^7_{[10]})}$$

$$P_{\text{sat_out_}[11]}=0$$

$$P_{\text{sat_out_}[12]}=0$$

$$\log_{10}(P_{\text{sat_out_}[13]})=C^1_{[13]}-(C^2_{[13]}/(T_{\text{out}}+C^3_{[13]}))$$

$$\ln(P_{\text{sat_out_}[14]})=C^1_{[14]}+C^2_{[14]}((T_{\text{out}}+273)+C^3_{[14]})+C^4_{[14]}*(T_{\text{out}}+273)+C^5_{[14]}*\ln(T_{\text{out}}+273)+C^6_{[14]}*(T_{\text{out}}+273)^{(C^7_{[14]})}$$

$$\ln(P_{\text{sat_out_}[15]})=C^1_{[15]}+C^2_{[15]}((T_{\text{out}}+273)+C^3_{[15]})+C^4_{[15]}*(T_{\text{out}}+273)+C^5_{[15]}*\ln(T_{\text{out}}+273)+C^6_{[15]}*(T_{\text{out}}+273)^{(C^7_{[15]})}$$

$$\ln(P_{\text{sat_out_}[16]})=C^1_{[16]}+C^2_{[16]}((T_{\text{out}}+273)+C^3_{[16]})+C^4_{[16]}*(T_{\text{out}}+273)+C^5_{[16]}*\ln(T_{\text{out}}+273)+C^6_{[16]}*(T_{\text{out}}+273)^{(C^7_{[16]})}$$

$$\ln(P_{\text{sat_out_}[17]})=C^1_{[17]}+C^2_{[17]}((T_{\text{out}}+273)+C^3_{[17]})+C^4_{[17]}*(T_{\text{out}}+273)+C^5_{[17]}*\ln(T_{\text{out}}+273)+C^6_{[17]}*(T_{\text{out}}+273)^{(C^7_{[17]})}$$

$$P_{\text{sat_out_}[18]}=99999999$$

"CONSTANTES ANTOINE"

"[1] - Mercaptanos $-43,23 < T_{\text{op}} < 371,85 \text{ } ^\circ\text{C}$ "

$$C^1_{[1]}=68,3451$$

$$C^2_{[1]}=-8501,8$$

$$C^3_{[1]}=0$$

$$C^4_{[1]}=0$$

$$C^5_{[1]}=-8,1043$$

$$C^6_{[1]}=8,1501\text{E-}18$$

$$C^7_{[1]}=6$$

"[2] - Tiofenos $T_{\text{op}} < 523,85 \text{ } ^\circ\text{C}$ "

$$C^1_{[2]}=3,1533338$$

$$C^2_{[2]}=999,310134$$

$$C^3_{[2]}=0,037243$$

"[3] - Aminas $-70,15 < T_{\text{op}} < 370,85 \text{ } ^\circ\text{C}$ "

$$C^1_{[3]}=83,7241$$

C²_[3]=-10630
C³_[3]=0
C⁴_[3]=0
C⁵_[3]=-10,016
C⁶_[3]=6,3559E-18
C⁷_[3]=6

"[4] - Piridina T_{op} < 459,85 °C"

C¹_[4]=3,19178071
C²_[4]=845,689402
C³_[4]=0

"[5] - Olefinas -109,48 < T_{op} < 269,95 °C"

C¹_[5]=46,0801
C²_[5]=-5876,1
C³_[5]=0
C⁴_[5]=0
C⁵_[5]=-5,115
C⁶_[5]=1,1712E-17
C⁷_[5]=6

"[6] - Aromáticos -5,15 < T_{op} < 490,85 °C"

C¹_[6]=115,347
C²_[6]=-14573
C³_[6]=0
C⁴_[6]=0
C⁵_[6]=-14,228
C⁶_[6]=5,009E-18
C⁷_[6]=6

"[7] - Fuel Oil 75,9 < T_{op} < 600,85 °C"

C¹_[7]=563,467
C²_[7]=-48715
C³_[7]=0
C⁴_[7]=0
C⁵_[7]=-77,445
C⁶_[7]=2,450E-5
C⁷_[7]=2

"[8] - Lubricantes T_{op} < 599,75 °C"

$C^1_{[8]}=0,47207966$
 $C^2_{[8]}=414,823882$
 $C^3_{[8]}=0$

"[9] - Parafinas $61,2 < T_{op} < 558,85 \text{ }^\circ\text{C}$ "

$C^1_{[9]}=280,607$
 $C^2_{[9]}=-28200$
 $C^3_{[9]}=0$
 $C^4_{[9]}=0$
 $C^5_{[9]}=-37,544$
 $C^6_{[9]}=1,135\text{E-}5$
 $C^7_{[9]}=2$

"[10] - Nafteno $167,85 < T_{op} < 345,85 \text{ }^\circ\text{C}$ "

$C^1_{[10]}=9,57137$
 $C^2_{[10]}=-4395,87$
 $C^3_{[10]}=148,95$
 $C^4_{[10]}=0$
 $C^5_{[10]}=0$
 $C^6_{[10]}=0$
 $C^7_{[10]}=0$

"[13] - Gasolina $T_{op} < 261,85 \text{ }^\circ\text{C}$ "

$C^1_{[13]}=7,02925423$
 $C^2_{[13]}=1745,00097$
 $C^3_{[13]}=0$

"[14] - Keroseno $-9,58 < T_{op} < 384,85 \text{ }^\circ\text{C}$ "

$C^1_{[14]}=125,957$
 $C^2_{[14]}=-11976$
 $C^3_{[14]}=0$
 $C^4_{[14]}=0$
 $C^5_{[14]}=-16,698$
 $C^6_{[14]}=8,0906\text{E-}6$
 $C^7_{[14]}=2$

"[15] - Diesel $21,98 < T_{op} < 462,85 \text{ }^\circ\text{C}$ "

$C^1_{[15]}=145,437$
 $C^2_{[15]}=-15557$
 $C^3_{[15]}=0$

C⁴_[15]=0
C⁵_[15]=-18,966
C⁶_[15]=6,4559E-6
C⁷_[15]=2

"[16] - Amoniaco -77,74 < T_{op} < 132,5 °C"

C¹_[16]=78,9701
C²_[16]=-4669,7
C³_[16]=0
C⁴_[16]=0
C⁵_[16]=-11,607
C⁶_[16]=0,017194
C⁷_[16]=1

"[17] - Sulfhídrico -85,47 < T_{op} < 100,38 °C"

C¹_[17]=74,0711
C²_[17]=-3839,9
C³_[17]=0
C⁴_[17]=0
C⁵_[17]=-11,199
C⁶_[17]=0,018848
C⁷_[17]=1

"Temperaturas críticas °C"

T^C_[1]=371,85
T^C_[2]=523,85
T^C_[3]=370,85
T^C_[4]=459,85
T^C_[5]=269,95
T^C_[6]=490,85
T^C_[7]=600,85
T^C_[8]=599,75
T^C_[9]=558,85
T^C_[10]=345,85
T^C_[11]=99999
T^C_[12]=99999
T^C_[13]=261,85
T^C_[14]=384,85
T^C_[15]=462,85
T^C_[16]=132,5

$T^C_{[17]}=100,38$

$T^C_{[18]}=0$

"Duplicate i=1;17

if ($T_{op}<T^C_{[i]}$) then $y^{in_v}_{[i]}=y^{feed}*P^{sat}_{[i]}/P_{op}$

else $y^{in_v}_{[i]}=F^{feed}_{[i]}/F^V$

endif

End"

Duplicate i=1;18

$F^{in}_{[i]}=F^{Lin}_{[i]}+F^{Vin}_{[i]}$

End

Duplicate i=1;18

$F^{Lin}_{[i]}=y^{in_L}_{[i]}*F^{Lin}$

End

Duplicate i=1;18

$F^{Vin}_{[i]}=y^{in_v}_{[i]}*F^{Vin}$

End

$F^{Lin}=\text{sum}(F^{Lin}_{[i]};i=1;18)$

"Caudal molar total en fase líquida a la salida del hidrocracker"

$F^{Vin}=\text{sum}(F^{Vin}_{[i]};i=1;18)$

"Caudal molar total en fase gas a la salida del hidrocracker"

Duplicate i=1;18

$y^{in_v}_{[i]}=\text{if}(T_{op}; T^C_{[i]}; y^{in_L}_{[i]}*P^{sat}_{in_{[i]}}/P_{op}; y^{in_L}_{[i]}*P^{sat}_{in_{[i]}}/P_{op}; F^{in}_{[i]}/F^{Vin})$

End

{"Ley de Raoult"

Duplicate i=1;17

$y^{feed}_{[i]}*P^{sat}_{[i]}=P_{[i]}$

End}

Duplicate i=1;18

$y^{in_v}_{[i]}*P_{op}=P^{in}_{[i]}$

End

{ $\text{COMPROBACION}=\text{sum}(y_{outL}_{[i]};i=1;18)$ }

{ $P_{op}=\text{sum}(P^{in}_{[i]};i=1;18)$ }

"Flash a la salida del hidrocracker"

Duplicate i=1;18
 $F_{out_i} = F_{Lout_i} + F_{Vout_i}$
End

Duplicate i=1;18
 $F_{Lout_i} = y_{out_L_i} * F_{Lout}$
End

Duplicate i=1;18
 $F_{Vout_i} = y_{out_V_i} * F_{Vout}$
End

$F_{Lout} = \text{sum}(F_{Lout_i}; i=1;18)$ "Caudal molar total en fase líquida a la salida del hidrocracker"
 $F_{Vout} = \text{sum}(F_{Vout_i}; i=1;18)$ "Caudal molar total en fase gas a la salida del hidrocracker"

Duplicate i=1;18
 $y_{out_V_i} = \text{if}(T_{out} < T_{C_i}; y_{out_L_i} * P_{sat_out_i} / P_{op}; y_{out_L_i} * P_{sat_out_i} / P_{op}; F_{out_i} / F_{Vout})$
End

Duplicate i=1;18
 $y_{out_V_i} * P_{op} = P_{out_i}$
End

!/////BALANCE DE ENERGÍA/////

"Capacidades caloríficas específicas a presión constante del líquido, Cp (l) [kJ/kmol*K]"

$C_{pL_1} = 259,32$ "(l)"
 $C_{pL_2} = 149,83$ "(l)"
 $C_{pL_3} = 309,3$ "(l)"
 $C_{pL_4} = 158,41$ "(l)"
 $C_{pL_5} = 211,79$ "(l)"
 $C_{pL_6} = 291$ "(l)"
 $C_{pL_7} = 1206$ "(l)"
 $C_{pL_8} = 1149$ "(l)"
 $C_{pL_9} = 937$ "(l)"
 $C_{pL_10} = 271,04$ "(l)"
 $C_{pL_11} = (C_{pa_11} + C_{pb_11} * (T_{op} + 273) + C_{pc_11} * (T_{op} + 273)^2) * PM_{11}$ "(l)" "kJ/kg*K * PM kg/kmol = kJ/kmol*K"
 $C_{pL_12} = 2 * PM_{12}$ "(l)" "kJ/kg*K * PM kg/kmol = kJ/kmol*K"
 $C_{pL_13} = 224,6$ "(l)"
 $C_{pL_14} = 374,5$ "(l)"
 $C_{pL_15} = 534,34$ "(l)"

"Capacidades caloríficas específicas a presión constante del gas, Cp (g) [kJ/kmol*K]"

$C_{pG_}[1]=C_{pL_}[1]*(1-0,264)$
 $C_{pG_}[2]=C_{pL_}[2]*(1-0,264)$
 $C_{pG_}[3]=C_{pL_}[3]*(1-0,264)$
 $C_{pG_}[4]=C_{pL_}[4]*(1-0,264)$
 $C_{pG_}[5]=C_{pL_}[5]*(1-0,264)$
 $C_{pG_}[6]=C_{pL_}[6]*(1-0,264)$
 $C_{pG_}[7]=C_{pL_}[7]*(1-0,264)$
 $C_{pG_}[8]=C_{pL_}[8]*(1-0,264)$
 $C_{pG_}[9]=C_{pL_}[9]*(1-0,264)$
 $C_{pG_}[10]=C_{pL_}[10]*(1-0,264)$
 $C_{pG_}[11]=0,001$
 $C_{pG_}[12]=0,001$
 $C_{pG_}[13]=165,2 \text{ "(g)"}$
 $C_{pG_}[14]=C_{pL_}[14]*(1-0,264)$
 $C_{pG_}[15]=C_{pL_}[15]*(1-0,264)$
 $C_{pG}^{in_}[16]=C_{pa_}[16]+C_{pb_}[16]*t_1+C_{pc_}[16]*t_1^2+C_{pd_}[16]*t_1^3+C_{pe_}[16]*t_1^{(-2)} \text{ "(g)"}$
 $C_{pG}^{out_}[16]=C_{pa_}[16]+C_{pb_}[16]*t_2+C_{pc_}[16]*t_2^2+C_{pd_}[16]*t_2^3+C_{pe_}[16]*t_2^{(-2)} \text{ "(g)"}$
 $C_{pG}^{in_}[17]=C_{pa_}[17]+C_{pb_}[17]*t_1+C_{pc_}[17]*t_1^2+C_{pd_}[17]*t_1^3+C_{pe_}[17]*t_1^{(-2)} \text{ "(g)"}$
 $C_{pG}^{out_}[17]=C_{pa_}[17]+C_{pb_}[17]*t_2+C_{pc_}[17]*t_2^2+C_{pd_}[17]*t_2^3+C_{pe_}[17]*t_2^{(-2)} \text{ "(g)"}$
 $C_{pG}^{in_}[18]=C_{pa_}[18]+C_{pb_}[18]*t_1+C_{pc_}[18]*t_1^2+C_{pd_}[18]*t_1^3+C_{pe_}[18]*t_1^{(-2)} \text{ "(g)"}$
 $C_{pG}^{out_}[18]=C_{pa_}[18]+C_{pb_}[18]*t_2+C_{pc_}[18]*t_2^2+C_{pd_}[18]*t_2^3+C_{pe_}[18]*t_2^{(-2)} \text{ "(g)"}$

"Constantes C_p [11] 280-620K"

$C_{pa_}[11]=-0,593$
 $C_{pb_}[11]=8,079E-3$
 $C_{pc_}[11]=-5,353E-6$

"Constantes C_p [16] 298-1400K"

$C_{pa_}[16]=19,99563$
 $C_{pb_}[16]=49,77119$
 $C_{pc_}[16]=-15,37599$
 $C_{pd_}[16]=1,921168$
 $C_{pe_}[16]=0,189174$

"Constantes C_p [17] 298-1400K"

$C_{pa_}[17]=26,88412$
 $C_{pb_}[17]=18,67809$
 $C_{pc_}[17]=3,434203$
 $C_{pd_}[17]=-3,378702$
 $C_{pe_}[17]=0,135882$

"Constantes Cp_[18] 298-1000K"

$C_{pa_}[18]=33,066178$
 $C_{pb_}[18]=-11,363417$
 $C_{pc_}[18]=11,432816$
 $C_{pd_}[18]=-2,772874$
 $C_{pe_}[18]=-0,158558$

"t1 y t2"

$t_1=(T_{op}+273)/1000$
 $t_2=(T_{out}+273)/1000$

"Entalpías de vaporización [kJ/kmol]"

$\lambda_{[1]}=45000$
 $\lambda_{[2]}=65400$
 $\lambda_{[3]}=63400$
 $\lambda_{[4]}=49900$
 $\lambda_{[5]}=35700$
 $\lambda_{[6]}=66700$
 $\lambda_{[7]}=124400$
 $\lambda_{[8]}=120300$
 $\lambda_{[9]}=99270$
 $\lambda_{[10]}=67000$
 $\lambda_{[11]}=0$
 $\lambda_{[12]}=0$
 $\lambda_{[13]}=32000$
 $\lambda_{[14]}=51600$
 $\lambda_{[15]}=62900$
 $\lambda_{[16]}=22700$
 $\lambda_{[17]}=18600$
 $\lambda_{[18]}=0$

"Entalpías de formación de la fase líquida [kJ/kmol]"

$h_{fl_}[1]=-200500$
 $h_{fl_}[2]=-220040$
 $h_{fl_}[3]=h_{fg_}[3]-\lambda_{[3]}$
 $h_{fl_}[4]=-124800$
 $h_{fl_}[5]=-97700$

$h_{fl_}[6] = -278200$
 $h_{fl_}[7] = h_{fg_}[7] - \lambda_{[7]}$
 $h_{fl_}[8] = h_{fg_}[8] - \lambda_{[8]}$
 $h_{fl_}[9] = -715500$
 $h_{fl_}[10] = h_{fg_}[10] - \lambda_{[10]}$
 $h_{fl_}[11] = 0$
 $h_{fl_}[12] = 0$
 $h_{fl_}[13] = -225000$
 $h_{fl_}[14] = -350000$
 $h_{fl_}[15] = -479500$
 $h_{fl_}[16] = h_{fg_}[16] - \lambda_{[16]}$
 $h_{fl_}[17] = h_{fg_}[17] - \lambda_{[17]}$
 $h_{fl_}[18] = h_{fg_}[18] - \lambda_{[18]}$

"Entalpías de formación de la fase líquida [kJ/kmol]"

$h_{fg_}[1] = -149500$
 $h_{fg_}[2] = h_{fl_}[2] + \lambda_{[2]}$
 $h_{fg_}[3] = -173500$
 $h_{fg_}[4] = h_{fl_}[4] + \lambda_{[4]}$
 $h_{fg_}[5] = -63000$
 $h_{fg_}[6] = h_{fl_}[6] + \lambda_{[6]}$
 $h_{fg_}[7] = -696600$
 $h_{fg_}[8] = -696600$
 $h_{fg_}[9] = -587400$
 $h_{fg_}[10] = -357000$
 $h_{fg_}[11] = 0$
 $h_{fg_}[12] = 0$
 $h_{fg_}[13] = -188000$
 $h_{fg_}[14] = -290900$
 $h_{fg_}[15] = -393900$
 $h_{fg_}[16] = -45900$
 $h_{fg_}[17] = -20500$
 $h_{fg_}[18] = 0$

"Entalpía fase gas a la entrada"

Duplicate i=1;15
 $H_G^{in_}[i] = (h_{fg_}[i] + C_{pG_}[i] * (T_{op} - T_{CS})) * F^{vin_}[i]$
End

Duplicate i=16;18

$$H_{G^{in}}[i]=(h_{fG}[i]+C_{pG^{in}}[i]*(T_{op}-T_{CS}))*F^{V_{in}}[i]$$

End

$$H_{G^{in}}=\text{sum}(H_{G^{in}}[i];i=1;18)$$

"Entalpía fase líquida a la entrada"

Duplicate i=1;15

$$H_{L^{in}}[i]=(h_{fL}[i]+C_{pL}[i]*(T_{op}-T_{CS}))*F^{L_{in}}[i]$$

End

$$H_{L^{in}}=\text{sum}(H_{L^{in}}[i];i=1;15)$$

"Entalpía a la entrada"

$$H^{in}=H_{G^{in}}+H_{L^{in}}$$

"Entalpía fase gas a la entrada"

Duplicate i=1;15

$$H_{G^{out}}[i]=(h_{fG}[i]+C_{pG}[i]*(T_{out}-T_{CS}))*F^{V_{out}}[i]$$

End

Duplicate i=16;18

$$H_{G^{out}}[i]=(h_{fG}[i]+C_{pG^{out}}[i]*(T_{out}-T_{CS}))*F^{V_{out}}[i]$$

End

$$H_{G^{out}}=\text{sum}(H_{G^{out}}[i];i=1;18)$$

"Entalpía fase líquida a la salida"

Duplicate i=1;15

$$H_{L^{out}}[i]=(h_{fL}[i]+C_{pL}[i]*(T_{out}-T_{CS}))*F^{L_{out}}[i]$$

End

$$H_{L^{out}}=\text{sum}(H_{L^{out}}[i];i=1;15)$$

"Entalpía a la salida"

$$H^{out}=H_{G^{out}}+H_{L^{out}}$$

"Balance hidrocracker adiabático"

$$H^{in}=H^{out}$$