

**DESARROLLO DE UN MODELO DE SIMULACIÓN PARA EL PROCESO DE
COQUIZACIÓN RETARDADA DE RESIDUOS DE LA REFINACIÓN DE
CRUDOS COLOMBIANOS**

FABIAN ANDREY DIAZ MATEUS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2016**

**DESARROLLO DE UN MODELO DE SIMULACIÓN PARA EL PROCESO DE
COQUIZACIÓN RETARDADA DE RESIDUOS DE LA REFINACIÓN DE
CRUDOS COLOMBIANOS**

FABIAN ANDREY DIAZ MATEUS

**Trabajo de grado para optar al título de:
Doctor en ingeniería química**

Director:

**ARLEX CHAVES GUERRERO
Ingeniero Químico, Ph.D.**

Codirector - UIS

**MARÍA PAOLA MARADEI GARCÍA
Ingeniera Química, Ph.D.**

Codirector - UIS

**DAVID ALFREDO FUENTES DIAZ
Ingeniero Mecánico, Ph.D.**

Codirector - ICP

**ALEXANDER GUZMÁN MONSALVE
Ingeniero Químico, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2016**

AGRADECIMIENTOS

A los ingenieros Alexander Guzmán y Héctor Picón del ICP por su aporte en el desarrollo de los experimentos en el TGA que permitieron el modelamiento cinético y por los datos experimentales que permitieron validar las simulaciones desarrolladas en este trabajo.

Al profesor David Fuentes quien fue un apoyo constante en la realización del código de simulación.

A la profesora Paola Maradei quien fue un apoyo en el desarrollo del modelamiento cinético.

Al profesor Arlex Chaves cuya orientación fue fundamental para la realización de esta tesis.

A mi amada esposa quien siempre me apoyó en los más de cuatro años de duración de mi doctorado.

CONTENIDO

	pág.
LISTA DE FIGURAS	11
RESUMEN	20
ABSTRACT	21
INTRODUCCIÓN	22
1. JUSTIFICACIÓN	25
2. OBJETIVOS	27
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3. MARCO TEÓRICO	28
3.1 FORMACIÓN DEL COQUE EN LOS TAMBORES DE COQUIZACIÓN	28
3.2 EL COQUE RETARDADO.....	28
3.2.1 Tipos de coque.	28
3.2.2 Principales propiedades del coque retardado.	30
3.2.3 Estudios sobre las propiedades del coque retardado.	31

3.3	DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL (CFD).....	33
3.3.1	El método de los volúmenes finitos.....	34
3.3.2	Métodos de solución de las ecuaciones de transporte.....	38
3.4	FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN MEDIO POROSO.....	40
3.5	TRABAJOS PREVIOS DE SIMULACIÓN EN CFD DEL PROCESO DE COQUIZACIÓN RETARDADA.....	42
3.6	SIMULACIONES DEL ENFRIAMIENTO DE LA CAMA DE COQUE.....	43
3.7	MODELO CINÉTICO DE FORMACIÓN DE COQUE Y PRODUCTOS.....	46
3.7.1	Análisis termogravimétrico.....	47
3.7.2	Estudios realizados en residuos por termogravimetría.....	47
3.7.3	Métodos para el análisis cinético de datos termogravimétricos.....	49
4.	METODOLOGÍA.....	52
4.1	EXPERIMENTOS EN BALANZA TERMOGRAVIMÉTRICA.....	52
4.1.1	Descripción del equipo.....	52
4.1.2	Procedimiento experimental.....	53
4.2	SIMULACIÓN DEL TAMBOR DE COQUE.....	54

4.2.1 Ecuaciones que describen el modelo.....	56
4.2.2 Grados de libertad.....	61
4.2.3 Condiciones de frontera.	61
5. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.....	63
5.1 RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS EN TGA Y DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO	63
5.1.1 Resultados experimentales en TGA.....	63
5.1.2 Análisis cinético por regresión lineal.	64
5.1.3 Análisis cinético mediante mínimos cuadrados.....	65
5.1.4 Relación de las constantes cinéticas con la densidad.	68
5.1.5 Velocidad de reacción.....	70
5.2 DISCRETIZACIÓN, ACOPLAMIENTO Y SOLUCIÓN DE LAS ECUACIONES DE TRANSPORTE	71
5.2.1 Discretización de las ecuaciones de transporte.....	71
5.2.2 Acoplamiento presión – velocidad.	79
5.2.3 El algoritmo de eliminación parcial (PEA).	84

5.2.4 Campo de presiones tipo tablero de ajedrez.....	86
5.2.5 Propiedades físicas para el modelo.	89
5.2.6 Algoritmo de solución.....	91
5.2.7 Solución de las ecuaciones.....	93
5.2.8 Tamaño de la malla y del paso en el tiempo.	93
5.2.9 Compilación del código y software adicional.....	95
5.3 VALIDACIÓN DEL CÓDIGO DE SIMULACIÓN	95
5.3.1 Validación del código con el modelo de Lid Driven Cavity.	95
5.3.2 Validación del código con el modelo de Buoyancy Driven Cavity.	97
5.3.3 Validación del código con Lid Driven Cavity en medio poroso.....	100
5.3.4 Validación del código con el modelo de sedimentación de lodos.	101
5.3.5 Conclusiones de la validación del código.....	104
5.4 SIMULACIÓN DEL REACTOR DE COQUIZACION: RESULTADOS	104
5.4.1 Parámetros de simulación y datos experimentales.	104
5.4.2 Simulación de una corrida de doce horas.....	105
5.4.3 Simulación del enfriamiento de la cama de coque.....	118

5.5 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES DEL REACTOR DE COQUIZACIÓN.....	120
5.5.1 Análisis de las fracciones volumétricas.....	120
5.5.2 Análisis del campo de temperatura.	123
5.5.3 Análisis del campo de velocidad.	123
5.5.4 Análisis de los resultados consolidados.....	123
5.5.5 Análisis de la altura y las porosidades de las camas de coque.	124
5.5.6 Análisis del enfriamiento de las camas de coque.	125
5.6 RESUMEN DE RESULTADOS	126
6. CONCLUSIONES.....	127
7. DESARROLLOS FUTUROS	128
BIBLIOGRAFÍA.....	129
ANEXOS	137

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Escenario actual y perspectiva de la producción de hidrocarburos en Colombia.....	22
Figura 2. Reacciones elementales que llevan a la formación de coque.	23
Figura 3. Diagrama de flujo típico de un proceso de coquización retardada.....	24
Figura 4. Proceso de formación del coque dentro de los tambores de coquización.	29
Figura 5. Porosidad en una cama de coque.	31
Figura 6. Cortes transversales en una cama de coque producida en planta piloto con y sin inyección de vapor.....	32
Figura 7. Relación entre la permeabilidad y la porosidad para varias muestras de coque retardado.....	32
Figura 8. Notación cartesiana de los volúmenes para la discretización.	35
Figura 9. Malla con nueve volúmenes.	38
Figura 10. Sistema matricial para la solución de una ecuación de transporte.	39
Figura 11. Fracción en masa de coque calculada a lo largo del tubo reactor.	42
Figura 12. Geometría y mallado del tubo del horno de coquización.	43

Figura 13. Comparación de los datos experimentales con los calculados para un modelo de enfriamiento con aire de una cama de coque.....	44
Figura 14. Comparación de los datos experimentales con los calculados para un modelo de enfriamiento con agua/vapor de una cama de coque.....	46
Figura 15. Metodología para el desarrollo de esta tesis doctoral.....	52
Figura 16. Figura esquemática del TGA Thermo Cahn Thermax 300.	53
Figura 17. Esquematización del tambor de coque.....	55
Figura 18. Curvas termogravimétricas obtenidas con el residuo 1.	63
Figura 19. Descomposición del residuo 2 y formación de coque y destilables con una rampa de calentamiento de 90°C/min.....	64
Figura 20. Regresión lineal para determinar constantes cinéticas, mecanismo reaccionante de orden 2, residuo 2 con una rampa de calentamiento de 90°C/min.	65
Figura 21. Comparación de mecanismos de reacción con constantes cinéticas obtenidas por mínimos cuadrados, residuo 3, rampa de calentamiento de 90°C/min.	67
Figura 22. Comparación del modelo cinético de cambio de mecanismo con los datos experimentales, residuo 4, rampa de calentamiento de 90°C/min.	68

Figura 23. Relación de la energía de activación con la densidad API de los residuos, rampa de calentamiento de 90°C/min.....	68
Figura 24. Mallado del tambor de coque.....	71
Figura 25. Notación de los volúmenes para la discretización.	86
Figura 26. Malla desplazada.	87
Figura 27. Fracción volumétrica de lodos para un tiempo de 5 segundos.	88
Figura 28. Curva obtenida al procesar el Residuo 2 en el equipo DSC.	90
Figura 29. Algoritmo de solución.....	92
Figura 30. Magnitud de la velocidad sobre el eje central para dos tamaños de malla.	94
Figura 31. Número de Courant para las fases residuo y destilables en un tiempo de simulación de 4 horas.	94
Figura 32. Figura esquemática de Lid Driven Cavity.	95
Figura 33. Perfiles de velocidad para $v_y(x,0.5)$ y $v_x(0.5,y)$ encontrados en la simulación de Lid Driven Cavity y comparación con datos reportados por Ghia et al. (1982).....	96
Figura 34. Contornos de magnitud de la velocidad y líneas de flujo (m/s) obtenidos en la simulación de Lid Driven Cavity.	97

Figura 35. Figura esquemática de Buoyancy Driven Cavity.....	97
Figura 36. Comparación de los resultados de la simulación de Buoyancy Driven Cavity con los datos reportados por Wei et al. (2001).	99
Figura 37. Contornos de magnitud de velocidad (m/s) (izquierda) y temperatura (K) (derecha) obtenidos en la simulación de la Buoyancy Driven Cavity.	99
Figura 38. Comparación de los resultados de la simulación de Lid Driven Cavity en medio poroso con los datos reportados por Mohd Irwan et al. (2010).	100
Figura 39. Contornos de magnitud de la velocidad y líneas de flujo (m/s) obtenidos en la simulación de Lid Driven Cavity en medio poroso.	101
Figura 40. Comparación de los resultados de la simulación de sedimentación de lodos con los datos reportados por Latsa et al. (1999).	103
Figura 41. Contornos de fracción volumétrica de lodos obtenidos en la simulación de sedimentación en función del tiempo.	103
Figura 42. Resultados simulación, 4 horas de corrida con residuo 1.	106
Figura 43. Resultados simulación, 8 horas de corrida con residuo 1.	106
Figura 44. Resultados simulación, 12 horas de corrida con residuo 1.	107
Figura 45. Resultados simulación, 4 horas de corrida con residuo 2.	108
Figura 46. Resultados simulación, 8 horas de corrida con residuo 2.	108

Figura 47. Resultados simulación, 12 horas de corrida con residuo 2.....	109
Figura 48. Fracción volumétrica de coque en función del tiempo con residuo 1..	110
Figura 49. Fracción volumétrica de coque en función del tiempo con residuo 2..	111
Figura 50. Fracciones volumétricas en el centro del reactor ($r=0$) obtenidas en la corrida con residuo 1.	112
Figura 51. Fracciones volumétricas en el centro del reactor ($r=0$) obtenidas en la corrida con residuo 2.	112
Figura 52. Fracciones volumétricas en el centro del reactor ($r=0$) obtenidas en la corrida con residuo 3.	113
Figura 53. Resultados consolidados de coque y destilables producidos (porcentaje en peso).	114
Figura 54. Evolución de la altura de las camas de coque en función del tiempo.	114
Figura 55. Porosidades de la cama de coque, residuo 1.	115
Figura 56. Porosidades de la cama de coque, residuo 2.	116
Figura 57. Porosidades de la cama de coque, residuo 3.	116
Figura 58. Caída de presión (psi) en función del tiempo para los 3 residuos.....	117
Figura 59. Temperatura (K) calculada en el enfriamiento de la cama de coque producida por el residuo 1.....	118

Figura 60. Temperatura (K) calculada en el enfriamiento de la cama de coque producida por el residuo 2.....	119
Figura 61. Temperatura (K) calculada en el enfriamiento de la cama de coque producida por el residuo 3.....	119
Figura 62. Temperatura promedio de la cama de coque en función del tiempo para los 3 residuos.....	120
Figura 63. Muestra de coque extraída de una planta piloto de coquización retardada.	121
Figura 64. Densidad de una cama de coque obtenida por Volk & Wisecarver (2005) (Izquierda) vs densidad de la cama de coque obtenida para residuo 1 (derecha).	122
Figura 65. Relación directa entre el número de Reynolds de las fases líquida y gas y la porosidad de la cama de coque.	125

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Parámetros de la ecuación general de transporte para sustancias puras.	33
Tabla 2. Parámetros experimentales usados en estudios cinéticos de residuos por termogravimetría.....	48
Tabla 3. Mecanismos reaccionantes para el método integral y el de Coats & Redfern.	51
Tabla 4. Propiedades físicas de los residuos.....	54
Tabla 5. Destilación simulada de los residuos.	54
Tabla 6. Análisis de grados de libertad.	61
Tabla 7. Constantes cinéticas obtenidas mediante regresión lineal.....	66
Tabla 8. Calculo de la conversión según el mecanismo reaccionante.....	67
Tabla 9. Constantes cinéticas obtenidas con el modelo de aumento del orden de la reacción.	69
Tabla 10. Propiedades físicas del coque retardado.	89
Tabla 11. Calores de reacción en la pirólisis de los residuos.....	90
Tabla 12. Parámetros para la simulación de Lid Driven Cavity.....	96

Tabla 13. Parámetros para la simulación de Buoyancy Driven Cavity.....	98
Tabla 14. Parámetros para la simulación de Lid Driven Cavity en medio poroso.	100
Tabla 15. Parámetros para la simulación de la sedimentación de lodos.	102
Tabla 16. Parámetros de simulación y datos conocidos.	105
Tabla 17. Consolidado de la altura de la cama de coque y las porosidades obtenidas en cada simulación.	117
Tabla 18. Comparación de los parámetros experimentales de Volk & Wisecarver (2005) con los empleados en este trabajo.	122
Tabla 19. Porcentaje en peso de coque producido por cada residuo experimentalmente y mediante la simulación presentada en este trabajo.	124

LISTA DE ANEXOS

pág.

ANEXO A. TERMOGRAMAS OBTENIDOS CON LOS RESIDUOS 2, 3, 4 Y 5...	137
ANEXO B. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL REACTOR DE COQUIZACIÓN CON RESIDUO 3	139
ANEXO C. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS RESIDUOS	141
Residuo 1.....	141
Residuo 2.....	142
Residuo 3.....	143
Residuo 4.....	144
Residuo 5.....	145
ANEXO D. PROPIEDADES FISICAS DE LOS DESTILABLES	146
Propiedades de los destilables producto del residuo 1	146
Propiedades de los destilables producto del residuo 2	147
Propiedades de los destilables producto del residuo 3	148

RESUMEN

TITULO: DESARROLLO DE UN MODELO DE SIMULACIÓN PARA EL PROCESO DE COQUIZACIÓN RETARDADA DE RESIDUOS DE LA REFINACIÓN DE CRUDOS COLOMBIANOS*

AUTOR: FABIAN ANDREY DIAZ MATEUS**

PALABRAS CLAVE: Hidrocarburos, residuos, fondo de vacío, CFD, programación, dinámica computacional de fluidos, pirólisis, craqueamiento térmico.

DESCRIPCION:

Colombia se encuentra actualmente en un proceso de actualización de toda su infraestructura petrolera de crudos livianos hacia crudos pesados los cuales conforman casi la totalidad de nuestras reservas futuras. El proceso de coquización retardada es el corazón de esa actualización ya que permitirá la conversión total de los crudos pesados y extra-pesados en Colombia.

La coquización retardada apenas se está comenzando a estudiar en el país, los únicos datos experimentales disponibles provienen de la planta piloto de coquización retardada del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) de Ecopetrol. Esta tesis doctoral se encuentra dentro del convenio de cooperación tecnológica 03 de 2011 firmado por el ICP y la Universidad Industrial de Santander (UIS) y está acreditada para emplear estos datos.

El principal objetivo de esta tesis es desarrollar un modelo de simulación computacional del proceso de coquización retardada empleando dinámica de fluidos computacional (CFD) con el fin de generar una herramienta de predicción de la formación de productos y de la acumulación de coque dentro del reactor. Este modelo fue solucionado numéricamente mediante programación en lenguaje C++.

El desarrollo de este modelo de simulación representa un avance significativo ya que aún no se ha presentado en la literatura un modelo de simulación en dinámica de fluidos computacional de este proceso, los modelos que se encuentran en la literatura corresponden a correlaciones y modelos cinéticos los cuales no dependen del tiempo, variable fundamental para este proceso, y por lo tanto no presentan nada acerca de la acumulación de coque en el reactor, ni de las propiedades de la cama de coque las cuales dependen de las variables fluido-dinámicas del medio reaccionante, como fue comprobado en este trabajo. El rendimiento de coque obtenido en las simulaciones presenta una desviación máxima de 4.98% respecto a datos experimentales obtenidos en planta piloto.

* Tesis Doctoral

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Doctorado en Ingeniería Química. Director: Arlex Chaves Guerrero. Codirectores: María Paola Maradei García, David Alfredo Fuentes Díaz y Alexander Guzmán Monsalve

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF A SIMULATION MODEL OF THE DELAYED COKING PROCESS*

AUTHOR: FABIAN ANDREY DIAZ MATEUS**

KEYWORDS: Hydrocarbon, vacuum residua, CFD, programming, computational fluid dynamics, pyrolysis, thermal cracking.

DESCRIPTION:

Colombia is currently going through an update of its entire petroleum infrastructure from light to heavy hydrocarbons, which conform almost the whole of its future crude reserves. The delayed coking process is the core of this infrastructure update as it reaches the full conversion of the heavy and extra-heavy petroleum crudes.

The delayed coking process recently started to be studied in Colombia; the only experimental data available comes from the delayed coking pilot plant in the Colombian Institute of Petroleum (ICP). This doctoral thesis has been developed within the technological partnership 03 of 2011 signed by the ICP and the Industrial University of Santander (UIS) and it is authorized to use the experimental data from the ICP pilot plant.

The main goal of this doctoral thesis is to develop a computational simulation model of the delayed coking process by computational fluid dynamics (CFD) with the purpose of predicting the yield of products and the formation, accumulation and properties of the coke bed. This model has been solved numerically by programming in C++ language code.

The development of this simulation model represents a significant advance since a computational fluid dynamic modelling of this process have not been presented in the literature yet. Simulators presented in the literature are based merely on correlations and kinetic models which are not function of time (The time is an essential variable in this process) and therefore do not account the accumulation of coke inside the reactor and do not calculate the properties of the coke bed, which depend on the fluid-dynamic variables of the medium as it was demonstrated in this work.

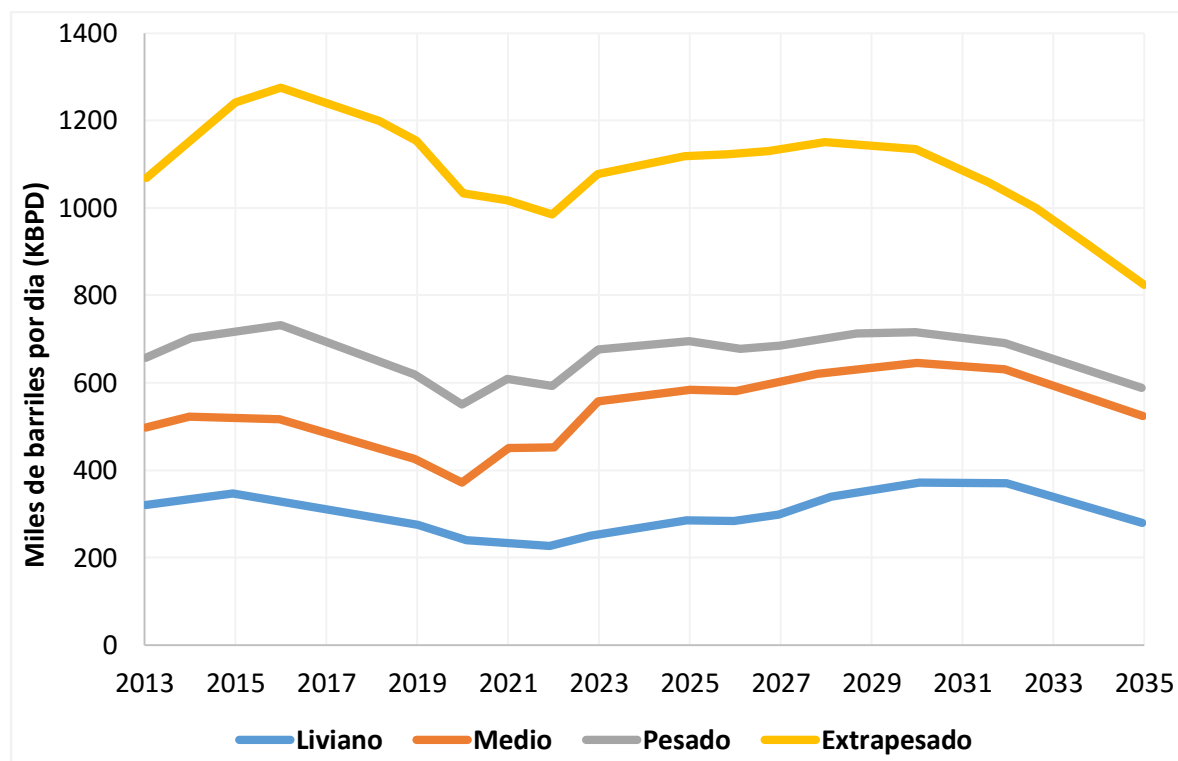
* Tesis Doctoral

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Doctorado en Ingeniería Química. Director: Arlex Chaves Guerrero. Codirectores: María Paola Maradei García, David Alfredo Fuentes Díaz y Alexander Guzmán Monsalve

INTRODUCCIÓN

Hace algo más de dos décadas los crudos pesados no eran explotados debido a los altos costos de producción, transporte y refinación. Sin embargo, en la actualidad más del 50% de la producción de petróleos en Colombia corresponde a crudos pesados y extra-pesados como consecuencia de la escasez de hallazgos importantes de hidrocarburos medios o livianos. Para ilustrar esta situación basta con observar la Figura 1 la cual presenta el panorama actual y futuro de la producción de crudo en Colombia; se observa que la producción actual de pesados y extrapesados duplica la de intermedios y livianos y la perspectiva hacia el futuro presenta el mismo escenario.

Figura 1. Escenario actual y perspectiva de la producción de hidrocarburos en Colombia.

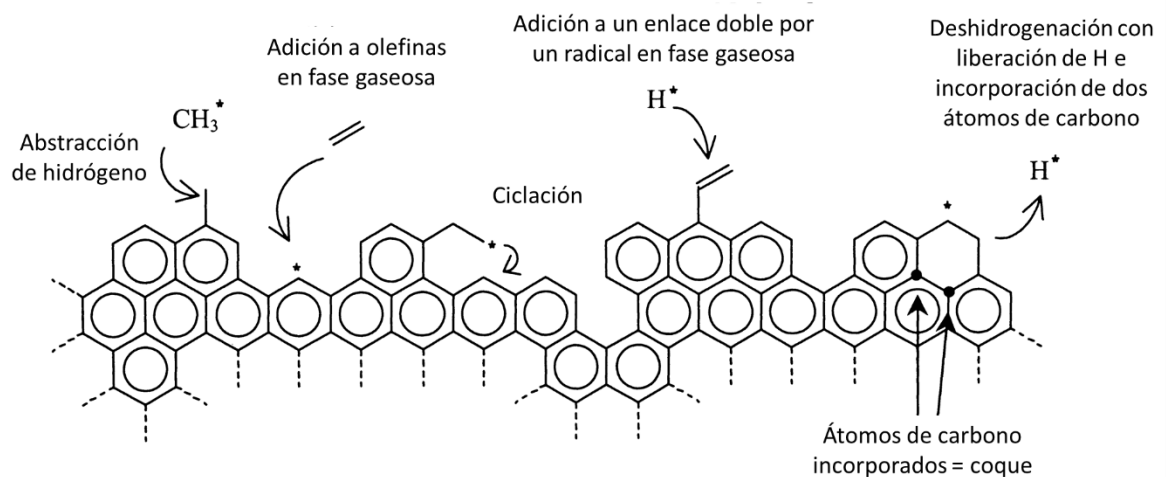


Adaptado de UPME, 2012.

La Cámara Colombiana de Bienes y Servicios Petroleros (Campetrol) afirma que para los próximos años la producción de crudos pesados y extra-pesados seguirá aumentando debido a que las áreas asignadas por la Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH) son consideradas como de crudos pesados, y también, por el declive de los grandes yacimientos de crudos livianos como Cusiana y Cupiagua (Campetrol, 2009).

Por otro lado, las principales refinerías de Colombia (Barrancabermeja y Cartagena) fueron construidas para refinar crudos medios y livianos especialmente los producidos en el campo La Cira-Infantas, primer yacimiento en ser explotado en Colombia. Aunque la refinería de Barrancabermeja ha sido continuamente modificada para cargar crudos pesados, su capacidad de refinarlos es aún baja (Ecopetrol, 2012). Ante este panorama se ha planteado la modernización de las dos refinerías en Colombia para el procesamiento de crudos pesados, este plan se conoce como *El Plan Maestro de Ecopetrol*. El proyecto contempla incrementar el nivel de conversión actual de 76% a un nivel de conversión profunda de 95% (Pinto, 2011). El corazón de los planes de modernización es la construcción y puesta en marcha de dos plantas de coquización retardada de 54000 BPD (Barriles por día), una en la refinería de Barrancabermeja y otra en la refinería de Cartagena (Ecopetrol, 2011).

Figura 2. Reacciones elementales que llevan a la formación de coque.

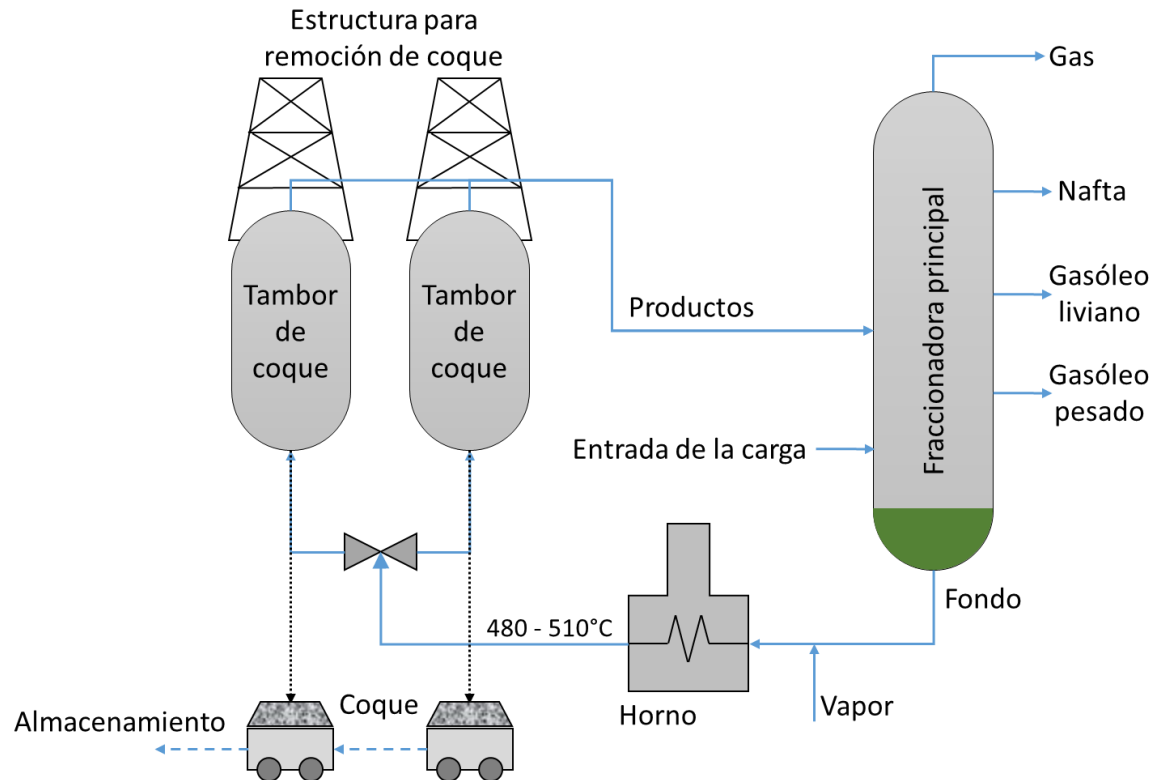


Adaptado de Wauters & Marin (2001).

La coquización retardada ("*Delayed Coking*" en inglés) es el proceso más usado por las refinerías en el mundo para conversión profunda debido a su inherente flexibilidad para procesar cualquier tipo de residuo (Ancheyta *et al.*, 2007). Se conoce como residuo a las fracciones más pesadas producidas en diferentes procesos de refinación. En la coquización retardada se produce la ruptura de las moléculas de hidrocarburo únicamente por acción de la temperatura produciendo gases, hidrocarburos livianos y coque. Diferentes estudios han mostrado una relación directa entre la cantidad de coque formado y la cantidad de asfaltenos en el residuo. Se considera a los asfaltenos como la fracción de un residuo que es insoluble en n-heptano, son moléculas grandes y complejas formadas por la aglomeración de núcleos cíclicos y anillos bencénicos. Estas moléculas poseen una estructura tan fuerte que en lugar de quebrarse se polimerizan y dan como resultado

el coque. Típicamente un 30% en volumen de la carga se convierte en coque. La Figura 2 presenta las reacciones elementales en una molécula asfálténica que llevan a la formación de coque.

Figura 3. Diagrama de flujo típico de un proceso de coquización retardada.



Adaptado de Beychok (2012).

La Figura 3, presenta un típico diagrama de flujo del proceso de coquización retardada. La carga fresca entra por encima del nivel de líquido de la torre fraccionadora. El fondo de esta torre pasa por un horno donde se calienta a una alta temperatura (480 – 510°C) para luego ser transportado a unos tambores de coque donde el residuo, debido a la alta temperatura, comienza a romperse en gases, livianos y coque. Este coque comienza a depositarse en el tambor hasta el punto en que está lleno y debe desocuparse. Para que la operación continúe la carga pasa a otro tambor mientras el anterior comienza a descargarse y de esta forma el proceso se mantiene continuo. Así, mientras un tambor se está llenando el otro pasa por un proceso de inyección de vapor, enfriamiento, drenado, retirado del coque, presionamiento, ensayo y precalentamiento; este proceso dura típicamente unas 12 horas.

1. JUSTIFICACIÓN

A lo mejor de nuestro entendimiento, no se ha publicado en la literatura científica un modelo fenomenológico de simulación de un tambor de coquización retardada, es decir, no se ha reportado un modelo de simulación dinámica basado en balances de masa, momento y energía. Por el contrario, si se encuentran numerosos modelos y simuladores fundamentados en correlaciones y modelos cinéticos los cuales consideran el proceso en estado estacionario, a pesar de ser un proceso inherentemente dinámico. Algunas de las correlaciones más reconocidas en la literatura son las de: Gary & Handwerk (1975), Castiglioni (1983), Maples (2000), Zambrano (2001), Volk, *et al.* (2002), Pushpalayari (2004), Ghashghaee (2015). Ancheyta *et al.* (2013) presentaron un estudio comparativo de las correlaciones mencionadas para predecir el rendimiento en gases, líquidos y coque en procesos de coquización retardada. En este estudio los autores concluyen que la correlación que calcula los rendimientos con mayor exactitud es la de Volk *et al.* (2002) ya que considera además de las propiedades de la carga, las condiciones de operación del proceso. En este estudio no se tuvo en cuenta, obviamente, la correlación de Ghashghaee (2015).

Aunque las correlaciones son un método relativamente sencillo y rápido para determinar valores estimados del rendimiento en productos en un proceso de coquización retardada, éstas presentan una serie de limitaciones como:

- Han sido realizadas a partir de información obtenida en plantas piloto, por lo tanto, requieren trabajos de escalamiento para reducir la incertidumbre si se quieren aplicar a nivel industrial.
- Son válidas dentro de un rango limitado de temperatura, presión y propiedades de la carga.
- No dan un estimado de la evolución de las variables en el tiempo como duración de una corrida, acumulación de coque, etc.

Un método más riguroso para describir los fenómenos fisicoquímicos que ocurren dentro de un reactor de coquización consiste en plantear un modelo fenomenológico a partir de balances de masa, momento y energía. La elevada complejidad matemática de estas ecuaciones impide obtener una solución analítica, por lo que la solución tiene que ser necesariamente numérica. La solución numérica de estos balances y su acoplamiento con la presión corresponde a un modelamiento en dinámica de fluidos computacional (CFD, por sus siglas en inglés).

Se encuentran numerosos estudios de modelamientos en CFD de los hornos de coquización los cuales no tienen en cuenta la acumulación de coque (Nunhez *et al.*, 2001; Nunhez *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2015) y algunos modelamientos de partes específicas de los tambores de coquización que tienen como objetivo analizar el

comportamiento hidrodinámico de los fluidos; sin embargo, estas simulaciones tampoco tienen en cuenta la acumulación de coque. (Barros *et al.*, 2008).

Para explicar la ausencia en la literatura de reportes de simulación en CFD de un reactor de coquización retardada se plantean las siguientes causas:

- Alta complejidad: se presentan al menos tres fases, líquido, gas y sólido; cada una de las cuales requiere de balances de masa, momento y energía. Además hay que tener en cuenta las reacciones químicas, arrastre, pérdida de momento en el medio poroso, coeficientes de intercambio de calor en la interfase y varios otros fenómenos físicos que ocurren durante el proceso.
- Alto costo computacional: además del alto número de ecuaciones del sistema, el carácter dinámico del proceso requiere resolver las ecuaciones para cada paso en el tiempo el cual es una fracción de segundo y la duración de una corrida completa es de alrededor de 12 horas.
- Simuladores comerciales: los simuladores comerciales de CFD no han sido diseñados para simular un proceso como éste donde la fase sólida es un medio poroso que es producto de una reacción química. Aunque los simuladores comerciales tienen modelos multifase, tratan la fase sólida como pequeñas partículas dispersas que se mueven en una fase continua. Por eso la realización de una simulación representa el desarrollo de una compleja programación dentro de un simulador comercial o en algún lenguaje de programación independiente.

Ante este panorama, esta tesis doctoral plantea un modelo de simulación dinámico de un reactor de coquización retardada. Para lograrlo se realizaron las simplificaciones necesarias, pero sin afectar de manera importante las predicciones de las variables principales como son rendimiento en productos, campos de temperatura, presión, velocidad y acumulación de coque en el tiempo. Los resultados fueron validados con datos experimentales obtenidos en la planta piloto de coquización retardada del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

Una herramienta de simulación, como la desarrollada en esta tesis doctoral, se constituye en una herramienta importante para avanzar en el conocimiento fenomenológico del proceso de coquización. Además, representó un importante reto desde el punto de vista del análisis numérico para el desarrollo de modelos multifásicos. Mediante el uso de esta herramienta se podrán analizar diferentes variables como tipos de carga, temperaturas, presiones, flujos, tiempos de operación, modificaciones en la geometría del reactor, etc. y sus efectos en los rendimientos en productos y propiedades de la cama de coque. Esta herramienta permitirá adaptar el proceso a las características de los crudos colombianos y las exigencias de calidad del mercado, lo que redundará en beneficios para Ecopetrol y para Colombia.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un modelo de simulación del proceso de coquización retardada empleando dinámica de fluidos computacional (CFD) con el fin de generar una herramienta de predicción del rendimiento de productos y de la formación y acumulación de la cama de coque en un reactor a escala piloto.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

-  Desarrollar un modelo cinético que permita tomar en cuenta la generación de productos y coque dentro del modelamiento matemático de la coquización retardada de un residuo.
-  Desarrollar un modelo matemático a partir de balances de masa, momento y energía que represente adecuadamente el proceso de coquización retardada de un reactor a escala piloto.
-  Validar los resultados del modelo fenomenológico mediante datos experimentales obtenidos en la planta piloto de coquización retardada del Instituto Colombiano del Petróleo u otros datos encontrados en la literatura.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 FORMACIÓN DEL COQUE EN LOS TAMBORES DE COQUIZACIÓN

El proceso mediante el cual se forma el coque dentro de los tambores de coquización ha sido satisfactoriamente explicado por Ellis & Hardin (1993) y se ilustra en la Figura 4. La imagen A en esta Figura muestra la entrada de una carga líquida y el comienzo de la formación de coque sólido en el fondo, junto con gases en la parte superior del tambor. La imagen B muestra coque en el fondo, luego una capa de líquido (a veces espuma) y gases en la parte superior. La imagen C muestra cómo se empiezan a formar canales a través de la cama de coque los cuales luego se ramifican como se observa en la imagen D. El resultado final es una cama de coque cuyas propiedades varían según la posición en el tambor, sin embargo, se observa siempre una tendencia a aumentar la porosidad en función de la altura de la cama de coque. Las ramificaciones son un inconveniente al momento de enfriar el coque para su retiro del reactor ya que el agua que se inyecta desde la parte superior prefiere viajar a través de los canales y no llega a las zonas densas generando zonas calientes (*Hot spots*) que representan un riesgo para la operación.

En la literatura no se ha reportado un modelo de simulación que represente dinámicamente este proceso de formación y acumulación de coque propuesto por Ellis & Hardin (1993), esta tesis doctoral es un primer acercamiento a este proceso con algunas simplificaciones que serán presentadas más adelante.

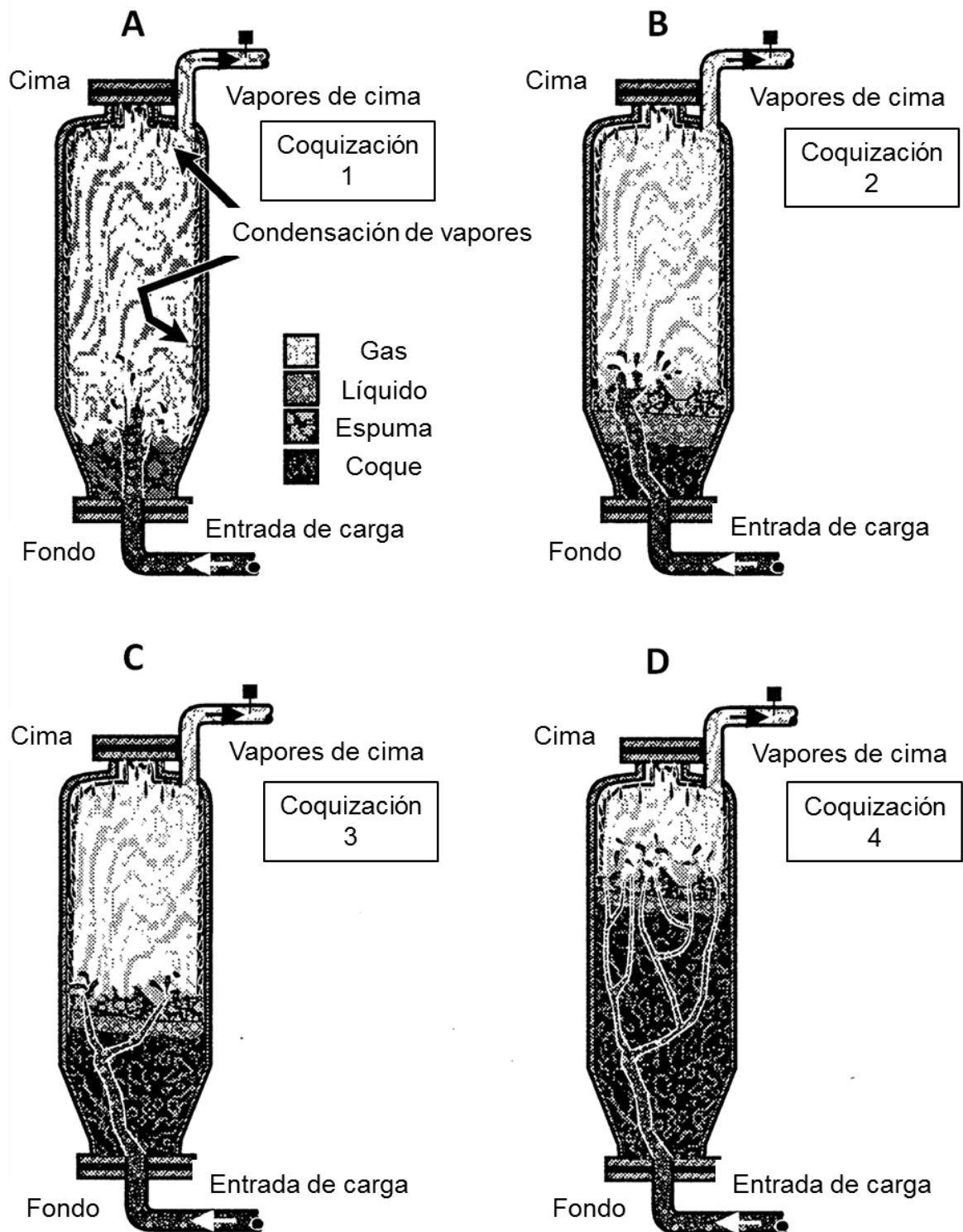
3.2 EL COQUE RETARDADO

Teniendo en cuenta que uno de los principales productos de la coquización retardada es el coque, y que sus características físicas finales son una consecuencia de las condiciones a las que se da el proceso, a continuación se da una breve descripción de las propiedades más importantes de este producto sólido del proceso.

3.2.1 Tipos de coque. El coque retardado (Delayed coke) se puede clasificar según su uso y apariencia. Según su uso se divide en:

- Coque grado combustible
- Coque grado aluminio usado para producción de ánodos que se consumen en la fabricación de aluminio
- Coque grado grafito usado en la producción de electrodos de arco eléctrico para la producción de acero, también se le conoce como coque aguja.

Figura 4. Proceso de formación del coque dentro de los tambores de coquización.



Adaptado de Ellis & Hardin (1993).

Más del 80% del coque producido en el mundo es tipo combustible ya que para producir coque ánodo y coque aguja se requieren cargas especiales en las coquizadoras lo que en la mayoría de los casos no es económicamente viable.

Según su apariencia se dividen en: coque *shot*, coque esponja y coque aguja. El coque *shot* debe su nombre a que parece como municiones de escopeta, es típicamente grado combustible y se forma a partir de la aglomeración de pequeñas esferas entre 1 – 3 mm de diámetro. Residuos con concentraciones altas y medias de asfaltenos producen coques tipo *shot* (Ellis & Paul, 1998). El coque esponja parece una esponja densa y puede ser grado combustible o grado ánodo, se produce en residuos con baja concentración de asfaltenos. El coque aguja tiene la apariencia de estructuras delgadas direccionalmente alineadas como agujas una encima de otra y se produce a partir de residuos sin asfaltenos.

3.2.2 Principales propiedades del coque retardado. Las propiedades del coque son controladas en el proceso de coquización retardada mediante un riguroso control de la temperatura y la presión, ya que si estas propiedades se salen de los parámetros pre-establecidos el proceso puede fallar. A continuación se presentan las principales propiedades del coque retardado.

- **VCM (Volatile Combustible Matter).** El material combustible volátil o VCM (de sus siglas en inglés) es esencialmente brea sin convertir a coque de un alto peso molecular y de un contenido de hidrógeno mayor al del carbón fijo. El VCM puede ser correlacionado directamente con el HGI (*Hardgrove Grindability Index*). Valores altos de VCM, por encima del 14%, pueden llevar a coques muy suaves y sujetos a excesiva generación de finos lo cual es una condición de alta peligrosidad en la operación ya que puede generar una nube tóxica de condición inflamable. Valores bajos de VCM, por debajo del 8%, puede llevar a coques muy duros que pueden generar inconvenientes en su remoción de los tambores.

- **HGI (Hardgrove Grindability Index).** El HGI es una medida de la dureza/suavidad del coque y de su tendencia a formar partículas finas que es indeseable. Valores de HGI inferiores a 25, indican un coque duro. El coque tipo Coque *shot* tiene valores entre 25 – 50. El carbón natural tiene un HGI típico de 50 por lo que las refinerías tratan de mantener ese valor en el coque producto.

- **Porosidad.** Es la fracción del volumen de poros a volumen de sólido y en este trabajo es denotada por la letra griega γ . El método común para calcular la porosidad es calcular la diferencia en peso saturando el núcleo con un líquido de densidad conocida. El tipo de porosidad se puede clasificar según el tamaño de los poros en:

- micro porosidad $< 0.5 \mu\text{m}$;
- meso porosidad $0.5 - 2.5 \mu\text{m}$ y

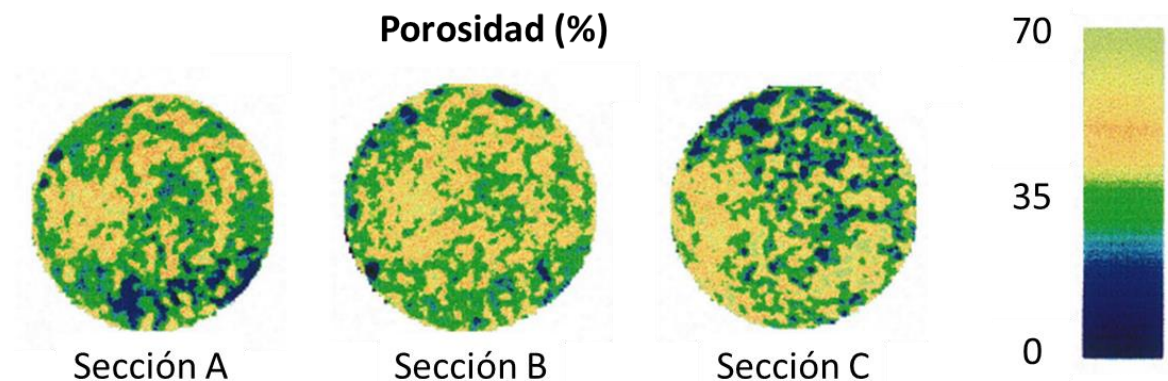
- macro porosidad $> 2.5 \mu\text{m}$.

La porosidad efectiva es aquella que contribuye al paso del fluido debido a aquellos poros que se encuentran interconectados. La porosidad del coque es importante ya que el coque dentro del tambor debe enfriarse para poder ser removido, por lo que debe permitir el flujo de agua dentro de sus poros. La canalización y las zonas de baja porosidad evitan que el agua se distribuya uniformemente generando puntos calientes los cuales representan un riesgo para la operación.

- **Permeabilidad.** Es la medida de la capacidad de un material para permitir el flujo de un fluido a través de sí mismo, en este trabajo es denotada por la letra griega ε . Un material se considera permeable cuando tienen una gran cantidad de poros interconectados. Se debe distinguir entre permeabilidad absoluta y permeabilidad efectiva. El primer caso es una medida de la permeabilidad cuando una sola fase o fluido se encuentra en el material, mientras que la permeabilidad efectiva, es una medida de la preferencia al flujo que el material tiene a determinado fluido cuando más fluidos inmiscibles se encuentran en el sólido.

3.2.3 Estudios sobre las propiedades del coque retardado. En la actualidad se encuentran pocos trabajos donde reporten las propiedades del coque retardado. Sugaya *et al.* (2000) realizaron un estudio sobre la estructura de la cama de coque en una coquizadora industrial encontrando que, a pesar de que exista una alta porosidad en ciertos lugares (Figura 5), la permeabilidad es baja debido a los pequeños tamaños de poro. Además, afirman que durante el enfriamiento el flujo es preferente hacia los canales formados durante el ciclo de llenado y que la operación no tiene control sobre este proceso.

Figura 5. Porosidad en una cama de coque.

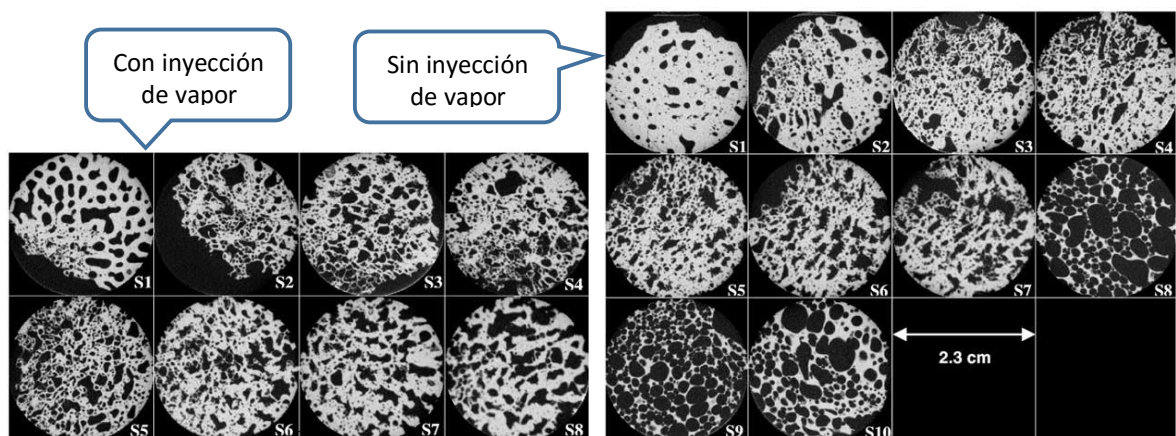


Adaptado de Sugaya *et al.* (2000).

Posteriormente, en otro estudio Karacan & Badger (2003) estudiaron la estructura porosa del coque retardado mediante pruebas de tomografía de rayos X de alta

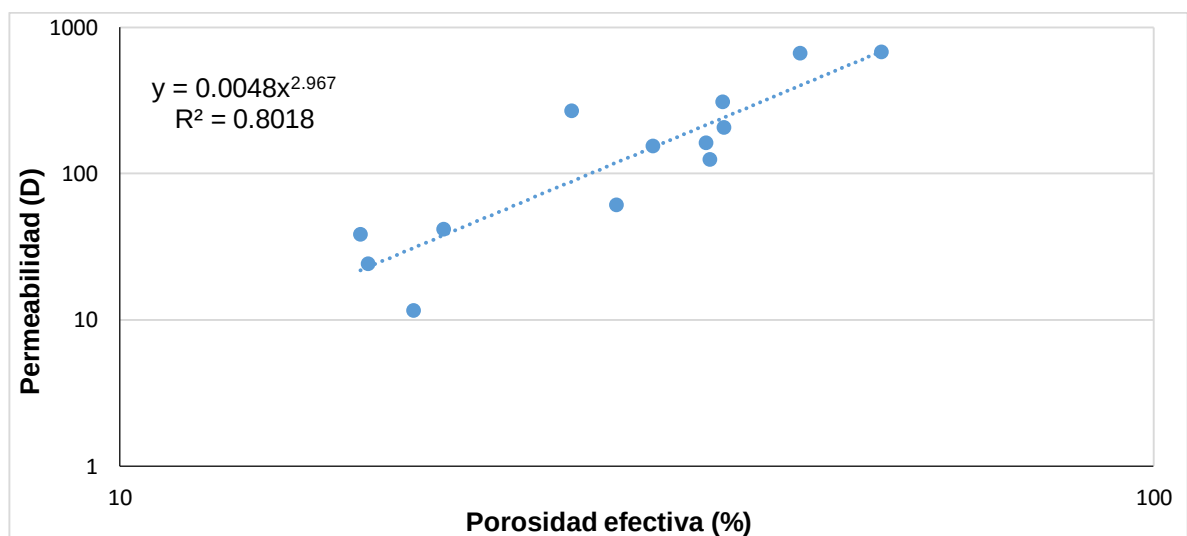
resolución, algunas de las cuales se muestran en las Figura 6. Estos ensayos fueron realizados con coques producidos en una planta piloto a partir de residuo con y sin inyección de vapor. La Figura 6 muestra que el tamaño de los poros es mayor en el coque producido con inyección de vapor, especialmente en el comienzo del reactor (Imágenes S1 – S4), mientras que al final del reactor, la diferencia en el tamaño de los poros no es significativa. El tamaño mayor en los poros del coque tratado con vapor se debe principalmente al efecto de la velocidad del gas, al incremento de la presión de vapor en los poros (lo que previene la oclusión de éstos) y al arrastre de componentes volátiles medios de la carga.

Figura 6. Cortes transversales en una cama de coque producida en planta piloto con y sin inyección de vapor.



Adaptado de Karacan & Badger (2003).

Figura 7. Relación entre la permeabilidad y la porosidad para varias muestras de coque retardado.



Adaptado de Trigo (2005).

Trigo (2005) presentó un estudio sobre la morfología de coques obtenidos en la planta piloto de coquización retardada de la Universidad de Tulsa (Tulsa, Estados Unidos). Él afirma que las propiedades del coque varían tanto radial como axialmente dentro del tambor de coque. Como la severidad decrece del fondo hacia la cima del tambor, en el fondo el coque es más denso y con menor VCM, también afirma que hay una relación directa entre la permeabilidad y la porosidad como se observa en la Figura 7.

3.3 DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL (CFD)

CFD (*Computational Fluid Dynamics*) es la ciencia de predecir el flujo, el campo de presiones, la transferencia de calor, masa y demás fenómenos afines mediante la solución numérica de los balances de masa, momento y energía. La ecuación general de transporte en dinámica de fluidos tiene la siguiente estructura:

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} + \underbrace{\frac{\partial(\rho u_i \phi)}{\partial x_i}}_{\text{Convectivo}} = \underbrace{\alpha \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right)}_{\text{Difusivo}} + \underbrace{S_i}_{\text{Fuentes}} \quad \text{Ec. 1}$$

En la Ec. 1, el primer término representa la tasa de acumulación de la cantidad ϕ por unidad de volumen; el segundo término representa el flujo neto de la cantidad ϕ entrando al volumen de control por transporte convectivo. El término difusivo representa el flujo neto de la cantidad ϕ entrando al volumen de control por mecanismo molecular, mientras que el término fuente representa la generación volumétrica de la cantidad ϕ . A partir de esta estructura se pueden describir todas las ecuaciones de transporte reemplazando los siguientes parámetros en la ecuación general:

Tabla 1. Parámetros de la ecuación general de transporte para sustancias puras.

Ecuación	ϕ	α	Γ	S_i
Continuidad	1	0	0	0
Momento en X	u_x	μ	1	$-\partial P / \partial x + \rho g_x$
Momento en Y	u_y	μ	1	$-\partial P / \partial y + \rho g_y$
Momento en Z	u_z	μ	1	$-\partial P / \partial z + \rho g_z$
Energía	T	$1/C_p$	k	ΔH
Especies	C_i	0	D_i	R_i

Donde:

u_i	Componente de la velocidad en la dirección i
C_i	Concentración de la especie i
ρ	Densidad
T	Temperatura
C_p	Capacidad calorífica a presión constante
k	Conductividad térmica
P	Presión
μ	Viscosidad
ΔH	Calor de formación/reacción
D_i	Coeficiente de difusión de la especie i
g_i	Aceleración gravitacional en la dirección i
R_i	Tasa de formación por reacción química de la especie i

La metodología de solución de un modelo en CFD requiere el desarrollo de los siguientes pasos:

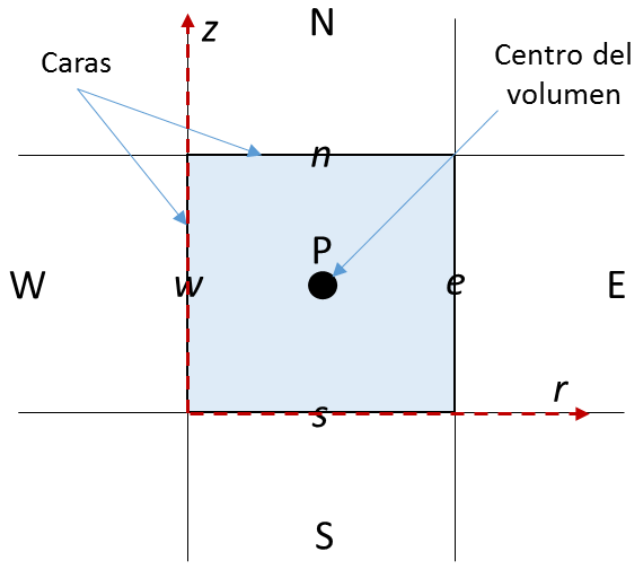
- Construcción de la geometría: la geometría del dominio que se va a resolver debe construirse en forma virtual mediante un software de CAD (*Computer Aided Design*), algunos de los más conocidos son SOLIDEDGE, SOLIDWORKS, AUTOCAD.
- Mallado de la geometría: la geometría debe dividirse en pequeños volúmenes de control, a este proceso se le conoce como mallado. Algunos programas comerciales de mallado son GAMBIT, ANSYS MESHING, GMESH.
- Solución: en este paso se seleccionan las ecuaciones a resolver, los métodos, modelos matemáticos y parámetros de solución. Los programas comerciales más conocidas son ANSYS CFX y ANSYS FLUENT también hay otros como STAR CCM y COMSOL. El programa más conocido de licencia libre es OPENFOAM.
- Post-procesamiento: en este paso se revisan los resultados y se decide si el modelo ha convergido, se revisan los modelos matemáticos, la geometría y la malla y si es necesario se refina el modelo.

3.3.1 El método de los volúmenes finitos. El método de los volúmenes finitos permite la discretización de las ecuaciones de transporte siendo el más empleado en dinámica de fluidos computacional, ya que permite emplear cualquier tipo de geometría y de malla a diferencia de los métodos de diferencias finitas y elementos finitos que necesitan mallas estructuradas. A continuación se presenta el método de los volúmenes finitos aplicado a la discretización de una ecuación de transporte genérica bidimensional en coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho v_r \phi)}{\partial r} + \frac{\partial(\rho v_z \phi)}{\partial z} = \frac{\alpha}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \alpha \frac{\partial}{\partial z} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) + S_i \quad \text{Ec. 2}$$

La ecuación debe integrarse sobre un volumen de control como el cuadrado presentado en la Figura 8 el cual emplea notación cartesiana. Se toma este sistema para mayor claridad ya que la discretización se realiza sobre el número de caras del elemento, que no necesariamente debe ser cuatro. Se debe tener en cuenta que las letras mayúsculas hacen referencia a los centros de los volúmenes mientras que las letras minúsculas hacen referencia a las caras de los volúmenes.

Figura 8. Notación cartesiana de los volúmenes para la discretización.



La integración de la Ec. 2 sobre el volumen de control de la Figura 8 da:

$$\begin{aligned} & \int_{t}^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} \right) dV dt + \int_{t}^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho v_r \phi)}{\partial r} \right) dV dt + \int_{t}^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{\partial(\rho v_z \phi)}{\partial z} \right) dV dt \\ &= \int_{t}^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{\alpha}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) \right) dV dt + \int_{t}^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\alpha \frac{\partial}{\partial z} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \right) dV dt \\ &+ \int_{t}^{t+\Delta t} \int_{VC} (S_i) dV dt \end{aligned} \quad \text{Ec. 3}$$

Resolviendo la integral de volumen en cada término, tomando A como el área de cada una de las caras del volumen y multiplicando todos los términos por r se obtiene:

$$\begin{aligned}
& \int_t^{t+\Delta t} \left(\frac{\partial(\rho\phi)r\Delta r\Delta z}{\partial t} \right) dt \\
& + \int_t^{t+\Delta t} [(\rho v_r \phi r A)_e - (\rho v_r \phi r A)_w] dt \\
& + \int_t^{t+\Delta t} [(\rho v_z \phi r A)_n - (\rho v_z \phi r A)_s] dt \\
& = \int_t^{t+\Delta t} \left[\left(\alpha r A \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial r} \right)_e - \left(\alpha r A \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial r} \right)_w \right] dt \\
& + \int_t^{t+\Delta t} \left[\left(\alpha r A \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_n - \left(\alpha r A \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_s \right] dt + \int_t^{t+\Delta t} S_i r \Delta r \Delta z dt
\end{aligned} \tag{Ec. 4}$$

Discretizando las derivadas del lado derecho de la Ec. 4 se obtiene:

$$\begin{aligned}
& \int_t^{t+\Delta t} \left(\frac{\partial(\rho\phi)r\Delta r\Delta z}{\partial t} \right) dt \\
& + \int_t^{t+\Delta t} [(\rho v_r \phi r A)_e - (\rho v_r \phi r A)_w] dt \\
& + \int_t^{t+\Delta t} [(\rho v_z \phi r A)_n - (\rho v_z \phi r A)_s] dt \\
& = \int_t^{t+\Delta t} \left[\left(\alpha r A \Gamma \frac{(\phi_E - \phi_P)}{\Delta r} \right)_e - \left(\alpha r A \Gamma \frac{(\phi_P - \phi_W)}{\Delta r} \right)_w \right] dt \\
& + \int_t^{t+\Delta t} \left[\left(\alpha r A \Gamma \frac{(\phi_N - \phi_P)}{\Delta z} \right)_n - \left(\alpha r A \Gamma \frac{(\phi_P - \phi_S)}{\Delta z} \right)_s \right] dt \\
& + \int_t^{t+\Delta t} S_i r \Delta r \Delta z dt
\end{aligned} \tag{Ec. 5}$$

Al integrar la variable ϕ en función del tiempo se le puede dar un factor de peso θ entre cero y uno al valor de la variable en el tiempo t y en el tiempo $t + \Delta t$, así:

$$\int_t^{t+\Delta t} \phi \Delta t = [\theta \phi + (1 - \theta) \phi^o] \Delta t \tag{Ec. 6}$$

Si al factor de peso se le asigna un valor cero entonces la variable depende únicamente de valores calculados en el tiempo anterior; este se denomina esquema explícito. Si al factor de peso se le asigna un valor de uno (1) entonces la variable depende únicamente de valores calculados en el tiempo actual y se denomina esquema implícito. Si al factor de peso se le asigna un valor de 0.5 entonces se denomina esquema de Crank & Nicolson (1947). En dinámica de fluidos siempre se recomienda emplear el esquema implícito ya que es estable para cualquier paso en el tiempo, mientras que el explícito requiere pasos en el tiempo muy pequeños para lograr la estabilidad. De esta forma, la discretización de los términos dependientes del tiempo mediante el esquema implícito da la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} & \frac{(\phi - \phi^o)\rho r \Delta r \Delta z}{\Delta t} + (\rho v_r \phi r A)_e - (\rho v_r \phi r A)_w + (\rho v_z \phi r A)_n - (\rho v_z \phi r A)_s \\ & = \left(\frac{\alpha r A \Gamma}{\Delta r} \right)_e (\phi_E - \phi_P) - \left(\frac{\alpha r A \Gamma}{\Delta r} \right)_w (\phi_P - \phi_W) \\ & + \left(\frac{\alpha r A \Gamma}{\Delta z} \right)_n (\phi_N - \phi_P) - \left(\frac{\alpha r A \Gamma}{\Delta z} \right)_s (\phi_P - \phi_S) + S_i r \Delta r \Delta z \end{aligned} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde ϕ^o corresponde al valor de la variable calculado en el tiempo anterior. La Ec. 7 puede escribirse de manera más sencilla agrupando términos de la siguiente forma:

$$D_i = \left(\frac{\alpha r A \Gamma}{\Delta i} \right)_i \quad \text{Ec. 8}$$

$$F_i = (\rho v r A)_i \quad \text{Ec. 9}$$

$$\begin{aligned} & \frac{(\phi - \phi^o)\rho r \Delta r \Delta z}{\Delta t} + F_e \phi_e - F_w \phi_w + F_n \phi_n - F_s \phi_s \\ & = D_e (\phi_E - \phi_P) - D_w (\phi_P - \phi_W) + D_n (\phi_N - \phi_P) \\ & - D_s (\phi_P - \phi_S) + S_i r \Delta r \Delta z \end{aligned} \quad \text{Ec. 10}$$

Ahora es necesario interpolar los términos convectivos que se encuentran sobre las caras, hacia el centro de los volúmenes. Existen varios métodos de interpolación como: centrado, *upwind*, *hybrid*, *power-law*. En este caso se empleó el *first-order upwind* que es el más sencillo de todos pero que produce buenos resultados sin emplear mucha memoria computacional (Versteeg & Malalasekera, 2007). En este método las caras toman el valor en el centro del volumen según la dirección de flujo, por ejemplo:

$$\text{Si } v_r > 0 \Rightarrow \phi_e = \phi_P \text{ \& } \phi_w = \phi_W \quad \text{Ec. 11}$$

$$\text{Si } v_z > 0 \Rightarrow \phi_n = \phi_P \text{ \& } \phi_s = \phi_S \quad \text{Ec. 12}$$

$$\text{Si } v_r < 0 \Rightarrow \phi_e = \phi_E \text{ \& } \phi_w = \phi_P \quad \text{Ec. 13}$$

$$Si \ v_z < 0 \Rightarrow \phi_n = \phi_N \ \& \ \phi_s = \phi_P \quad \text{Ec. 14}$$

La ecuación general de transporte (Ec. 10) discretizada mediante el método de los volúmenes finitos, con el término transitorio discretizado mediante el esquema implícito y con los términos convectivos discretizados mediante *first-order upwind*, queda de la siguiente forma:

$$a_P \phi_P = a_E \phi_E + a_W \phi_W + a_N \phi_N + a_S \phi_S + a_P^o \phi_P^o + S_P r \Delta r \Delta z \quad \text{Ec. 15}$$

Donde:

$$a_P = a_E + a_W + a_N + a_S + a_P^o + \Delta F \quad \text{Ec. 16}$$

$$a_E = D_e + \max(-F_e, 0) \quad \text{Ec. 17}$$

$$a_W = D_w + \max(F_w, 0) \quad \text{Ec. 18}$$

$$a_N = D_n + \max(-F_n, 0) \quad \text{Ec. 19}$$

$$a_S = D_s + \max(F_s, 0) \quad \text{Ec. 20}$$

$$\Delta F = F_e - F_w + F_n - F_s \quad \text{Ec. 21}$$

$$a_P^o = \frac{\rho r \Delta r \Delta z}{\Delta t} \quad \text{Ec. 22}$$

Para convertir la Ec. 15 de coordenadas cilíndricas a coordenadas rectangulares basta con darle a los términos r el valor de uno (1).

3.3.2 Métodos de solución de las ecuaciones de transporte. En una ecuación de transporte discretizada, como la que se presenta en la Ec. 15, se pueden agrupar los coeficientes de los volúmenes vecinos (NB) en un solo término sumatoria y los demás términos como un solo término fuente así:

$$a_P \phi_P = \sum a_{NB} \phi_{NB} + \hat{S}_P \quad \text{Ec. 23}$$

Para ilustrar el método de solución de la Ec. 23 se empleará la malla presentada en la Figura 9.

Figura 9. Malla con nueve volúmenes.

1	2	3
4	5	6
7	8	9

Sobre la malla de la Figura 9 se evalúan, en cada volumen, los coeficientes centrales (P) y los coeficientes de cada volumen con sus vecinos (NB) dando como resultado una matriz bandeada que se presenta en la Figura 10.

Figura 10. Sistema matricial para la solución de una ecuación de transporte.

$$\begin{pmatrix} a_{11} & -a_{12} & 0 & -a_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -a_{21} & a_{22} & -a_{23} & 0 & -a_{25} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -a_{32} & a_{33} & 0 & 0 & -a_{36} & 0 & 0 & 0 \\ -a_{41} & 0 & 0 & a_{44} & -a_{45} & 0 & -a_{47} & 0 & 0 \\ 0 & -a_{52} & 0 & -a_{54} & a_{55} & -a_{56} & 0 & -a_{58} & 0 \\ 0 & 0 & -a_{63} & 0 & -a_{65} & a_{66} & 0 & 0 & -a_{69} \\ 0 & 0 & 0 & -a_{74} & 0 & 0 & a_{77} & -a_{78} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -a_{85} & 0 & -a_{87} & a_{88} & -a_{89} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -a_{96} & 0 & -a_{98} & a_{99} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \\ \phi_5 \\ \phi_6 \\ \phi_7 \\ \phi_8 \\ \phi_9 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \\ S_7 \\ S_8 \\ S_9 \end{pmatrix}$$

La solución de una ecuación de transporte discretizada conlleva entonces a la solución de un sistema matricial de la siguiente forma:

$$Ax = b, \text{ (Matriz coeficientes * vector solución = vector términos fuente)} \quad \text{Ec. 24}$$

Este sistema matricial se puede resolver mediante un método directo o mediante un método iterativo. Los métodos directos más conocidos son la eliminación Gauss – Jordan y la descomposición LU. Un método directo resuelve la matriz de forma escalonada, la solución es exacta, no es iterativa y no hay error. A pesar de estas aparentes ventajas, los métodos directos no se usan en dinámica de fluidos debido a que implican un alto esfuerzo computacional.

Los métodos iterativos se pueden dividir en dos grupos: Métodos estacionarios y métodos no estacionarios.

- **Métodos estacionarios.** En los métodos estacionarios las ecuaciones se pueden resolver directamente sobre la malla sin necesidad de convertirla en una matriz, estos métodos son: Jacobi, Gauss – Seidel, SOR (*Succesive Over Relaxation*) y en este grupo también se puede contar el TDMA (*Tri-Diagonal Matrix*)

En el método Gauss – Seidel se inicializa el vector solución con valores arbitrarios, luego se realiza un barrido por los volúmenes de la malla y se resuelve la ecuación de transporte en cada volumen así:

$$\phi_P = \frac{\sum a_{NB} \phi_{NB} + \hat{S}_P}{a_P} \quad \text{Ec. 25}$$

A medida que se avanza se utilizan los valores recientemente calculados, es decir, no se espera a completar un barrido para actualizar los resultados. Si este método se sobre-relaja utilizando el valor calculado en la iteración anterior se convierte en el método SOR así:

$$\phi_P = \left(\frac{\sum a_{NB} \phi_{NB} + \hat{S}_P}{a_P} \right) \omega + (1 - \omega) \phi_P^{n-1} \quad \text{Ec. 26}$$

El valor de ω está entre 1 – 2.

La ventaja del método de Gauss – Seidel y SOR es que permiten el control de los valores directamente sobre el volumen y se pueden modificar y controlar a voluntad. Para modelos multifásicos es muy práctico ya que si en ciertos volúmenes del dominio la fracción volumétrica de cierta fase es cero se le puede indicar al solucionador que las demás variables (velocidad, temperatura, etc.) en ese volumen también son cero y resolver la matriz en función de esos valores.

- **Métodos no estacionarios.** En los métodos no estacionarios los coeficientes de las ecuaciones se transponen hacia una matriz bandeda, como en la Figura 10, la cual se resuelve de forma iterativa.

Los métodos no estacionarios más utilizados son gradiente conjugado, MINRES, SYMMLQ, GMRES, BiCG, QMR, CGS, Bi-CGSTAB, minimización ortogonal, etc. Una revisión completa de estos métodos puede encontrarse en Barrett *et al.* (1993)

3.4 FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN MEDIO POROSO

A continuación se describen las ecuaciones para el transporte de cantidad de movimiento y energía en medio poroso. Según Civan (2011) el flujo en un medio poroso se puede modelar mediante la adición de un término fuente en la ecuación de cantidad de movimiento. Este término fuente corresponde a la caída de presión generada por dos mecanismos: una pérdida viscosa (igual a la ley de Darcy) y una pérdida por inercia. El término fuente es representado por la siguiente expresión:

$$S_i = - \left(\sum_{j=1}^3 D_{ij} \mu \vec{v}_j + \sum_{j=1}^3 C_{ij} \frac{1}{2} \rho |\vec{v}| \vec{v}_j \right) \quad \text{Ec. 27}$$

Donde D_{ij} y C_{ij} son matrices que representan la permeabilidad del medio poroso y el factor de resistencia a la inercia como función de la posición, $\vec{v}_j$, μ y ρ son el vector velocidad, la viscosidad y la densidad del fluido. Para el caso de un medio poroso homogéneo (sus propiedades no varían en función de la posición) la Ec. 27 se puede reescribir como:

$$S_i = -\left(\frac{\mu}{\varepsilon} \vec{v}_j + C_2 \frac{1}{2} \rho |\vec{v}| \vec{v}_j\right) \quad \text{Ec. 28}$$

Donde los parámetros ε (permeabilidad) y C_2 (factor de resistencia a la inercia) se pueden calcular mediante la de correlación de Ergun (1952) la cual fue desarrollada en un lecho poroso homogéneo a bajos números de Reynolds. Estas correlaciones se presentan en las Ecs. 66 y 67.

Según Brennen (2005) el modelamiento de la transferencia de calor entre el lecho y el fluido se puede realizar bajo dos tipos de suposiciones: si la transferencia de calor entre las fases es despreciable se admite que las dos fases (sólido y fluido) se encuentran en equilibrio térmico y poseen la misma temperatura. Si la transferencia de calor entre las fases es significativa entonces se genera una discontinuidad en el flujo de calor a través de la interfase por lo que se requiere una ecuación de transporte de energía para cada fase. En este caso la ecuación de balance de energía para las fases fluido y sólido son:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\gamma \rho_f E_f) + \nabla \cdot [\vec{v} (\rho_f E_f + P)] = \nabla \cdot [\gamma k_f \nabla \cdot T_f] + h_{fs} A_{fs} (T_s - T_f) \quad \text{Ec. 29}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} ((1 - \gamma) \rho_s E_s) = \nabla \cdot [(1 - \gamma) k_s \nabla \cdot T_s] + h_{fs} A_{fs} (T_f - T_s) \quad \text{Ec. 30}$$

Donde:

- E_{f-s} Energía total del fluido – sólido.
- T_{f-s} Temperatura del fluido – sólido.
- k_{f-s} Conductividad térmica del fluido – sólido.
- ρ_{f-s} Densidad del fluido – sólido.
- A_{fs} Área interfacial del medio poroso.
- h_{fs} Coeficiente de transferencia de calor en la interfase fluido-sólido

Cabe notar que la ecuación de energía para la fase sólida no tiene transporte convectivo ya que la fase sólida es estática. Para el caso en que las dos fases se encuentren en equilibrio térmico el modelamiento se reduce a una sola ecuación ya que no hay transferencia de calor en la interfase y se calcula una sola temperatura:

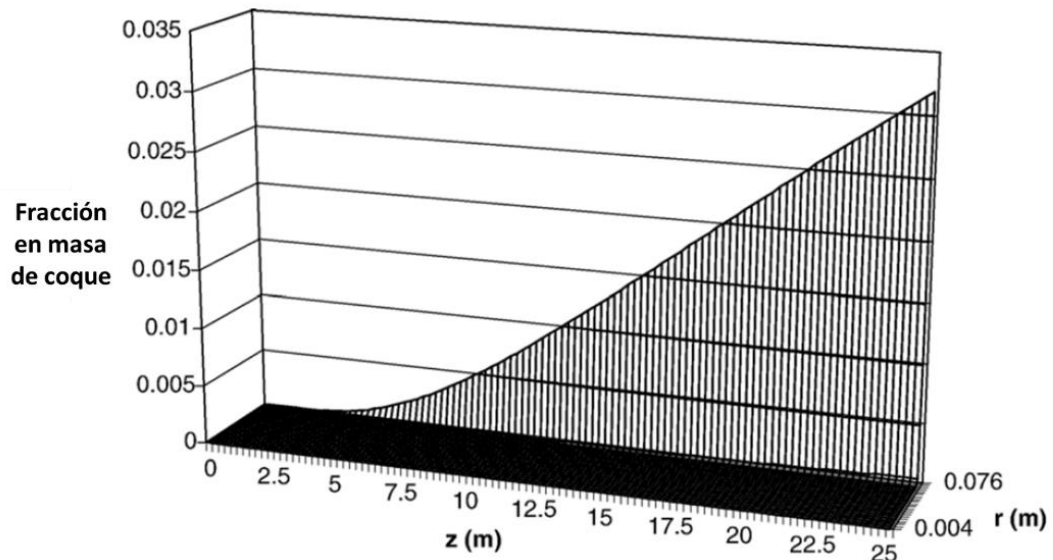
$$\frac{\partial}{\partial t}(\gamma \rho_f E_f + (1 - \gamma) \rho_s E_s) + \nabla \cdot [\vec{v}(\rho_f E_f + P)] = \nabla \cdot [k_{ef} \nabla \cdot T] \quad \text{Ec. 31}$$

3.5 TRABAJOS PREVIOS DE SIMULACIÓN EN CFD DEL PROCESO DE COQUIZACIÓN RETARDADA

Nunhez *et al.* (2006) realizaron una simulación para determinar los perfiles de temperatura, velocidad y concentración de especies de un fondo de vacío el cual es craqueado térmicamente dentro de un tubo recto de un horno de coquización mediante un código propio de CFD. En este estudio se supuso simetría axial en el flujo lo que permitió una discretización mediante una malla de dos dimensiones. El modelo cinético empleado fue el de Mendonça Filho (1998). Para la construcción del modelo matemático, Nunhez *et al.* (2006) hicieron las siguientes suposiciones:

- Temperatura constante en la pared de los tubos.
- Estado estable.
- Flujo completamente desarrollado.
- La velocidad en la dirección radial es pequeña respecto a la velocidad en la dirección axial.
- El flujo es simétrico alrededor del eje axial.
- Las propiedades físicas dependen únicamente de la temperatura.
- El fluido tiene comportamiento newtoniano.
- El coque sólido formado es microscópico, no se acumula y no afecta el flujo.
- El petróleo puede ser representado por 7 pseudo-componentes.

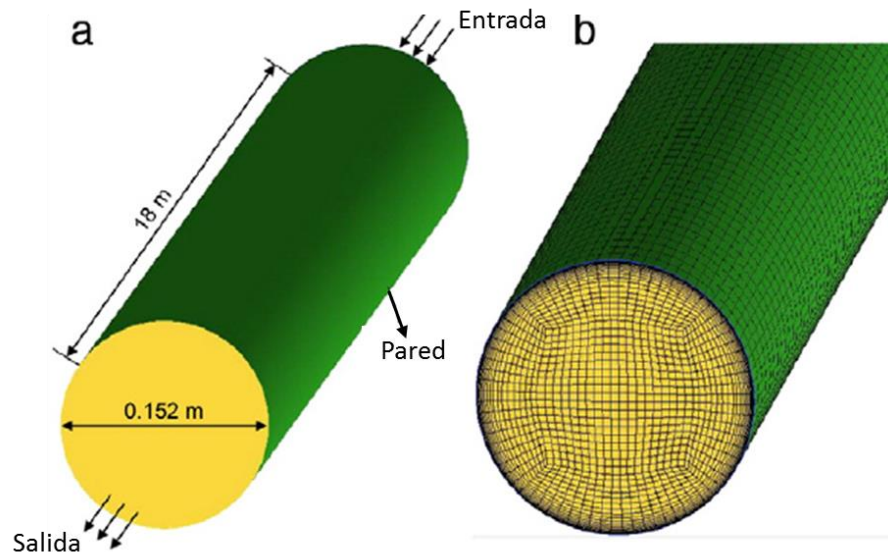
Figura 11. Fracción en masa de coque calculada a lo largo del tubo reactor.



Adaptado de Nunhez *et al.* (2006).

Los perfiles de velocidad y caída de presión calculados por este modelo fueron comparados con los datos experimentales presentados por Laufer (1952) y Haber (1966) encontrando buena concordancia, sin embargo, no fueron validados los perfiles de temperatura y especies químicas calculados en la simulación. La fracción de coque calculada a lo largo del tubo se presenta en la Figura 11 la cual no se acumula y no tiene ningún efecto sobre el flujo.

Figura 12. Geometría y mallado del tubo del horno de coquización.



Adaptado de Zhang *et al.* (2015).

Barros *et al.* (2008) presentaron un análisis fluido-dinámico de la corriente de salida de un tambor de coquización realizado en el software ANSYS CFX para determinar el punto óptimo de inyección de vapor, sin embargo, no consideraron las reacciones químicas y, por ende, no hay formación de coque o productos.

Zhang *et al.* (2015) presentaron un estudio similar al de Nunhez *et al.* (2006) de nuevo empleando el software ANSYS CFX pero tridimensional, el mallado y la geometría se pueden observar en la Figura 12. La simulación no predice la adhesión del coque formado a las paredes internas de los tubos y, por ende, no predice la reducción del diámetro interno de los tubos. Sin embargo presentan un buen ajuste de los resultados con datos experimentales de temperatura, fracción de gases, fracción de coque y caída de presión.

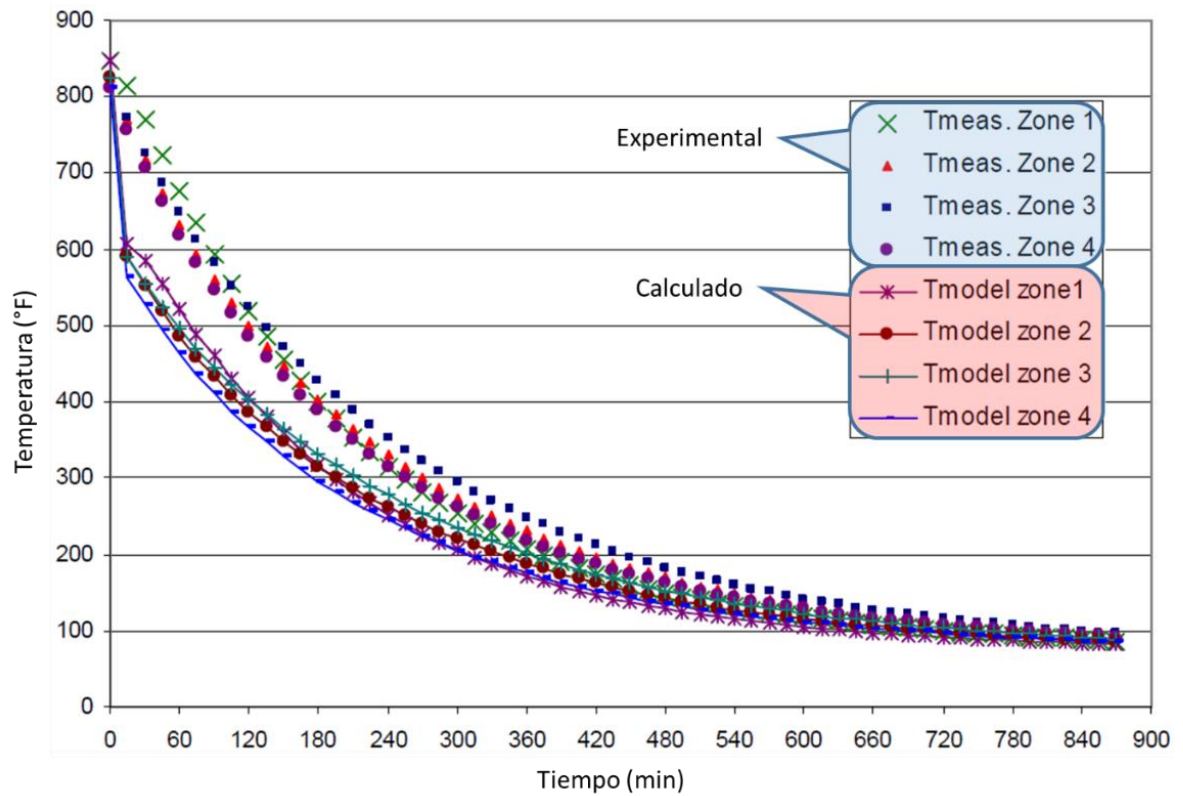
3.6 SIMULACIONES DEL ENFRIAMIENTO DE LA CAMA DE COQUE

Volk & Wisecarver (2005) presentaron dos modelos diferentes para el enfriamiento de la cama de coque en el tambor de la planta piloto de coquización retardada de la

Universidad de Tulsa (Tulsa, Estados Unidos). En el primer modelo la cama de coque es enfriada con aire y para el desarrollo del modelo matemático fueron hechas las siguientes suposiciones:

- Temperatura de la pared del tambor igual a la del coque.
- Temperatura de la cama de coque sin variación axial, ni radial.
- Espesor de la pared del tambor despreciable.
- Coeficiente de transferencia de calor constante.

Figura 13. Comparación de los datos experimentales con los calculados para un modelo de enfriamiento con aire de una cama de coque.



Adaptado de Volk & Wisecarver (2005).

La variación de la temperatura en función del tiempo fue calculada con la siguiente ecuación:

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \frac{h_{air} A_C (T^\infty - T^t)}{m_C C_{P,C}} \Delta t \quad \text{Ec. 32}$$

Donde:

T Temperatura de la cama de coque(K)
 T^∞ Temperatura del medio (K)

h_{air}	Coeficiente de transferencia de calor del aire (W/m ² K)
m_C	Masa de coque (kg)
$C_{P,C}$	Capacidad calorífica del coque (J/kg·K)
A_C	Área superficial del coque (m ²)

Los resultados de este modelo fueron comparados con datos experimentales para un coque tipo esponja en la Figura 13. Se observa que la concordancia de este modelo con los datos experimentales no es tan buena durante los primeros minutos del enfriamiento como durante los minutos finales.

Volk & Wisecarver (2006) proponen un segundo modelo donde la cama de coque es enfriada con agua y para el desarrollo del modelo matemático fueron hechas las siguientes suposiciones:

- No hay variación radial de la temperatura, solo axial.
- El flujo de agua a través de la cama de coque es constante, sin acumulación.
- Las propiedades de la cama de coque son constantes en todas las dimensiones.

Para este trabajo se modelaron dos balances de energía, uno para el coque y otro para el agua/vapor de enfriamiento, el balance de energía para el coque es:

$$\rho_C C_{P,C} \frac{\partial T_C}{\partial t} = (h_{CW} a_I)(T_W - T_C) + k_C \frac{\partial^2 T_C}{\partial x^2} \quad \text{Ec. 33}$$

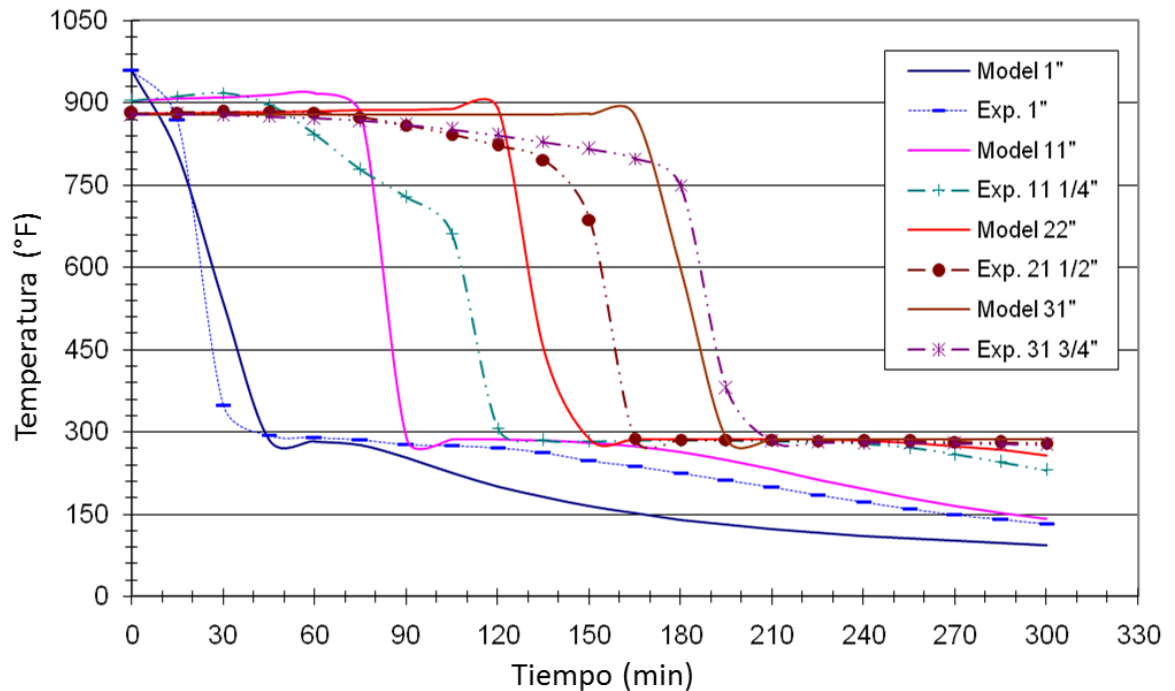
El balance de energía para el agua/vapor es:

$$\rho_W C_{P,W} \frac{\partial T_W}{\partial t} = -(h_{CW} a_I)(T_W - T_C) - \frac{1}{A_C} \frac{\partial}{\partial x} (m_W H_W) \quad \text{Ec. 34}$$

Donde:

T_W	Temperatura del agua(K)
T_C	Temperatura del coque (K)
h_{CW}	Coeficiente de transferencia de calor entre el coque y el agua (W/m ² K)
m_W	Flujo de masa de agua (kg/s)
$C_{P,C}$	Capacidad calorífica del coque (J/kg·K)
$C_{P,W}$	Capacidad calorífica del agua (J/kg·K)
ρ_C	Densidad del coque (kg/m ³)
ρ_W	Densidad del agua (kg/m ³)
a_I	Área interfacial por unidad de volumen de la cama de coque (m ²)
H_W	Entalpia del agua (J/kg)
A_C	Área cross-seccional de la cama del coque (m ²)

Figura 14. Comparación de los datos experimentales con los calculados para un modelo de enfriamiento con agua/vapor de una cama de coque.



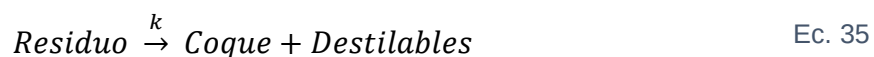
Adaptado de Volk & Wisecarver (2006).

La Figura 14 presenta los resultados de este modelamiento para cuatro alturas diferentes en la cama de coque. La concordancia con los datos experimentales se reduce en las dos alturas intermedias en los tiempos donde se observa una caída rápida de la temperatura, muy probablemente debido a que no considera la variación radial de la temperatura.

3.7 MODELO CINÉTICO DE FORMACIÓN DE COQUE Y PRODUCTOS

Para el modelamiento de la descomposición térmica (pirólisis) del residuo en coque y productos es necesario contar con un modelo cinético. Sin embargo, la generación de un modelo cinético riguroso representa una experimentación compleja que requiere de un reactor continuo, lo que está fuera del alcance de esta tesis. Una posible solución planteada en la literatura es el uso de una balanza termogravimétrica (*ThermoGravimetric Analyzer* ó TGA) para simular el proceso de pirólisis del residuo hacia coque y destilables de una manera aproximada. El principal inconveniente de esta técnica es que durante un experimento únicamente es posible recolectar los productos en fase gas, limitando el modelo a una constante cinética.

Para el modelamiento de la pirólisis de un residuo se han empleado mecanismos de reacción de primer orden (Del Bianco *et al.*, 1993; Joshi *et al.*, 2007), 1.5 orden (Wang *et al.*, 2013) y de segundo orden (Martínez *et al.*, 1997; Wang & Anthony, 2003). Por esta razón se espera que, mediante una serie de experimentos realizados en TGA, se puedan determinar constantes cinéticas para representar la reacción presentada en Ec. 35.



3.7.1 Análisis termogravimétrico. La termogravimetría es una técnica ampliamente usada donde una muestra es calentada con cierta rampa de calentamiento y su peso es constantemente medido. Para el caso de hidrocarburos pesados, a medida que la muestra se calienta se va descomponiendo en livianos y coque, el cual permanece en el portador de muestras. Esta técnica es ampliamente usada para análisis cinético ya que los experimentos son realizados con rapidez y facilidad, además, los parámetros cinéticos son similares a los obtenidos en un reactor *batch* (Almerri, 2004)). La rampa máxima de calentamiento encontrada en la literatura es de 150°C/min (Yue & Watkinson, 1997) y la temperatura máxima esta alrededor de 1000°C. Un gas de arrastre debe ser usado para retirar los productos de la descomposición térmica, los gases más comunes son nitrógeno y argón en flujos que van desde 10 hasta 300 ml/min.

3.7.2 Estudios realizados en residuos por termogravimetría. En la literatura se encuentran numerosos estudios sobre la descomposición térmica de residuos de hidrocarburo por termogravimetría. La Tabla 2 presenta un compendio de parámetros bajo los cuales se desarrollaron algunos de esos estudios. Los métodos de análisis de datos termogravimétricos serán explicados más adelante.

Schucker (1982) obtuvo parámetros cinéticos mediante el método de Friedman (1965) y encontró que la energía de activación aumentaba con la conversión. Yue & Watkinson (1997) analizaron los termogramas obtenidos mediante cuatro métodos diferentes encontrando que el método integral en dos pasos con un mecanismo reaccionante de primer orden proporcionaba el mejor ajuste con los datos experimentales entre los métodos estudiados; Park & Kim (2006) llegaron a la misma conclusión.

Guo *et al.* (2008) analizaron datos con el método de Coats & Redfern (1964) y presentaron un análisis de la interacción que ocurre entre las diferentes fracciones del residuo y el efecto que tienen estas interacciones en la cantidad de coque producido; también encontraron relación lineal entre el rendimiento de coque y la cantidad de CCR (*Conradson Carbon Residue*) en las muestras.

Trejo *et al.* (2010) realizaron un estudio donde concluyen que el método de Friedman ofrece el mejor ajuste con los datos experimentales. Wang *et al.* (2012) presentaron un análisis de las interacciones de las fracciones del residuo y como estas interacciones afectan el rendimiento en coque. Por último, Wang *et al.* (2013) afirman que el método de Friedman con un modelo reaccionante de 1.5 orden presenta el mejor ajuste de los datos experimentales entre los métodos estudiados.

Tabla 2. Parámetros experimentales usados en estudios cinéticos de residuos por termogravimetría.

Autor	Muestra	Rampa de calentamiento	Gas	Temp. max	Peso muestra	Método Análisis
Schucker (1982)	Fondo vacío árabe	1°C/min – 20°C/min	Helio, 38 ml/min	600°C	20 mg	Friedman
Yue & Watkinson (1997)	Brea sintética	25°C/min – 150°C/min		800°C	15 mg	Integral – 2 pasos – primer orden
Park & Kim (2006)	Fondo de vacío	2°C/min – 20°C/min	Nitrógeno, 300 ml/min	800°C		Integral – 2 pasos – primer orden
Guo <i>et al.</i> (2008)	Residuos petróleo Chino	5°C/min	Nitrógeno, 50 ml/min	680°C		Coats & Redfern
Trejo <i>et al.</i> (2010)	Residuos crudo mexicano	4°C/min – 16°C/min	Nitrógeno, 50 ml/min	900°C		Friedman
Wang <i>et al.</i> (2012)	Fondo vacío Venezuela y China	15°C/min	Nitrógeno, 100 ml/min	550°C	4 mg	
Wang <i>et al.</i> (2013)	Fondo vacío Daqing, Karamay, Liaohe y Venezuela	10°C/min, 15°C/min y 20°C/min	Nitrógeno, 100 ml/min		10 – 15 mg	Sharp, Friedman – 1.5 orden

Se puede concluir de esta revisión de la literatura, que el criterio de selección del método de análisis de datos termogravimétricos es el grado de ajuste a los datos experimentales. Sin embargo hay que tener presente que el método de Friedman calcula un conjunto de constantes cinéticas en función de la conversión por lo que permite estudiar el efecto de la temperatura y la conversión sobre las constantes cinéticas. En contraste, los métodos de Coats & Redfern e integral no permiten realizar este estudio ya que calculan un solo conjunto de constantes cinéticas para todo el rango de temperaturas y conversión. Para el caso de esta tesis doctoral, un

solo conjunto de constantes cinéticas es deseable por lo que se empleará el método de Coats & Redfern.

3.7.3 Métodos para el análisis cinético de datos termogravimétricos. Los cuatro métodos más empleados para el análisis de datos termogravimétricos son el método integral, el método de Coats & Redfern, el método de Chen & Nuttall (1979) y el método de Friedman. Una completa revisión de estos métodos se puede encontrar en Yue & Watkinson (1997). El método de Friedman calcula la energía de activación (E) y el factor de frecuencia (K) en función de la conversión dando como resultado una cantidad de constantes cinéticas correspondientes con el número de intervalos en que se divida el rango de conversión. Almerri (2004) tomó intervalos de 0.05 en un rango de conversión de 0.1 a 0.9; Trejo *et al.* (2010) y Schucker (1983) tomaron intervalos de 0.1 en un rango de 0 a 1. Entre más intervalos se tomen, como es de esperarse, mejor es el ajuste con los datos experimentales. El método de Coats & Redfern es similar al método integral, pero con una pequeña diferencia que será expuesta más adelante, y se presenta a continuación.

La descomposición térmica (pirólisis) de un residuo (RV) en destilables (D) y coque (C) se puede representar por la reacción:



La velocidad de reacción se puede describir como el producto de una función de la temperatura y una función de la conversión:

$$\frac{dx}{dt} = K(T)f(x) \quad \text{Ec. 37}$$

Integrando la ecuación anterior se obtiene:

$$g(x) = Kt \quad \text{Ec. 38}$$

Donde x corresponde a la conversión y se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_F} \quad \text{Ec. 39}$$

En la ecuación anterior m_0 , m_F y m_t son la masa inicial, final y en cualquier tiempo t . El término $K(T)$ se reemplaza por la ecuación de Arrhenius:

$$\frac{dx}{dt} = K \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(x) \quad \text{Ec. 40}$$

Donde K corresponde al factor de frecuencia y E a la energía de activación. En un experimento por termogravimetría la temperatura se puede expresar como una función lineal del tiempo:

$$T = T_0 + bt \quad \text{Ec. 41}$$

Donde b corresponde a la rampa de calentamiento del experimento. Si se calcula la derivada de la Ec. 41 y se reemplaza en la Ec. 40, se puede eliminar la dependencia en el tiempo:

$$\frac{dx}{dT} = \frac{K}{b} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(x) \quad \text{Ec. 42}$$

Separando las variables e integrando se obtiene:

$$\int \frac{dx}{f(x)} = \frac{K}{b} \int \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad \text{Ec. 43}$$

La integral de la derecha en la Ec. 43 no tiene solución exacta, Coats & Redfern (1964) proponen resolverla mediante una expansión en serie de Taylor de primer orden como se presenta a continuación.

$$g(x) - g(0) = \frac{KRT^2}{bE} \left| \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \right|_{T_0}^T \quad \text{Ec. 44}$$

Como los valores de E se encuentran en el rango de 100 a 400 kJ/mol el término $1 - 2RT/E$ se puede aproximar a la unidad. En el método integral no se realiza esta aproximación la cual produce el siguiente resultado.

$$\ln\left(\frac{g(x) - g(0)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{KR}{bE}\right) - \frac{E}{RT} \quad \text{Ec. 45}$$

Si al graficar $\ln\left(\frac{g(x) - g(0)}{T^2}\right)$ contra $\frac{1}{T}$ se obtiene una línea recta, la pendiente proporciona el valor de E y la intersección con el eje proporciona el valor de K . La función $g(x)$ se reemplaza por el mecanismo reaccionante que ofrezca la mejor regresión lineal. La Tabla 3 presenta algunos mecanismos reaccionantes, no obstante, una revisión más amplia se puede encontrar en Cedeño *et al.* (1992); Capart *et al.* (2004) y Ebrahimi-Kahrizsangi & Abbasi (2008).

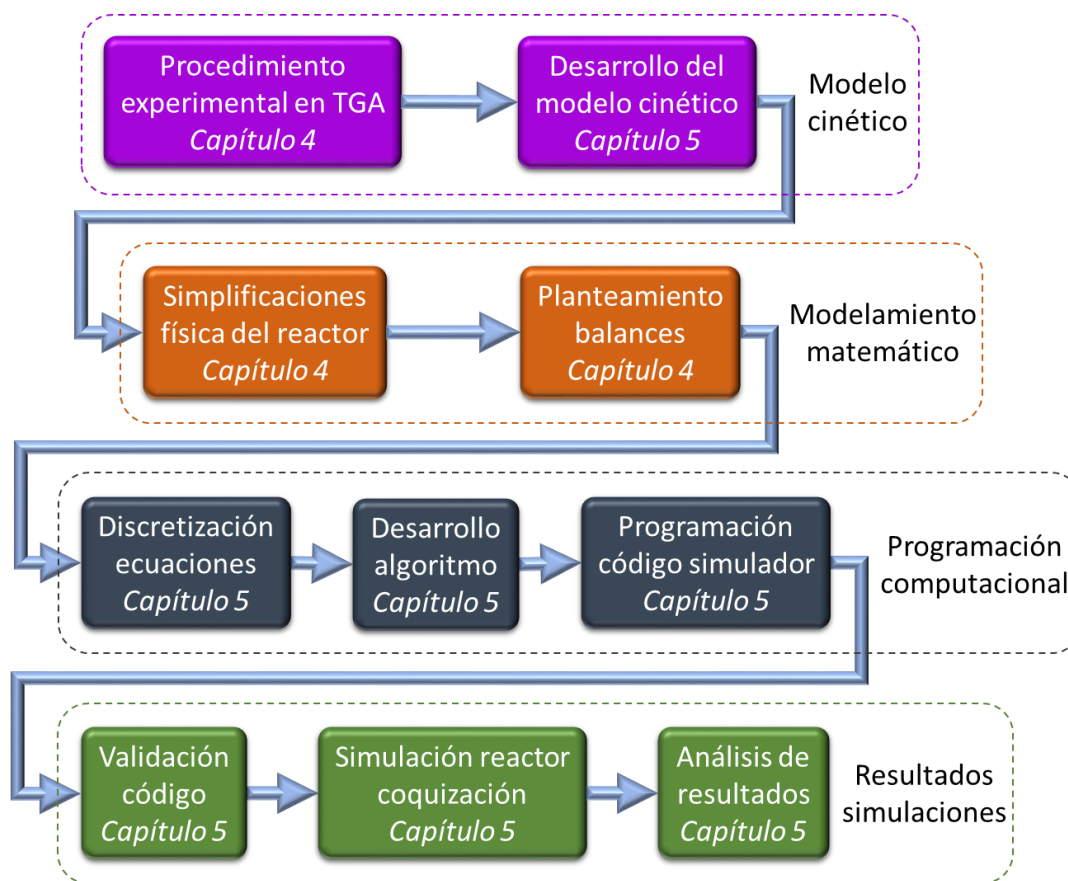
Tabla 3. Mecanismos reaccionantes para el método integral y el de Coats & Redfern.

Mecanismo	$f(x)$	$g(x)$
Orden 0	1	x
Orden 1	$1 - x$	$-\ln(1 - x)$
Orden 2	$(1 - x)^2$	$(1 - x)^{-1}$
Orden n	$(1 - x)^n$	$(1/(n - 1))(1 - x)^{1-n}$
Simetría cilíndrica	$2(1 - x)^{0.5}$	$1 - (1 - x)^{0.5}$
Simetría esférica	$3(1 - x)^{2/3}$	$1 - (1 - x)^{1/3}$

4. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe el procedimiento experimental desarrollado para determinar las constantes cinéticas que describen la reacción de descomposición (pirólisis) del residuo. También se describen las simplificaciones que permitieron plantear los balances de masa, momento y energía que modelan el proceso de coquización retardada en un reactor de planta piloto. La Figura 15 presenta la metodología por etapas empleada en el desarrollo de esta tesis doctoral.

Figura 15. Metodología para el desarrollo de esta tesis doctoral.

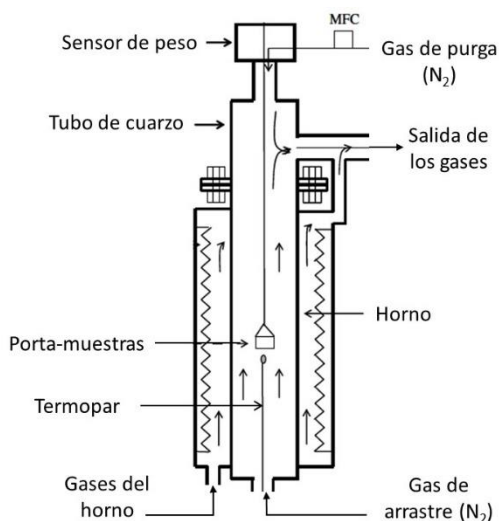


4.1 EXPERIMENTOS EN BALANZA TERMOGRAVIMÉTRICA

4.1.1 Descripción del equipo. El equipo empleado en este trabajo corresponde a un *Thermo Cahn Thermax 300* que se encuentra en el Laboratorio de Corrosión por Alta Temperatura del ICP y su esquema se presenta en la Figura 16. El equipo cuenta con un flujo de gas de purga que fluye desde la cámara del sensor de peso hacia abajo; este gas tiene como propósito evitar que los gases producto de la

reacción lleguen al sensor y afecten la medición. Adicionalmente, un gas de arrastre fluye a través del tubo de cuarzo desde la parte inferior hacia la superior removiendo los productos gaseosos de la reacción. El porta-muestras se ubica en el centro del horno y recibe la muestra de residuo; 5 mm por debajo del porta-muestras se encuentra la punta del termopar encargado de medir la temperatura.

Figura 16. Figura esquemática del TGA Thermo Cahn Thermax 300.



Los parámetros de operación del equipo TGA son:

- Peso máximo de la muestra: 1g
- Sensibilidad en la medición de peso: hasta 0.0001 mg
- Temperatura máxima: 1100°C
- Rampa máxima de calentamiento: 90°C/min
- Flujo máximo de gas de purga: 150 ml/min

4.1.2 Procedimiento experimental. Según Schobert (2013) la rampa de calentamiento de un residuo a través de un horno de coquización está alrededor de 90°C/min, por tal razón, se empleó esta velocidad de calentamiento. Asimismo, se emplearon velocidades de 30 y 60°C/min que proporcionaron un conjunto más amplio de parámetros en el cálculo de la desviación del modelo cinético. Se empleó un flujo de nitrógeno de 100ml/min como gas de purga y de 150ml/min como gas de arrastre. El peso de las muestras estuvo alrededor de 100mg. Para eliminar los errores producidos por empuje (*Buoyancy*) se realizaron blancos para cada rampa de calentamiento, lo que corresponde a realizar el experimento a las mismas condiciones pero sin muestra. Las principales propiedades físicas de los residuos empleados en los experimentos se presentan en la Tabla 4. El craqueamiento térmico de un residuo ocurre a temperaturas por encima de los 400°C (Del Bianco

et al., 1993), por lo que las destilaciones simuladas de los residuos presentadas en la Tabla 5 muestran que durante los experimentos en el TGA no se espera que haya vaporización, sólo reacciones de descomposición.

Tabla 4. Propiedades físicas de los residuos.

Residuo	1	2	3	4	5
Dens-15°C [g/ml]	0.999	1.056	1.05	1.04	0.987
API	9.9	2.3	3.26	4.5	11.8
CCR [%peso]	18.4	32.6	32	25.6	16.6
Azufre [ppm]	15400	19100	35200	20400	16500
Níquel [ppm]	68	95.01	208	148	61.18
Vanadio [ppm]	128	375	876	426	132
S* [%peso]	16.7	13.7	5.14	10.31	19.07
A [%peso]	45.34	41.89	29.71	40.26	49.82
R [%peso]	30.62	17.18	35.71	29.08	25.68
A [%peso]	7.34	27.23	29.2	20.35	5.43

* SARA = Saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos

Tabla 5. Destilación simulada de los residuos.

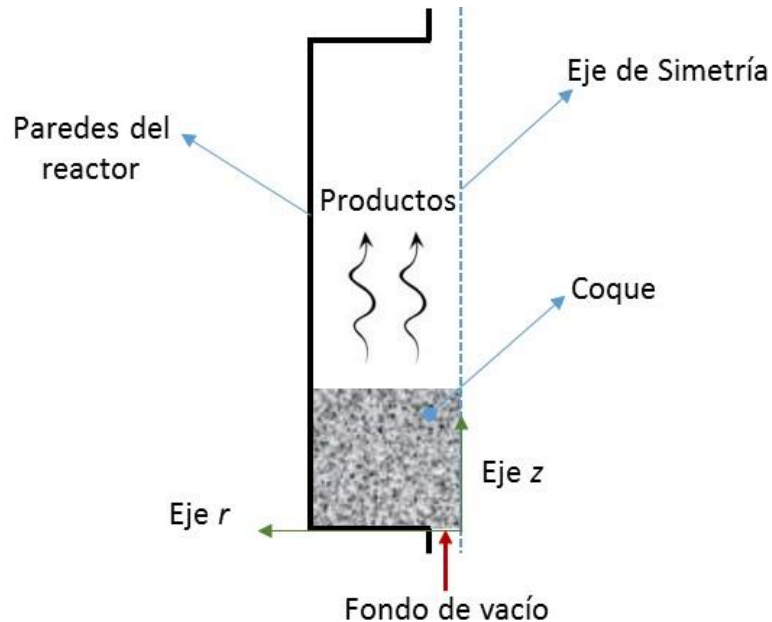
Res.	PIE [°C]	5% [°C]	10% [°C]	30% [°C]	50% [°C]	70% [°C]
1	446.1	515.0	533.7	587.5	650.4	719.7
2	469.0	507.5	526.8	590.3	670.5	-
3	435.4	506.4	529.3	624.0	717.2	-
4	436.7	512.3	539.3	605.0	679.7	-
5	441.4	503.0	523.0	576.0	635.2	705.7

4.2 SIMULACIÓN DEL TAMBOR DE COQUE

La Figura 17 presenta una esquematización del reactor/tambor de coque, el residuo entra por la parte inferior del reactor y por efecto de la temperatura reacciona para

formar coque (que se acumula dentro del reactor) y productos o destilables que salen por la parte superior. El calor es transferido al medio a través de las paredes que se encuentran a una temperatura constante de 510°C. El tambor es axisimétrico, es decir, no hay dependencia de los perfiles de temperatura, velocidad y concentración con la coordenada acimutal. De esta manera con un modelo bidimensional (r, z) es posible simular la geometría completa del tambor de coque empleando coordenadas cilíndricas.

Figura 17. Esquematzación del tambor de coque.



El modelamiento matemático propuesto para la simulación del tambor de coque tiene en cuenta las siguientes simplificaciones:

- El modelo es axisimétrico en 2D.
- Existen dos fases fluidas (residuo y destilables) y una fase sólida (coque) que se modela como un sólido poroso que se acumula.
- La reacción química se modela mediante la descomposición del residuo en coque y destilables.
- Debido a la baja velocidad de los fluidos se puede admitir que el flujo es laminar, esta afirmación fue confirmada con los resultados de las simulaciones.
- El coque permanece fijo en el lugar donde se forma.
- El coque formado es tipo *shot* por lo que puede ser considerado como un lecho empacado, la pérdida de momento a través de la cama de coque se evalúa de esta forma.
- La porosidad del coque es totalmente efectiva, es decir, todos los poros se encuentran interconectados.

4.2.1 Ecuaciones que describen el modelo. Las ecuaciones que describen el proceso de coquización retardada en un reactor piloto con las simplificaciones ya presentadas se presentan a continuación.

• **Ecuaciones de continuidad.** Las ecuaciones de continuidad calculan la fracción volumétrica de cada fase, además se emplean para desarrollar la ecuación de corrección de presión. La ecuación de continuidad para la fase residuo es la siguiente:

$$\frac{\partial(\gamma\alpha_R\rho_R)}{\partial t} + \frac{1}{r}\frac{\partial(r\gamma\alpha_R\rho_R v_{r,R})}{\partial r} + \frac{\partial(\gamma\alpha_R\rho_R v_{z,R})}{\partial z} = -\gamma\alpha_R\rho_R\Gamma_R \quad \text{Ec. 46}$$

La ecuación de continuidad para la fase destilables es la siguiente:

$$\frac{\partial(\gamma\alpha_D\rho_D)}{\partial t} + \frac{1}{r}\frac{\partial(r\gamma\alpha_D\rho_D v_{r,D})}{\partial r} + \frac{\partial(\gamma\alpha_D\rho_D v_{z,D})}{\partial z} = \gamma\alpha_R\rho_R\Gamma_D \quad \text{Ec. 47}$$

La ecuación de continuidad para la fase coque es:

$$\frac{\partial(\alpha_C\rho_C)}{\partial t} = \gamma\alpha_R\rho_R\Gamma_C \quad \text{Ec. 48}$$

Donde:

- α Fracción volumétrica
- ρ Densidad (kg/m³)
- γ Porosidad del coque
- Γ Velocidad de reacción (1/s)

• **Ecuaciones de momento.** Para el modelamiento de la pérdida de momento a través del medio poroso se asume el medio poroso como isotrópico (homogéneo). La ecuación de momento en la dirección r para la fase residuo es:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\gamma\alpha_R\rho_R v_{r,R})}{\partial t} + \frac{1}{r}\frac{\partial(r\gamma\alpha_R\rho_R v_{r,R} v_{r,R})}{\partial r} + \frac{\partial(\gamma\alpha_R\rho_R v_{z,R} v_{r,R})}{\partial z} \\ & = -\gamma\alpha_R \frac{\partial P}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\gamma\alpha_R\mu_R \frac{\partial v_{r,R}}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\gamma\alpha_R\mu_R \frac{\partial v_{r,R}}{\partial z}\right) \\ & + \gamma K_{DR}(v_{r,D} - v_{r,R}) - \alpha_R v_{r,R} \left(\frac{\gamma^2\mu_R}{\varepsilon} + \frac{\gamma^3 C_{2\rho_R} |\vec{v}_R|}{2}\right) \end{aligned} \quad \text{Ec. 49}$$

La ecuación de momento en la dirección r para la fase destilables es:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial(\gamma\alpha_D\rho_D v_{r,D})}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\gamma\alpha_D\rho_D v_{r,D} v_{r,D})}{\partial r} + \frac{\partial(\gamma\alpha_D\rho_D v_{z,D} v_{r,D})}{\partial z} \\
& = -\gamma\alpha_D \frac{\partial P}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r\gamma\alpha_D \mu_D \frac{\partial v_{r,D}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\gamma\alpha_D \mu_D \frac{\partial v_{r,D}}{\partial z} \right) \\
& + \gamma K_{RD} (v_{r,R} - v_{r,D}) - \alpha_D v_{r,D} \left(\frac{\gamma^2 \mu_D}{\varepsilon} + \frac{\gamma^3 C_2 \rho_D |\vec{v}_D|}{2} \right)
\end{aligned} \tag{Ec. 50}$$

La ecuación de momento en la dirección z para la fase residuo es:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial(\gamma\alpha_R\rho_R v_{z,R})}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\gamma\alpha_R\rho_R v_{r,R} v_{z,R})}{\partial r} + \frac{\partial(\gamma\alpha_R\rho_R v_{z,R} v_{z,R})}{\partial z} \\
& = -\gamma\alpha_R \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r\gamma\alpha_R \mu_R \frac{\partial v_{z,R}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\gamma\alpha_R \mu_R \frac{\partial v_{z,R}}{\partial z} \right) \\
& - \gamma\alpha_R \rho_R g + \gamma K_{DR} (v_{z,D} - v_{z,R}) - \alpha_R v_{z,R} \left(\frac{\gamma^2 \mu_R}{\varepsilon} + \frac{\gamma^3 C_2 \rho_R |\vec{v}_R|}{2} \right)
\end{aligned} \tag{Ec. 51}$$

La ecuación de momento en la dirección z para la fase destilables es:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial(\gamma\alpha_D\rho_D v_{z,D})}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\gamma\alpha_D\rho_D v_{r,D} v_{z,D})}{\partial r} + \frac{\partial(\gamma\alpha_D\rho_D v_{z,D} v_{z,D})}{\partial z} \\
& = -\gamma\alpha_D \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r\gamma\alpha_D \mu_D \frac{\partial v_{z,D}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\gamma\alpha_D \mu_D \frac{\partial v_{z,D}}{\partial z} \right) \\
& - \gamma\alpha_D \rho_D g + \gamma K_{RD} (v_{z,R} - v_{z,D}) - \alpha_D v_{z,D} \left(\frac{\gamma^2 \mu_D}{\varepsilon} + \frac{\gamma^3 C_2 \rho_D |\vec{v}_D|}{2} \right)
\end{aligned} \tag{Ec. 52}$$

Donde:

- μ Viscosidad (kg/m-s)
- g Aceleración gravitacional (9,81 m/s²)
- K_{DR} Coeficiente de intercambio de momento entre la fase destilables y la fase residuo
- ε Permeabilidad del sólido poroso (m²)
- C_2 Factor de resistencia a la inercia (1/m)

El último término en las ecuaciones de momento corresponde a la pérdida generada por el medio poroso.

• **Balances de energía.** En la ecuación del balance de energía se despreciaron los efectos de la presión y la disipación viscosa. Este trabajo requirió un cálculo riguroso para la temperatura del coque ya que además de la formación y acumulación, también se simuló el enfriamiento. Por esta razón, se plantearon

balances de energía para cada fase, es decir, como si no estuvieran en equilibrio térmico. El balance de energía para la fase residuo es:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\gamma\alpha_R\rho_R C_{P,R}T_R)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\gamma\alpha_R\rho_R v_{r,R} C_{P,R}T_R)}{\partial r} + \frac{\partial(\gamma\alpha_R\rho_R v_{z,R} C_{P,R}T_R)}{\partial z} \\ = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r\gamma\alpha_R\kappa_R \frac{\partial T_R}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\gamma\alpha_R\kappa_R \frac{\partial T_R}{\partial z} \right) + \gamma\alpha_R\rho_R\Gamma_R\Delta\dot{H}_R \\ + \gamma H_{DR}(T_D - T_R) + \alpha_R H_{CR}(T_C - T_R) \end{aligned} \quad \text{Ec. 53}$$

El balance de energía para la fase destilables es:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\gamma\alpha_D\rho_D C_{P,D}T_D)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\gamma\alpha_D\rho_D v_{r,D} C_{P,D}T_D)}{\partial r} + \frac{\partial(\gamma\alpha_D\rho_D v_{z,D} C_{P,D}T_D)}{\partial z} \\ = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r\gamma\alpha_D\kappa_D \frac{\partial T_D}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\gamma\alpha_D\kappa_D \frac{\partial T_D}{\partial z} \right) + \gamma H_{RD}(T_R - T_D) \\ + \alpha_D H_{CD}(T_C - T_D) \end{aligned} \quad \text{Ec. 54}$$

El balance de energía para la fase coque es:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\alpha_C\rho_C C_{P,C}T_C)}{\partial t} \\ = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r\alpha_C\kappa_C \frac{\partial T_C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_C\kappa_C \frac{\partial T_C}{\partial z} \right) + \alpha_R H_{CR}(T_R - T_C) \\ + \alpha_D H_{CD}(T_D - T_C) \end{aligned} \quad \text{Ec. 55}$$

Donde:

C_P	Capacidad calorífica (J/kg-K)
κ	Conductividad térmica (W/m-K)
$\Delta\dot{H}_R$	Calor de reacción para la descomposición del residuo (J/kg)
H_{RD}	Coefficiente de intercambio de calor entre las fases residuo y destilables (W/m ² K)
H_{CD}	Coefficiente de intercambio de calor entre las fases coque y destilables (W/m ² K)
H_{CR}	Coefficiente de intercambio de calor entre las fases coque y residuo (W/m ² K)

• **Coefficiente de intercambio de momento entre fases.** Al coeficiente de intercambio de momento también se le conoce como coeficiente de arrastre (*Drag*) y cuantifica el empuje generado sobre la fase dispersa (destilables) por el movimiento de la fase continua (residuo). Para el cálculo del coeficiente de intercambio de momento se empleó el modelo “*Symmetric*” recomendado en flujos

donde la fase secundaria o dispersa se convierte en primaria en alguna región del dominio (ANSYS FLUENT, 2015), situación que acontece dentro del reactor donde la fase secundaria se convierte en primaria en la parte superior de éste. El coeficiente de intercambio de momento mediante el modelo “Symmetric” se calcula a partir de las siguientes expresiones:

$$\rho_{RD} = \alpha_R \rho_R + \alpha_D \rho_D \quad \text{Ec. 56}$$

$$\mu_{RD} = \alpha_R \mu_R + \alpha_D \mu_D \quad \text{Ec. 57}$$

$$Re = \frac{\rho_{RD} d_D |\vec{v}_R - \vec{v}_D|}{\mu_{RD}} \quad \text{Ec. 58}$$

$$f = \frac{C_D Re}{24} \quad \text{Ec. 59}$$

$$C_D = \begin{cases} \frac{24(1 + 0.15 Re^{0.687})}{Re} & \Rightarrow Re \leq 1000 \\ 0.44 & \Rightarrow Re > 1000 \end{cases} \quad \text{Ec. 60}$$

$$Ai = \frac{6\alpha_D(1 - \alpha_D)}{d_D} \quad \text{Ec. 61}$$

$$\tau_{RD} = \frac{\rho_{RD} d_D^2}{18\mu_{RD}} \quad \text{Ec. 62}$$

$$K_{RD} = \frac{\rho_{RD} f d_D Ai}{6\tau_{RD}} \quad \text{Ec. 63}$$

Donde:

- d_D Diámetro de las partículas de la fase dispersa (m)
- Ai Concentración de área interfacial (1/m)
- Re Número de Reynolds relativo al arrastre entre dos fases.

Cabe recordar que el coeficiente de intercambio de momento entre dos fases es independiente de la fase que se esté evaluando, es decir:

$$K_{RD} = K_{DR} \quad \text{Ec. 64}$$

• **Parámetros del medio poroso.** Se considera la porosidad del coque como totalmente efectiva, es decir, es equivalente al espacio que deja la fracción volumétrica de coque así:

$$\gamma = 1 - \alpha_C \quad \text{Ec. 65}$$

Los parámetros permeabilidad (ε) y factor de resistencia a la inercia (C_2) se calculan mediante la correlación de Ergun (1952) considerando el medio poroso como un lecho empacado. Para el caso del coque tipo *shot*, producido en la mayoría de los casos, es una buena aproximación ya que se forma a partir de la aglomeración de pequeñas esferas. Los parámetros permeabilidad y factor de resistencia a la inercia se calculan a partir de:

$$\varepsilon = \frac{d_c^2 \gamma^3}{150(1 - \gamma)^2} \quad \text{Ec. 66}$$

$$C_2 = \frac{3.5(1 - \gamma)}{d_c \gamma^3} \quad \text{Ec. 67}$$

Donde d_c corresponde al diámetro de las partículas de coque (m).

- **Coeficiente de transferencia de calor fluido – fluido.** Para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor entre la fase residuo y la fase productos se empleó la correlación de Tomiyama (1998) válida para flujos con bajo número de Reynolds. Para el cálculo se emplea el mismo número Reynolds encontrado mediante la Ec. 58.

$$P_r = \frac{C_{P,D} \mu_D}{\kappa_D} \quad \text{Ec. 68}$$

$$Nu = 2.0 + 0.15 P_r^{0.5} Re^{0.8} \quad \text{Ec. 69}$$

$$H_{DR} = H_{RD} = \frac{\kappa_D Ai Nu}{d_D} \quad \text{Ec. 70}$$

Donde Nu y P_r corresponden a los números de Nusselt y Prandtl respectivamente.

- **Coeficiente de transferencia de calor sólido – fluido.** Para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor de entre las fases fluidas (residuo y destilables) y el sólido se empleó la correlación de Wakao and Kaguei (1982) recomendada para lechos empacados a bajos números Reynolds.

$$Ai_c = \frac{6(1 - \gamma)}{d_c} \quad \text{Ec. 71}$$

$$Re_i = \frac{\alpha_i \rho_i d_c \gamma |\vec{v}_i|}{6\mu_i (1 - \gamma)} \quad \text{Ec. 72}$$

$$Pr_i = \frac{\alpha_i C_{P,i} \mu_i}{\kappa_i} \quad \text{Ec. 73}$$

$$Nu_i = 2.0 + 1.1Pr_i^{1/3} Re_i^{0.6} \quad \text{Ec. 74}$$

$$H_{C,i} = \frac{\kappa_i A_i C Nu_i}{d_C} \quad \text{Ec. 75}$$

Donde i representa R ó D según el caso.

4.2.2 Grados de libertad. Se realizó el análisis de grados de libertad para garantizar que el sistema esté completamente especificado. La Tabla 6 muestra que el número de variables del sistema es igual al número de ecuaciones lo que significa que el número de grados de libertad es igual a cero y el sistema se encuentra completamente especificado.

Tabla 6. Análisis de grados de libertad.

Variables	Ecuaciones
Fracciones volumétricas ($\alpha_C, \alpha_D, \alpha_R$)	Ec. 46, Ec. 47 y Ec. 48
Velocidades ($v_{r,R}, v_{z,R}, v_{r,D}, v_{z,D}$)	Ec. 49, Ec. 50, Ec. 51 y Ec. 52
Temperaturas (T_D, T_C, T_R)	Ec. 53, Ec. 54 y Ec. 55
Coeficientes ($K_{RD}, H_{DR}, H_{C,i}$)	Ec. 63, Ec. 70 y Ec. 75
Presión (P)	Ec. 265
Propiedades físicas ($\rho_i, \mu_i, Cp_i, \kappa_i$)	Anexos, Tabla 10
Calor y velocidad de reacción ($\Gamma_i, \Delta H_R$)	Ec. 96, Ec. 99, Ec. 100 y Tabla 11
Parámetros medio poroso (γ, ε, C_2)	Ec. 65, Ec. 66 y Ec. 67
Total variables = 33	Total ecuaciones = 33

4.2.3 Condiciones de frontera. El modelo tiene 4 condiciones de frontera ubicadas en la pared del reactor, en la entrada y salida del flujo y en el eje simetría. El tratamiento matemático dado a estas condiciones de frontera se presenta a continuación.

- **Pared del reactor.** El valor de la temperatura se fija en la pared del reactor (Condición de frontera tipo Dirichlet):

$$T_{pared} = 510^\circ C \quad \text{Ec. 76}$$

El valor de las velocidades es cero en la pared (Condición de no-deslizamiento):

$$v_{r,pared} = v_{z,pared} = 0 \quad \text{Ec. 77}$$

La presión y la fracción volumétrica se definen con un gradiente en la dirección normal a la pared igual a cero (Condición de frontera tipo Neumann)

$$\frac{\partial P_{Pared}}{\partial n} = \frac{\partial \alpha_{i,Pared}}{\partial n} = 0 \quad \text{Ec. 78}$$

• **Entrada del flujo.** En la entrada se fija la velocidad del flujo, la fracción volumétrica y la temperatura.

$$v_{r,Entrada} = 0; v_{z,Entrada} = v_{Entrada} \quad \text{Ec. 79}$$

$$\alpha_R = 1; \alpha_C = 0; \alpha_D = 0 \quad \text{Ec. 80}$$

$$T = T_{entrada} \quad \text{Ec. 81}$$

La presión se define con un gradiente en la dirección normal a la entrada de flujo igual a cero

$$\frac{\partial P_{Entrada}}{\partial n} = 0 \quad \text{Ec. 82}$$

• **Salida del flujo.** En la salida se definen, con un gradiente en la dirección normal a la salida del flujo igual a cero, la componente en z de la velocidad, las temperaturas y las fracciones volumétricas.

$$\frac{\partial T_{Salida}}{\partial n} = \frac{\partial v_{z,Salida}}{\partial n} = \frac{\partial \alpha_{i,Salida}}{\partial n} = 0 \quad \text{Ec. 83}$$

La velocidad en la dirección r y la presión se fijan en cero.

$$v_{r,Salida} = P_{Salida} = 0 \quad \text{Ec. 84}$$

• **Simetría.** En la simetría se definen, con un gradiente en la dirección normal a la simetría igual a cero, las temperaturas, las fracciones volumétricas, la presión y la componente en z de la velocidad.

$$\frac{\partial T_{Simetria(r=0)}}{\partial n} = \frac{\partial P}{\partial n} = \frac{\partial \alpha_{i,Simetria(r=0)}}{\partial n} = \frac{\partial v_{z,Simetria(r=0)}}{\partial n} = 0 \quad \text{Ec. 85}$$

La velocidad en la dirección r se fija en cero:

$$v_{r,Simetria(r=0)} = 0 \quad \text{Ec. 86}$$

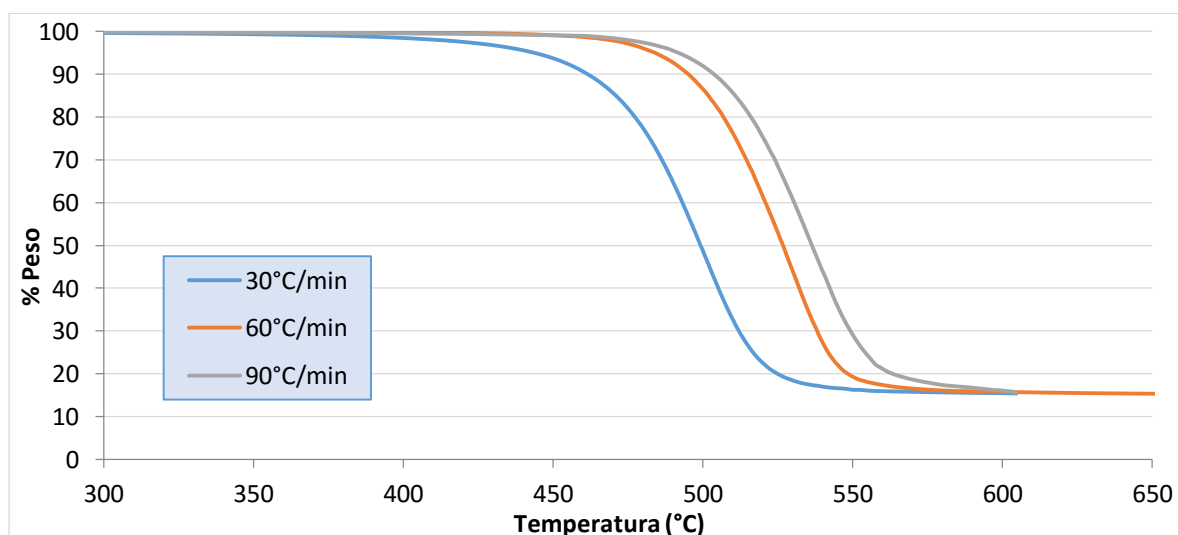
5. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

Este capítulo inicia con los resultados de los experimentos en TGA y el desarrollo del modelo cinético de descomposición (pirólisis) del residuo en destilables y coque. Continúa con la discretización de los balances de masa, momento y energía presentados en el capítulo anterior y el procedimiento propuesto para su acoplamiento y solución. Este procedimiento numérico fue validado a partir de la solución de diferentes modelos que han sido publicados y verificados en la literatura. Posteriormente se muestran los resultados de la simulación de la planta piloto de coquización retardada y se comparan con los resultados experimentales proporcionados por el ICP.

5.1 RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS EN TGA Y DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO

5.1.1 Resultados experimentales en TGA. Los termogramas del residuo 1 a tres rampas de calentamiento se presentan en la Figura 18, resultados similares fueron obtenidos para los restantes cuatro residuos estudiados y se presentan en la sección de anexos de este trabajo. Lo que se observa en la Figura 18 es el cambio de peso de la muestra como resultado del aumento de la temperatura lo que genera la descomposición del residuo.

Figura 18. Curvas termogravimétricas obtenidas con el residuo 1.



Para el desarrollo del modelo cinético es necesario conocer la cantidad de coque y destilables que se forman a cualquier valor de temperatura, sin embargo el peso registrado por la balanza termogravimétrica corresponde al peso del residuo sin

descomponer más el del coque formado. En el termograma, el porcentaje de peso inicial corresponde al peso del residuo y el porcentaje de peso final corresponde al peso del coque. La Ec. 39 indica cómo calcular la conversión del residuo en destilables y coque, si esta conversión se multiplica por la cantidad final de coque, es posible calcular la cantidad de coque en función de la conversión:

$$m_{Coque} = x * m_F \quad \text{Ec. 87}$$

La cantidad de masa en el porta-muestras corresponde a residuo más coque por lo que solo basta con restarle la masa de coque para conocer la cantidad de residuo:

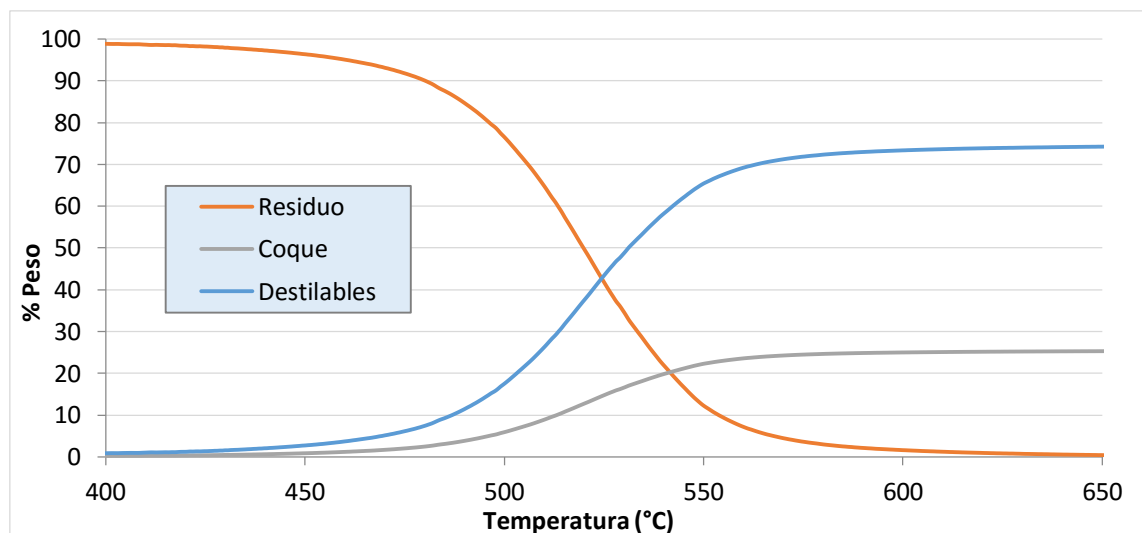
$$m_{Residuo} = m_t - m_{Coque} \quad \text{Ec. 88}$$

La cantidad de destilables se calcula por la diferencia entre la cantidad inicial y la cantidad de masa en el porta-muestras:

$$m_{Destilables} = m_0 - m_t \quad \text{Ec. 89}$$

Con las Ecs. 87 a 89 se puede graficar la conversión de cada componente en función de la temperatura como en la Figura 19:

Figura 19. Descomposición del residuo 2 y formación de coque y destilables con una rampa de calentamiento de 90°C/min.



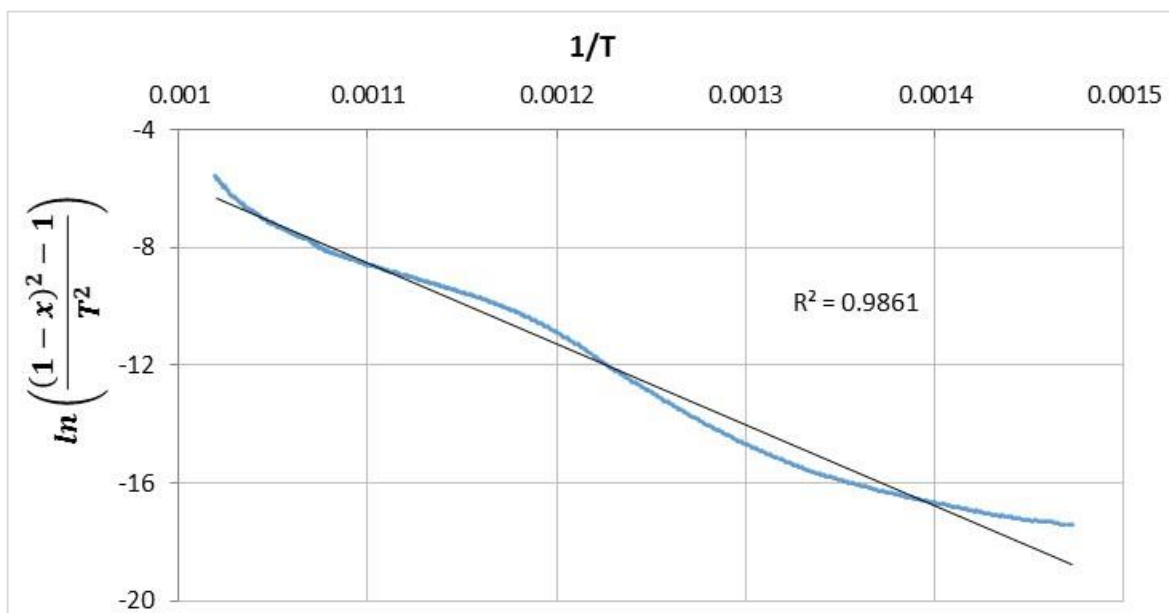
5.1.2 Análisis cinético por regresión lineal. Como ya se explicó anteriormente, las constantes cinéticas se pueden determinar mediante regresión (ver Ec. 45) escogiendo el mecanismo de reacción que ofrezca el mejor coeficiente de regresión lineal (más cerca al valor de 1.0). Yue & Watkinson (1997) y Park & Kim (2006)

encontraron el mejor coeficiente de regresión lineal con un mecanismo reaccionante de primer orden y en dos pasos. Los datos experimentales presentados por estos autores se ajustan claramente a dos líneas rectas de ahí la división en dos pasos. En contraste, los datos experimentales obtenidos en este trabajo se ajustan a una sola línea recta como se puede observar en la Figura 20.

El mecanismo reaccionante que mejor ajustó los datos experimentales en todos los casos fue de segundo orden. La regresión lineal para el residuo 2 con una rampa de calentamiento de 90°C/min se presenta en la Figura 20. La Tabla 7 presenta las constantes cinéticas obtenidas mediante regresión lineal, el porcentaje de desviación se calculó con la Ec. 90:

$$\%Desviación = \frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{x_{calc,i} - x_{exp,i}}{x_{exp,i}} \right| * 100}{n} \quad \text{Ec. 90}$$

Figura 20. Regresión lineal para determinar constantes cinéticas, mecanismo reaccionante de orden 2, residuo 2 con una rampa de calentamiento de 90°C/min.



5.1.3 Análisis cinético mediante mínimos cuadrados. Los porcentajes de desviación presentados en la Tabla 7 muestran una baja concordancia entre los datos experimentales y los del modelo cinético, ya que el porcentaje de desviación es superior al 5%. Esto indica que la pirólisis del residuo no se puede modelar mediante un mecanismo reaccionante de segundo orden. En vista de estos resultados se desarrolló una optimización mediante mínimos cuadrados para mecanismos reaccionantes de primer orden, orden 1.5 y segundo orden. Las constantes cinéticas encontradas mediante regresión lineal sirvieron como puntos

de partida ya que en la optimización se encuentran muchos óptimos locales. Una completa descripción del método de mínimos cuadrados se encuentra en Marquardt (1963). Este método minimiza una función objetivo denominada RSS (*Residual Sum of Squares*) que se calcula con la Ec. 91.

$$RSS = \sum (x_{calc} - x_{exp})^2 \quad \text{Ec. 91}$$

La conversión calculada (x_{calc}) se obtiene con las expresiones presentadas en la Tabla 8. En la Figura 21 se comparan los tres mecanismos con los datos experimentales.

Tabla 7. Constantes cinéticas obtenidas mediante regresión lineal.

Residuo	Rampa de calentamiento	Energía activación [kJ/mol]	Factor frecuencia [1/s]	Coefficiente regresión	% Desviación
1	30°C/min	259.6702	2.1429E+16	0.9709	27.71
	60°C/min	256.1672	5.6105E+15	0.9826	39.58
	90°C/min	239.5771	3.1942E+14	0.9711	34.56
2	30°C/min	193.8939	6.9006E+11	0.9801	17.92
	60°C/min	243.4528	1.1834E+15	0.9800	27.55
	90°C/min	228.7812	1.1701E+14	0.9861	23.60
3	30°C/min	197.2690	1.1874E+12	0.9782	16.07
	60°C/min	233.6893	2.2852E+14	0.9800	25.34
	90°C/min	244.4897	6.8459E+14	0.9744	37.50
4	30°C/min	220.6127	3.7389E+13	0.9798	20.49
	60°C/min	276.8721	1.7858E+17	0.9917	12.30
	90°C/min	250.5594	2.7546E+15	0.9799	29.16
5	30°C/min	212.4328	4.7281E+12	0.9763	26.22
	60°C/min	187.3852	3.25634E+11	0.9703	15.52
	90°C/min	219.2695	2.59071E+13	0.9739	22.03

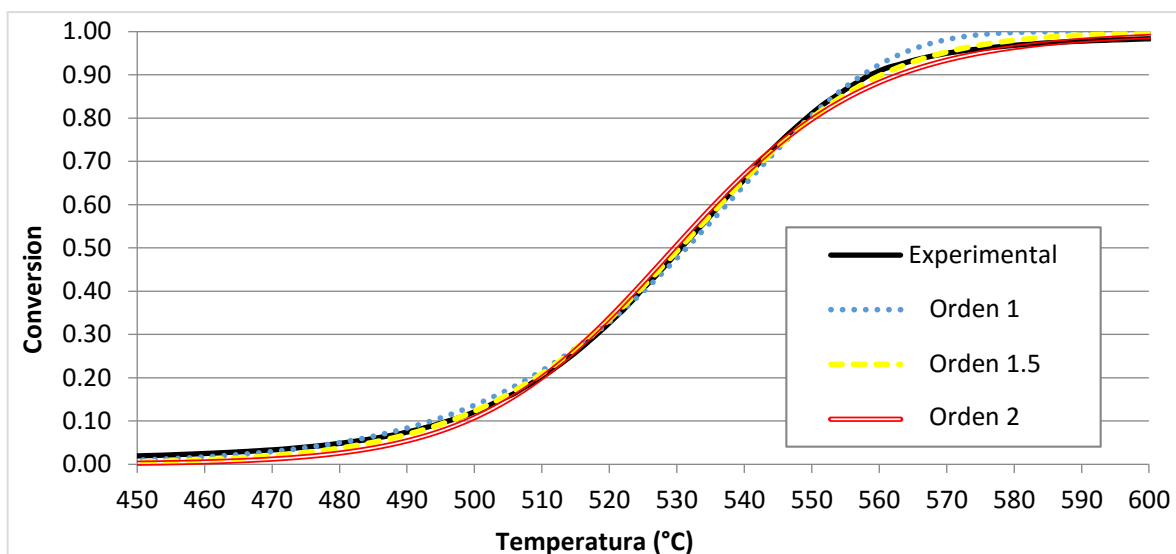
Se puede notar de la Figura 21 que a temperaturas bajas la pirólisis del residuo se ajusta mejor a una reacción de primer orden, a temperaturas intermedias a una reacción de orden 1.5 y a temperaturas altas a una reacción de segundo orden, es decir que el orden de la reacción aumenta en función de la temperatura. Este comportamiento ha sido también reportado por Wang *et al.* (2013) quien explica que a bajas temperaturas las reacciones de craqueamiento térmico (primer orden) dominan el modelo cinético, a medida que la temperatura aumenta, reacciones de condensación (segundo orden) comienzan a presentarse y a temperaturas altas ya dominan el modelo cinético. Con base en esta conclusión se propuso un modelo

cinético en el cual el orden del mecanismo reaccionante se incrementa gradualmente de primer a segundo orden, el resultado de se presenta en la Figura 22. Una revisión detallada de este modelo cinético se encuentra en Diaz *et al.* (2015).

Tabla 8. Calculo de la conversión según el mecanismo reaccionante.

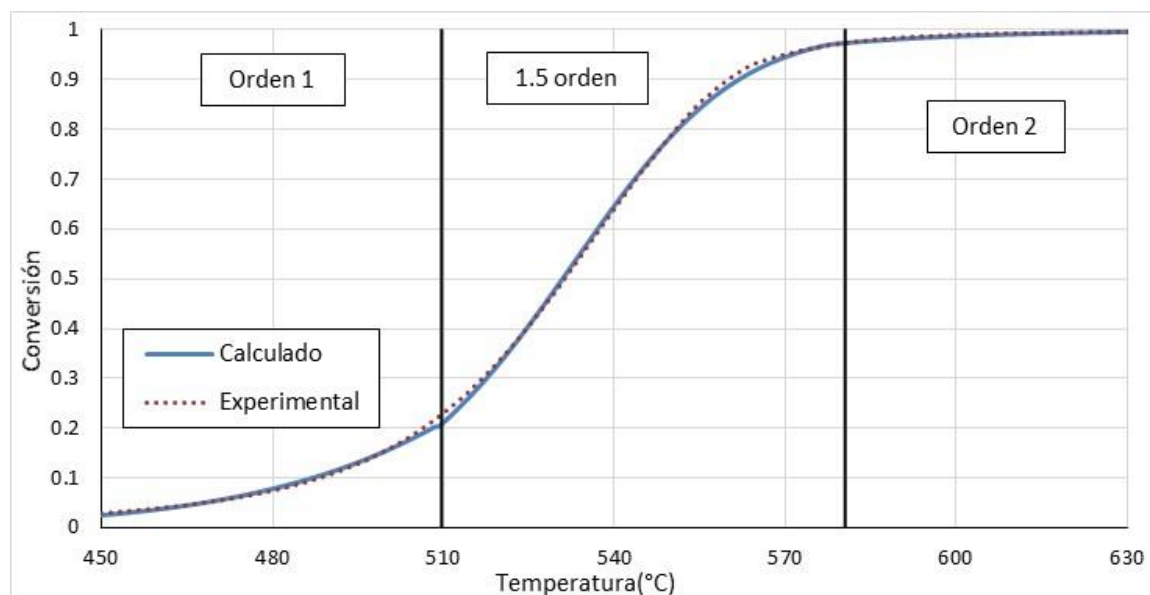
Mecanismo reaccionante	Conversión	
Orden 1	$x = 1 - \exp\left(\frac{-KRT^2}{bE\exp(E/RT)}\right)$	Ec. 92
Orden 1.5	$x = 1 - \left(\frac{KRT^2}{2bE\exp(E/RT)} + 1\right)^{-2}$	Ec. 93
Orden 2	$x = 1 - \left(\frac{KRT^2}{bE\exp(E/RT)} + 1\right)^{-1}$	Ec. 94

Figura 21. Comparación de mecanismos de reacción con constantes cinéticas obtenidas por mínimos cuadrados, residuo 3, rampa de calentamiento de 90°C/min.



La Tabla 9 presenta las constantes cinéticas obtenidas para el modelo cinético de cambio de mecanismo. Tanto en la Figura 22 como en la Tabla 9, la temperatura a la cual cambia el orden de reacción fue obtenida en función de la reducción del porcentaje de desviación. Con este modelo los valores de porcentaje de desviación se reducen notablemente a un valor máximo de 2.3% que resulta bajo si se tiene en cuenta que el error inherente a la balanza termogravimétrica es de 1%.

Figura 22. Comparación del modelo cinético de cambio de mecanismo con los datos experimentales, residuo 4, rampa de calentamiento de 90°C/min.



5.1.4 Relación de las constantes cinéticas con la densidad. Se realizó una comparación de las energías de activación presentadas en la Tabla 9 con la gravedad API de los residuos y se presenta en la Figura 23. Lo que se observa es una tendencia lineal de reducción de la energía de activación con la densidad, lo cual está acorde con lo presentado en la literatura sobre el craqueamiento térmico de residuo. (Martinez *et al.* (1997); Wang & Anthony (2003)).

Figura 23. Relación de la energía de activación con la densidad API de los residuos, rampa de calentamiento de 90°C/min.

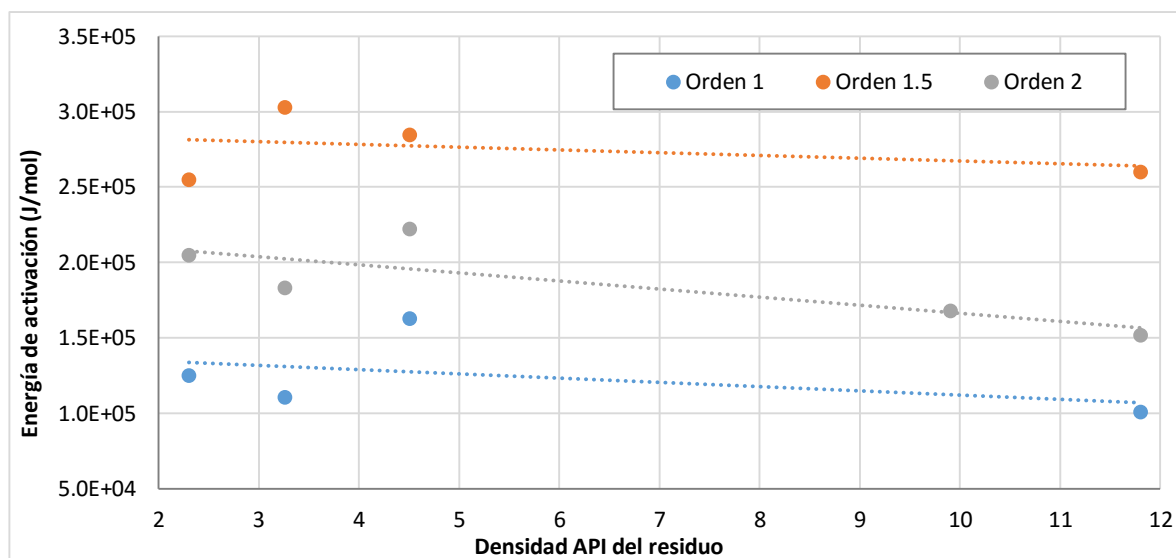


Tabla 9. Constantes cinéticas obtenidas con el modelo de aumento del orden de la reacción.

Residuo	Rampa calenta. (°C/min)	Orden 1		Temp. cambio (°C)	Orden 1.5		Temp. cambio (°C)	Orden 2		% Desv.
		E (J/mol)	K (1/s)		E (J/mol)	K (1/s)		E (J/mol)	K (1/s)	
1	30	1.5558E+05	2.5980E+08	474.6	3.0322E+05	1.0871E+19	544.6	3.4064E+05	8.2939E+21	2.3
	60	2.8009E+05	7.9259E+16	479.3	3.7242E+05	1.7390E+23	558	1.6516E+05	2.7255E+10	1.5
	90	2.6577E+05	7.5386E+15	500	3.6297E+05	3.4453E+22	564.8	1.6763E+05	3.1806E+10	1.1
2	30	9.6353E+04	1.7082E+04	462.3	2.1780E+05	1.7089E+13	540.4	1.3518E+05	1.6196E+08	2.2
	60	1.2904E+05	2.7594E+06	474.3	2.7498E+05	8.8765E+16	553.3	1.9809E+05	2.4417E+12	1.5
	90	1.2495E+05	1.7831E+06	478.9	2.5498E+05	3.7711E+15	560.8	2.0477E+05	5.1982E+12	1.1
3	30	1.2790E+05	3.9614E+06	454	2.3536E+05	3.7365E+14	529	1.1675E+05	1.0186E+07	1.8
	60	1.2141E+05	6.6966E+05	471.3	2.7546E+05	9.3183E+16	556	1.5381E+05	3.2569E+09	1.5
	90	1.1045E+05	7.8408E+04	487.8	3.0287E+05	3.3909E+18	570.1	1.8316E+05	2.1660E+11	2.2
4	30	1.1683E+05	4.0659E+05	463	2.4622E+05	1.2652E+15	545.1	1.3777E+05	2.7300E+08	2.0
	60	2.3604E+05	1.5885E+14	487.8	2.8952E+05	8.5970E+17	553.8	2.0607E+05	8.6714E+12	0.5
	90	1.6265E+05	8.0595E+08	504.7	2.8459E+05	2.0259E+17	583.7	2.2201E+05	7.7970E+13	1.5
5	30	1.3281E+05	2.8976E+06	477.7	2.5971E+05	3.7603E+15	567.4	1.3395E+05	1.1049E+08	1.2
	60	1.2038E+05	1.5931E+06	461.1	2.4448E+05	2.1422E+15	546.7	1.0222E+05	2.8919E+06	1.3
	90	1.0071E+05	2.8102E+04	486	2.5984E+05	6.2249E+15	581.1	1.5187E+05	3.2148E+09	1.8

5.1.5 Velocidad de reacción. La velocidad de reacción corresponde al cambio en la concentración de un reactivo en función del tiempo por unidad de volumen, para el caso del residuo se calcula con una modificación de la Ec. 40, así:

$$\frac{d\alpha_R}{dt} = \Gamma_R = K \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha_R) \quad \text{Ec. 95}$$

α_R corresponde a la fracción volumétrica de residuo. Ya se conocen las constantes cinéticas K y E al igual que $f(\alpha_R)$ los cuales, según el modelo cinético propuesto, se calculan en función de la temperatura:

- Para $T < T_{\text{Cambio1}}$

$$\Gamma_R = K_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \alpha_R \quad \text{Ec. 96}$$

- Para $T > T_{\text{Cambio1}}$ y $T < T_{\text{Cambio2}}$

$$\Gamma_R = K_{1.5} \exp\left(\frac{-E_{1.5}}{RT}\right) \alpha_R^{1.5} \quad \text{Ec. 97}$$

- Para $T > T_{\text{Cambio2}}$

$$\Gamma_R = K_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \alpha_R^2 \quad \text{Ec. 98}$$

T_{Cambio} se refiere a la temperatura a la cual cambia el orden de la reacción como se presenta en la Tabla 9. Los subíndices 1, 1.5 y 2 en las constantes cinéticas se refieren al orden de la reacción también presentado en la Tabla 9.

Según Diaz (2008) la velocidad de formación de coque se puede estimar como la velocidad de descomposición del residuo multiplicada por la cantidad de coque formado:

$$\Gamma_C = \frac{m_F}{m_0} \Gamma_R \quad \text{Ec. 99}$$

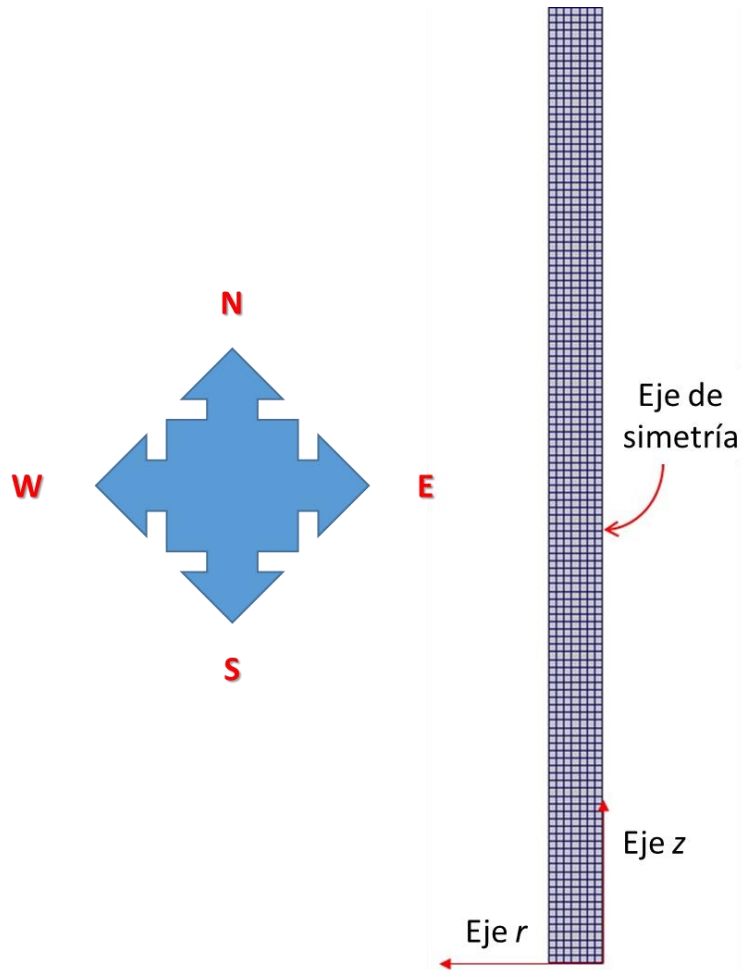
La velocidad de formación de destilables se calcula por diferencia:

$$\Gamma_D = \Gamma_R - \Gamma_C \quad \text{Ec. 100}$$

5.2 DISCRETIZACIÓN, ACOPLAMIENTO Y SOLUCIÓN DE LAS ECUACIONES DE TRANSPORTE

5.2.1 Discretización de las ecuaciones de transporte. Para la discretización de las ecuaciones de transporte se empleó el método de los volúmenes finitos utilizando notación cartesiana para mejor comprensión. El mallado del tambor de coque se presenta en la Figura 24, sobre este mallado se discretizaron las ecuaciones de transporte. Como se mencionó anteriormente, el modelo es axisimétrico, de modo que para poder aprovechar la simetría se emplearon coordenadas cilíndricas. El superíndice (^o) en todos los parámetros hace referencia al valor de esa variable en el paso de tiempo inmediatamente anterior. Parámetros con el subíndice P indican que la propiedad está localizada en el centro del volumen de control; parámetros con los subíndices N, E, W, S corresponden a los volúmenes vecinos al volumen P . Parámetros con los subíndices n, e, w, s corresponden a la propiedad localizada sobre las caras del volumen P .

Figura 24. Mallado del tambor de coque.



• **Discretización de las ecuaciones de continuidad.** Las ecuaciones de continuidad se dividen por una densidad de referencia (ρ_{ref}) para evitar que haya una preferencia en el flujo hacia el fluido más pesado. La ecuación de continuidad para la fase residuo es:

$$a_P \alpha_{R,P} = a_E \alpha_{R,E} + a_W \alpha_{R,W} + a_N \alpha_{R,N} + a_S \alpha_{R,S} + a^o \alpha_{R,P}^o \quad \text{Ec. 101}$$

Donde:

$$a_P = a_E + a_W + a_N + a_S + \Delta F + a^c + \frac{\gamma_P \rho_{R,P} \Gamma_{R,P} r_P \Delta r \Delta z}{\rho_{ref,R}} \quad \text{Ec. 102}$$

$$a_E = \max(-F_e, 0) \quad \text{Ec. 103}$$

$$a_W = \max(F_w, 0) \quad \text{Ec. 104}$$

$$a_N = \max(-F_n, 0) \quad \text{Ec. 105}$$

$$a_S = \max(F_s, 0) \quad \text{Ec. 106}$$

$$\Delta F = F_e - F_w + F_n - F_s \quad \text{Ec. 107}$$

$$a^o = \frac{\gamma_P^o \rho_{R,P}^o r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t \rho_{ref,R}} \quad \text{Ec. 108}$$

$$a^c = \frac{\gamma_P \rho_{R,P} r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t \rho_{ref,R}} \quad \text{Ec. 109}$$

$$F_e = \frac{\gamma_e \rho_{R,e} v_{r,R,e} r_e \Delta z}{\rho_{ref,R}} \quad \text{Ec. 110}$$

$$F_w = \frac{\gamma_w \rho_{R,w} v_{r,R,w} r_w \Delta z}{\rho_{ref,R}} \quad \text{Ec. 111}$$

$$F_n = \frac{\gamma_n \rho_{R,n} v_{z,R,n} r_p \Delta r}{\rho_{ref,R}} \quad \text{Ec. 112}$$

$$F_s = \frac{\gamma_s \rho_{R,s} v_{z,R,s} r_p \Delta r}{\rho_{ref,R}} \quad \text{Ec. 113}$$

Ecuación de continuidad para la fase destilables:

$$a_P \alpha_{D,P} = a_E \alpha_{D,E} + a_W \alpha_{D,W} + a_N \alpha_{D,N} + a_S \alpha_{D,S} + a^o \alpha_{D,P}^o + \frac{\gamma_P \alpha_{R,P} \rho_{R,P} \Gamma_{D,P} r_P \Delta r \Delta z}{\rho_{ref,D}} \quad \text{Ec. 114}$$

Donde:

$$a_P = a_E + a_W + a_N + a_S + \Delta F + a^c \quad \text{Ec. 115}$$

$$a_E = \max(-F_e, 0) \quad \text{Ec. 116}$$

$$a_W = \max(F_w, 0) \quad \text{Ec. 117}$$

$$a_N = \max(-F_n, 0) \quad \text{Ec. 118}$$

$$a_S = \max(F_s, 0) \quad \text{Ec. 119}$$

$$\Delta F = F_e - F_w + F_n - F_s \quad \text{Ec. 120}$$

$$a^o = \frac{\gamma_P^o \rho_{D,P}^o r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t \rho_{ref,D}} \quad \text{Ec. 121}$$

$$a^c = \frac{\gamma_P \rho_{D,P} r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t \rho_{ref,D}} \quad \text{Ec. 122}$$

$$F_e = \frac{\gamma_e \rho_{D,e} v_{r,D,e} r_e \Delta z}{\rho_{ref,D}} \quad \text{Ec. 123}$$

$$F_w = \frac{\gamma_w \rho_{D,w} v_{r,D,w} r_w \Delta z}{\rho_{ref,D}} \quad \text{Ec. 124}$$

$$F_n = \frac{\gamma_n \rho_{D,n} v_{z,D,n} r_p \Delta r}{\rho_{ref,D}} \quad \text{Ec. 125}$$

$$F_s = \frac{\gamma_s \rho_{D,s} v_{z,D,s} r_p \Delta r}{\rho_{ref,D}} \quad \text{Ec. 126}$$

La ecuación de continuidad para la fase coque no tiene coeficientes convectivos ya que no tiene movimiento:

$$a_P \alpha_{C,P} = a_P^o \alpha_{C,P}^o + \frac{\gamma_P \alpha_{R,P} \rho_{R,P} \Gamma_{C,P} r_P \Delta r \Delta z}{\rho_{ref,C}} \quad \text{Ec. 127}$$

Donde:

$$a^o = \frac{\rho_{C,P}^o r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t \rho_{ref,C}} \quad \text{Ec. 128}$$

$$a_P = \frac{\rho_{C,P} r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t \rho_{ref,C}} \quad \text{Ec. 129}$$

• **Discretización de las ecuaciones de momento.** La discretización de la ecuación de momento en la dirección r para la fase residuo es:

$$a_P v_{r,R,P} = a_E v_{r,R,E} + a_W v_{r,R,W} + a_N v_{r,R,N} + a_S v_{r,R,S} + a^o v_{r,R,P}^o - \gamma_P \alpha_{R,P} \Delta P \Delta z r_P + \gamma_P K_{DR,P} (v_{r,D,P} - v_{r,R,P}) \Delta r \Delta z r_P \quad \text{Ec. 130}$$

Donde:

$$a_P = a_E + a_W + a_N + a_S + \Delta F + a^C + \left(\frac{\gamma_P^2 \mu_{R,P}}{\varepsilon_P} + \frac{\gamma_P^3 c_{2,P} \rho_{R,P} |\overrightarrow{v_{R,P}}|}{2} \right) \alpha_{R,P} \Delta r \Delta z r_P \quad \text{Ec. 131}$$

$$a_E = D_e + \max(-F_e, 0) \quad \text{Ec. 132}$$

$$a_W = D_w + \max(F_w, 0) \quad \text{Ec. 133}$$

$$a_N = D_n + \max(-F_n, 0) \quad \text{Ec. 134}$$

$$a_S = D_s + \max(F_s, 0) \quad \text{Ec. 135}$$

$$\Delta F = F_e - F_w + F_n - F_s \quad \text{Ec. 136}$$

$$a^o = \frac{\gamma_P^o \rho_{R,P}^o \alpha_{R,P}^o r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} \quad \text{Ec. 137}$$

$$a^C = \frac{\gamma_P \rho_{R,P} \alpha_{R,P} r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} \quad \text{Ec. 138}$$

$$F_e = \gamma_e \alpha_{R,e} \rho_{R,e} v_{r,R,e} r_e \Delta z \quad \text{Ec. 139}$$

$$F_w = \gamma_w \alpha_{R,w} \rho_{R,w} v_{r,R,w} r_w \Delta z \quad \text{Ec. 140}$$

$$F_n = \gamma_n \alpha_{R,n} \rho_{R,n} v_{z,R,n} r_p \Delta r \quad \text{Ec. 141}$$

$$F_s = \gamma_s \alpha_{R,s} \rho_{R,s} v_{z,R,s} r_p \Delta r \quad \text{Ec. 142}$$

$$D_e = \gamma_e \alpha_{R,e} \mu_{R,e} r_e \Delta z / \Delta r \quad \text{Ec. 143}$$

$$D_w = \gamma_w \alpha_{R,w} \mu_{R,w} r_w \Delta z / \Delta r \quad \text{Ec. 144}$$

$$D_n = \gamma_n \alpha_{R,n} \mu_{R,n} r_p \Delta r / \Delta z \quad \text{Ec. 145}$$

$$D_s = \gamma_s \alpha_{R,s} \mu_{R,s} r_p \Delta r / \Delta z \quad \text{Ec. 146}$$

El término K_{DR} que contempla el arrastre generado por la fase dispersa tiene un tratamiento especial el cual será expuesto más adelante.

La discretización de la ecuación de momento en la dirección r para la fase destilables es:

$$a_P v_{r,D,P} = a_E v_{r,D,E} + a_W v_{r,D,W} + a_N v_{r,D,N} + a_S v_{r,D,S} + a^o v_{r,D,P}^o - \gamma_P \alpha_{D,P} \Delta P \Delta z r_P + \gamma_P K_{RD,P} (v_{r,R,P} - v_{r,D,P}) \Delta r \Delta z r_P \quad \text{Ec. 147}$$

Donde:

$$a_P = a_E + a_W + a_N + a_S + \Delta F + a^C + \left(\frac{\gamma_P^2 \mu_{D,P}}{\varepsilon_P} + \frac{\gamma_P^3 c_{2,P} \rho_{D,P} |\overrightarrow{v_{D,P}}|}{2} \right) \alpha_{D,P} \Delta r \Delta z r_P \quad \text{Ec. 148}$$

$$a_E = D_e + \max(-F_e, 0) \quad \text{Ec. 149}$$

$$a_W = D_w + \max(F_w, 0) \quad \text{Ec. 150}$$

$$a_N = D_n + \max(-F_n, 0) \quad \text{Ec. 151}$$

$$a_S = D_s + \max(F_s, 0) \quad \text{Ec. 152}$$

$$\Delta F = F_e - F_w + F_n - F_s \quad \text{Ec. 153}$$

$$a^o = \frac{\gamma_P^o \rho_{D,P}^o \alpha_{D,P}^o r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} \quad \text{Ec. 154}$$

$$a^C = \frac{\gamma_P \rho_{D,P} \alpha_{D,P} r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} \quad \text{Ec. 155}$$

$$F_e = \gamma_e \alpha_{D,e} \rho_{D,e} v_{r,D,e} r_e \Delta z \quad \text{Ec. 156}$$

$$F_w = \gamma_w \alpha_{D,w} \rho_{D,w} v_{r,D,w} r_w \Delta z \quad \text{Ec. 157}$$

$$F_n = \gamma_n \alpha_{D,n} \rho_{D,n} v_{z,D,n} r_p \Delta r \quad \text{Ec. 158}$$

$$F_s = \gamma_s \alpha_{D,s} \rho_{D,s} v_{z,D,s} r_p \Delta r \quad \text{Ec. 159}$$

$$D_e = \gamma_e \alpha_{D,e} \mu_{D,e} r_e \Delta z / \Delta r \quad \text{Ec. 160}$$

$$D_w = \gamma_w \alpha_{D,w} \mu_{D,w} r_w \Delta z / \Delta r \quad \text{Ec. 161}$$

$$D_n = \gamma_n \alpha_{D,n} \mu_{D,n} r_p \Delta r / \Delta z \quad \text{Ec. 162}$$

$$D_s = \gamma_s \alpha_{D,s} \mu_{D,s} r_p \Delta r / \Delta z \quad \text{Ec. 163}$$

La discretización de la ecuación de momento en la dirección z para la fase residuo es:

$$\begin{aligned} a_P v_{z,R,P} = & a_E v_{z,R,E} + a_W v_{z,R,W} + a_N v_{z,R,N} + a_S v_{z,R,S} + a^o v_{z,R,P}^o \\ & - \gamma_P \alpha_{R,P} \Delta P r_P \Delta r + \gamma_P K_{DR,P} (v_{z,D,P} - v_{z,R,P}) \Delta r \Delta z r_P \\ & - \gamma_P \alpha_{R,P} \rho_{R,P} g \Delta r \Delta z r_P \end{aligned} \quad \text{Ec. 164}$$

Donde:

$$a_P = a_E + a_W + a_N + a_S + \Delta F + a^C + \left(\frac{\gamma_P^2 \mu_{R,P}}{\varepsilon_P} + \frac{\gamma_P^3 c_{2,P} \rho_{R,P} |\vec{v}_{R,P}|}{2} \right) \alpha_{R,P} \Delta r \Delta z r_P \quad \text{Ec. 165}$$

$$a_E = D_e + \max(-F_e, 0) \quad \text{Ec. 166}$$

$$a_W = D_w + \max(F_w, 0) \quad \text{Ec. 167}$$

$$a_N = D_n + \max(-F_n, 0) \quad \text{Ec. 168}$$

$$a_S = D_s + \max(F_s, 0) \quad \text{Ec. 169}$$

$$\Delta F = F_e - F_w + F_n - F_s \quad \text{Ec. 170}$$

$$a^o = \frac{\gamma_P^o \rho_{R,P}^o \alpha_{R,P}^o r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} \quad \text{Ec. 171}$$

$$a^C = \frac{\gamma_P \rho_{R,P} \alpha_{R,P} r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} \quad \text{Ec. 172}$$

$$F_e = \gamma_e \alpha_{R,e} \rho_{R,e} v_{r,R,e} r_e \Delta z \quad \text{Ec. 173}$$

$$F_w = \gamma_w \alpha_{R,w} \rho_{R,w} v_{r,R,w} r_w \Delta z \quad \text{Ec. 174}$$

$$F_n = \gamma_n \alpha_{R,n} \rho_{R,n} v_{z,R,n} r_p \Delta r \quad \text{Ec. 175}$$

$$F_s = \gamma_s \alpha_{R,s} \rho_{R,s} v_{z,R,s} r_p \Delta r \quad \text{Ec. 176}$$

$$D_e = \gamma_e \alpha_{R,e} \mu_{R,e} r_e \Delta z / \Delta r \quad \text{Ec. 177}$$

$$D_w = \gamma_w \alpha_{R,w} \mu_{R,w} r_w \Delta z / \Delta r \quad \text{Ec. 178}$$

$$D_n = \gamma_n \alpha_{R,n} \mu_{R,n} r_p \Delta r / \Delta z \quad \text{Ec. 179}$$

$$D_s = \gamma_s \alpha_{R,s} \mu_{R,s} r_p \Delta r / \Delta z \quad \text{Ec. 180}$$

La discretización de la ecuación de momento en la dirección z para la fase destilables es:

$$\begin{aligned} a_P v_{z,D,P} = & a_E v_{z,D,E} + a_W v_{z,D,W} + a_N v_{z,D,N} + a_S v_{z,D,S} + a^o v_{z,D,P} \\ & - \gamma_P \alpha_{D,P} \Delta P r_P \Delta r + \gamma_P K_{FD,P} (v_{z,R,P} - v_{z,D,P}) \Delta r \Delta z r_P \\ & - \gamma_P \alpha_{D,P} \rho_{D,P} g \Delta r \Delta z r_P \end{aligned} \quad \text{Ec. 181}$$

Donde:

$$a_P = a_E + a_W + a_N + a_S + \Delta F + a^C + \left(\frac{\gamma_P^2 \mu_{D,P}}{\varepsilon_P} + \frac{\gamma_P^3 c_{2,P} \rho_{D,P} |\overrightarrow{v_{D,P}}|}{2} \right) \alpha_{D,P} \Delta r \Delta z r_P \quad \text{Ec. 182}$$

$$a_E = D_e + \max(-F_e, 0) \quad \text{Ec. 183}$$

$$a_W = D_w + \max(F_w, 0) \quad \text{Ec. 184}$$

$$a_N = D_n + \max(-F_n, 0) \quad \text{Ec. 185}$$

$$a_S = D_s + \max(F_s, 0) \quad \text{Ec. 186}$$

$$\Delta F = F_e - F_w + F_n - F_s \quad \text{Ec. 187}$$

$$a^o = \frac{\gamma_P^o \rho_{D,P}^o \alpha_{D,P}^o r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} \quad \text{Ec. 188}$$

$$a^C = \frac{\gamma_P \rho_{D,P} \alpha_{D,P} r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} \quad \text{Ec. 189}$$

$$F_e = \gamma_e \alpha_{D,e} \rho_{D,e} v_{r,D,e} r_e \Delta z \quad \text{Ec. 190}$$

$$F_w = \gamma_w \alpha_{D,w} \rho_{D,w} v_{r,D,w} r_w \Delta z \quad \text{Ec. 191}$$

$$F_n = \gamma_n \alpha_{D,n} \rho_{D,n} v_{z,D,n} r_p \Delta r \quad \text{Ec. 192}$$

$$F_s = \gamma_s \alpha_{D,s} \rho_{D,s} v_{z,D,s} r_p \Delta r \quad \text{Ec. 193}$$

$$D_e = \gamma_e \alpha_{D,e} \mu_{D,e} r_e \Delta z / \Delta r \quad \text{Ec. 194}$$

$$D_w = \gamma_w \alpha_{D,w} \mu_{D,w} r_w \Delta z / \Delta r \quad \text{Ec. 195}$$

$$D_n = \gamma_n \alpha_{D,n} \mu_{D,n} r_p \Delta r / \Delta z \quad \text{Ec. 196}$$

$$D_s = \gamma_s \alpha_{D,s} \mu_{D,s} r_p \Delta r / \Delta z \quad \text{Ec. 197}$$

• **Discretización de los balances de energía.** La discretización del balance de energía para la fase residuo es:

$$a_P T_{R,P} = a_E T_{R,E} + a_W T_{R,W} + a_N T_{R,N} + a_S T_{R,S} + a^o T_{R,P}^o - \gamma_P \alpha_{R,P} \rho_{R,P} \Delta \dot{H}_R \Gamma_R \Delta r \Delta z r_P + \alpha_{R,P} H_{RC,P} T_{C,P} \Delta r \Delta z r_P + \gamma_P H_{DF,P} T_{D,P} \Delta r \Delta z r_P \quad \text{Ec. 198}$$

Donde:

$$a_P = a_E + a_W + a_N + a_S + \Delta F + a^C + \gamma_P H_{DF,P} \Delta r \Delta z r_P + \alpha_{R,P} H_{RC,P} \Delta r \Delta z r_P \quad \text{Ec. 199}$$

$$a_E = D_e + \max(-F_e, 0) \quad \text{Ec. 200}$$

$$a_W = D_W + \max(F_W, 0) \quad \text{Ec. 201}$$

$$a_N = D_n + \max(-F_n, 0) \quad \text{Ec. 202}$$

$$a_S = D_s + \max(F_s, 0) \quad \text{Ec. 203}$$

$$\Delta F = F_e - F_W + F_n - F_s \quad \text{Ec. 204}$$

$$a^o = \frac{\gamma_P^o \rho_{R,P}^o \alpha_{R,P}^o C_{P,R,P}^o r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} \quad \text{Ec. 205}$$

$$a^C = \frac{\gamma_P \rho_{R,P} \alpha_{R,P} C_{P,R,P} r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} \quad \text{Ec. 206}$$

$$F_e = \gamma_e \alpha_{R,e} \rho_{R,e} C_{P,R,e} v_{r,R,e} r_e \Delta z \quad \text{Ec. 207}$$

$$F_W = \gamma_W \alpha_{R,W} \rho_{R,W} C_{P,R,W} v_{r,R,W} r_W \Delta z \quad \text{Ec. 208}$$

$$F_n = \gamma_n \alpha_{R,n} \rho_{R,n} C_{P,R,n} v_{z,R,n} r_p \Delta r \quad \text{Ec. 209}$$

$$F_s = \gamma_s \alpha_{R,s} \rho_{R,s} C_{P,R,s} v_{z,R,s} r_p \Delta r \quad \text{Ec. 210}$$

$$D_e = \gamma_e \alpha_{R,e} \kappa_{R,e} r_e \Delta z / \Delta r \quad \text{Ec. 211}$$

$$D_W = \gamma_W \alpha_{R,W} \kappa_{R,W} r_W \Delta z / \Delta r \quad \text{Ec. 212}$$

$$D_n = \gamma_n \alpha_{R,n} \kappa_{R,n} r_p \Delta r / \Delta z \quad \text{Ec. 213}$$

$$D_s = \gamma_s \alpha_{R,s} \kappa_{R,s} r_p \Delta r / \Delta z \quad \text{Ec. 214}$$

La discretización del balance de energía para la fase destilables es:

$$a_P T_{D,P} = a_E T_{D,E} + a_W T_{D,W} + a_N T_{D,N} + a_S T_{D,S} + a^o T_{D,P}^o + \alpha_{D,P} H_{DC,P} T_{C,P} \Delta r \Delta z r_P + \gamma_P H_{FD,P} T_{F,P} \Delta r \Delta z r_P \quad \text{Ec. 215}$$

Donde:

$$a_P = a_E + a_W + a_N + a_S + \Delta F + a^C + \gamma_P H_{FD,P} \Delta r \Delta z r_P + \alpha_{D,P} H_{DC,P} \Delta r \Delta z r_P \quad \text{Ec. 216}$$

$$a_E = D_e + \max(-F_e, 0) \quad \text{Ec. 217}$$

$$a_W = D_W + \max(F_W, 0) \quad \text{Ec. 218}$$

$$a_N = D_n + \max(-F_n, 0) \quad \text{Ec. 219}$$

$$a_S = D_s + \max(F_s, 0) \quad \text{Ec. 220}$$

$$\Delta F = F_e - F_W + F_n - F_s \quad \text{Ec. 221}$$

$$a^o = \frac{\gamma_P^o \rho_{D,P}^o \alpha_{D,P}^o C_{P,D,P}^o r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} \quad \text{Ec. 222}$$

$$a^C = \frac{\gamma_P \rho_{D,P} \alpha_{D,P} C_{P,D,P} r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} \quad \text{Ec. 223}$$

$$F_e = \gamma_e \alpha_{D,e} \rho_{D,e} C_{P,D,e} v_{r,D,e} r_e \Delta z \quad \text{Ec. 224}$$

$$F_w = \gamma_w \alpha_{D,w} \rho_{D,w} C_{P,D,w} v_{r,D,w} r_w \Delta z \quad \text{Ec. 225}$$

$$F_n = \gamma_n \alpha_{D,n} \rho_{D,n} C_{P,D,n} v_{z,D,n} r_p \Delta r \quad \text{Ec. 226}$$

$$F_s = \gamma_s \alpha_{D,s} \rho_{D,s} C_{P,D,s} v_{z,D,s} r_p \Delta r \quad \text{Ec. 227}$$

$$D_e = \gamma_e \alpha_{D,e} \kappa_{D,e} r_e \Delta z / \Delta r \quad \text{Ec. 228}$$

$$D_w = \gamma_w \alpha_{D,w} \kappa_{D,w} r_w \Delta z / \Delta r \quad \text{Ec. 229}$$

$$D_n = \gamma_n \alpha_{D,n} \kappa_{D,n} r_p \Delta r / \Delta z \quad \text{Ec. 230}$$

$$D_s = \gamma_s \alpha_{D,s} \kappa_{D,s} r_p \Delta r / \Delta z \quad \text{Ec. 231}$$

La discretización del balance de energía para la fase coque es:

$$a_P T_{C,P} = a_E T_{C,E} + a_W T_{C,W} + a_N T_{C,N} + a_S T_{C,S} + a^o T_{C,P}^o + \alpha_{R,P} H_{RC,P} T_{R,P} \Delta r \Delta z r_P + \alpha_{D,P} H_{DC,P} T_{D,P} \Delta r \Delta z r_P \quad \text{Ec. 232}$$

Donde:

$$a_P = D_e + D_w + D_n + D_s + a^C + \alpha_{R,P} H_{RC,P} \Delta r \Delta z r_P + \alpha_{D,P} H_{DC,P} \Delta r \Delta z r_P \quad \text{Ec. 233}$$

$$a^o = \frac{\rho_{C,P}^o \alpha_{C,P}^o C_{P,C,P}^o r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} \quad \text{Ec. 234}$$

$$a^C = \frac{\rho_{C,P} \alpha_{C,P} C_{P,C,P} r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} \quad \text{Ec. 235}$$

$$D_e = \alpha_{C,e} \kappa_{C,e} r_e \Delta z / \Delta r \quad \text{Ec. 236}$$

$$D_w = \alpha_{C,w} \kappa_{C,w} r_w \Delta z / \Delta r \quad \text{Ec. 237}$$

$$D_n = \alpha_{C,n} \kappa_{C,n} r_p \Delta r / \Delta z \quad \text{Ec. 238}$$

$$D_s = \alpha_{C,s} \kappa_{C,s} r_p \Delta r / \Delta z \quad \text{Ec. 239}$$

5.2.2 Acoplamiento presión – velocidad. Para el acoplamiento presión – velocidad se desarrolló un procedimiento similar al propuesto en el algoritmo SIMPLE de Patankar & Spalding (1972) y se presenta a continuación.

La ecuación de momento discretizada para la fase residuo en la dirección r se presentó en la Ec. 130, en esta ecuación, los coeficientes de los volúmenes vecinos

se agruparon dentro de un término sumatoria y las fuentes dentro de un solo término S de esta forma:

$$a_P v_{r,F,P} = \sum a_{NB} v_{r,NB} - \gamma_P \alpha_{F,P} \Delta P \Delta z r_P + S_P \quad \text{Ec. 240}$$

Patankar propone que el campo de presiones correcto se calcule como un campo supuesto (P^*) más una corrección de la presión (P'), lo mismo ocurre para las velocidades:

$$P = P^* + P' \quad \text{Ec. 241}$$

$$v = v^* + v' \quad \text{Ec. 242}$$

Con ese campo supuesto se obtiene un campo de velocidades también supuesto:

$$a_P v_{r,F,P}^* = \sum a_{NB} v_{r,NB}^* - \gamma_P \alpha_{F,P} \Delta P^* \Delta z r_P + S_P \quad \text{Ec. 243}$$

Restando a la Ec. 240 la Ec. 243 se obtiene:

$$a_P (v_{r,F,P} - v_{r,F,P}^*) = \sum a_{NB} (v_{r,NB} - v_{r,NB}^*) + \gamma_P \alpha_{F,P} (\Delta P - \Delta P^*) \Delta z r_P \quad \text{Ec. 244}$$

Reemplazando las Ecs. 241 y 242 en la Ec. 244 se obtiene:

$$a_P v'_{r,F,P} = \sum a_{NB} v'_{r,F,P} + \gamma_P \alpha_{F,P} \Delta P' \Delta z r_P \quad \text{Ec. 245}$$

Patankar propone eliminar el término sumatoria de la Ec. 245 y así tener una ecuación que calcule la velocidad a través de una corrección de presión.

$$a_P v'_{r,R,P} = \gamma_P \alpha_{R,P} \Delta P' \Delta z r_P \quad \text{Ec. 246}$$

$$d_{R,P} = \frac{\gamma_P \alpha_{R,P} \Delta z r_P}{a_P} \quad \text{Ec. 247}$$

$$v'_{r,R,P} = d_{R,P} \Delta P' \quad \text{Ec. 248}$$

$$v_{r,R,P} = v_{r,R,P}^* + d_{R,P} \Delta P' \quad \text{Ec. 249}$$

La Ec. 249 permite calcular velocidad en la dirección radial para la fase residuo a partir de un valor de corrección de presión, de igual manera se determina la velocidad de las otras fases en las direcciones r y z . La expresión para calcular la corrección de presión se obtiene sumando las Ecs. 46, 47 y 48 cuyo resultado es el

balance de masa global. Para evitar desviaciones del flujo hacia el fluido más pesado, cada balance se divide por una densidad de referencia.

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial(\gamma\alpha_R \rho_R / \rho_{ref,R})}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\gamma\alpha_R \rho_R v_{r,R} / \rho_{ref,R})}{\partial r} + \frac{\partial(\gamma\alpha_R \rho_R v_{z,R} / \rho_{ref,R})}{\partial z} \\
& + \frac{\partial(\gamma\alpha_D \rho_D / \rho_{ref,D})}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\gamma\alpha_D \rho_D v_{r,D} / \rho_{ref,D})}{\partial r} \\
& + \frac{\partial(\gamma\alpha_D \rho_D v_{z,D} / \rho_{ref,D})}{\partial z} + \frac{\partial(\alpha_C \rho_C / \rho_{ref,C})}{\partial t} \\
& = -\gamma\alpha_R \rho_R \Gamma_R / \rho_{ref,R} + \gamma\alpha_R \rho_R \Gamma_D / \rho_{ref,D} + \gamma\alpha_R \rho_R \Gamma_C / \rho_{ref,C}
\end{aligned} \tag{Ec. 250}$$

La discretización de la Ec. 250 es:

$$\begin{aligned}
& \frac{r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} \left(\frac{\gamma_P \alpha_{R,P} \rho_{R,P}}{\rho_{ref,R}} + \frac{\gamma_P \alpha_{D,P} \rho_{D,P}}{\rho_{ref,D}} + \frac{\alpha_{C,P} \rho_{C,P}}{\rho_{ref,C}} - \frac{\gamma_P^o \alpha_{R,P}^o \rho_{R,P}^o}{\rho_{ref,F}} - \frac{\gamma_P^o \alpha_{D,P}^o \rho_{D,P}^o}{\rho_{ref,D}} \right. \\
& \quad \left. - \frac{\gamma_P^o \alpha_{C,P}^o \rho_{C,P}^o}{\rho_{ref,C}} \right) + \left(\frac{\gamma\alpha_R \rho_R v_{r,R} r \Delta z}{\rho_{ref,R}} \right)_e - \left(\frac{\gamma\alpha_R \rho_R v_{r,R} r \Delta z}{\rho_{ref,R}} \right)_w \\
& \quad + \left(\frac{\gamma\alpha_R \rho_R v_{z,R} r \Delta r}{\rho_{ref,R}} \right)_n - \left(\frac{\gamma\alpha_R \rho_R v_{z,R} r \Delta r}{\rho_{ref,R}} \right)_s \\
& \quad + \left(\frac{\gamma\alpha_D \rho_D v_{r,D} r \Delta z}{\rho_{ref,D}} \right)_e - \left(\frac{\gamma\alpha_D \rho_D v_{r,D} r \Delta z}{\rho_{ref,D}} \right)_w \\
& \quad + \left(\frac{\gamma\alpha_D \rho_D v_{z,D} r \Delta r}{\rho_{ref,D}} \right)_n - \left(\frac{\gamma\alpha_D \rho_D v_{z,D} r \Delta r}{\rho_{ref,D}} \right)_s \\
& = \gamma_P \alpha_{R,P} \rho_{R,P} r_P \Delta r \Delta z (\Gamma_{D,P} / \rho_{ref,D} + \Gamma_{C,P} / \rho_{ref,C} - \Gamma_{R,P} / \rho_{ref,R})
\end{aligned} \tag{Ec. 251}$$

En la Ec. 251 se reemplazan los términos de velocidad por la expresión que fue calculada en la Ec. 249. Por conveniencia, los términos de densidad fueron agrupados como:

$$\hat{\rho}_i = \rho_i / \rho_{ref,i} \tag{Ec. 252}$$

También se agrupa el último término en una sola expresión:

$$Z = \gamma_P \alpha_{R,P} \rho_{R,P} r_P \Delta r \Delta z (\Gamma_{D,P} / \rho_{ref,D} + \Gamma_{C,P} / \rho_{ref,C} - \Gamma_{R,P} / \rho_{ref,R}) \tag{Ec. 253}$$

Obteniendo:

$$\begin{aligned}
& \frac{r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} (\gamma_P \alpha_{R,P} \hat{\rho}_{R,P} + \gamma_P \alpha_{D,P} \hat{\rho}_{D,P} + \alpha_{C,P} \hat{\rho}_{C,P} - \gamma_P^o \alpha_{R,P}^o \hat{\rho}_{R,P}^o - \gamma_P^o \alpha_{D,P}^o \hat{\rho}_{D,P}^o \\
& \quad - \gamma_P^o \alpha_{C,P}^o \hat{\rho}_{C,P}^o) + \left(\gamma \alpha_R \hat{\rho}_R r \Delta z (v_{r,F}^* + d_R(P'_P - P'_E)) \right)_e \\
& \quad - \left(\gamma \alpha_R \hat{\rho}_R r \Delta z (v_{r,R}^* + d_R(P'_W - P'_P)) \right)_w \\
& \quad + \left(\gamma \alpha_R \hat{\rho}_R r \Delta r (v_{z,R}^* + d_R(P'_P - P'_N)) \right)_n \\
& \quad - \left(\gamma \alpha_R \hat{\rho}_R r \Delta r (v_{z,R}^* + d_R(P'_S - P'_P)) \right)_s + \left(\gamma \alpha_D \hat{\rho}_D r \Delta z (v_{r,D}^* \right. \\
& \quad \left. + d_D(P'_P - P'_E)) \right)_e - \left(\gamma \alpha_D \hat{\rho}_D r \Delta z (v_{r,D}^* + d_D(P'_W - P'_P)) \right)_w \\
& \quad + \left(\gamma \alpha_D \hat{\rho}_D r \Delta r (v_{z,D}^* + d_D(P'_P - P'_N)) \right)_n \\
& \quad - \left(\gamma \alpha_D \hat{\rho}_D r \Delta r (v_{z,D}^* + d_D(P'_S - P'_P)) \right)_s = Z
\end{aligned}$$

Ec. 254

Se agrupan los términos:

$$\begin{aligned}
& P'_P [(\gamma \alpha_R \hat{\rho}_R r \Delta z d_R)_e + (\gamma \alpha_R \hat{\rho}_R r \Delta z d_R)_w + (\gamma \alpha_R \hat{\rho}_R r \Delta r d_R)_n + (\gamma \alpha_R \hat{\rho}_R r \Delta r d_R)_s \\
& \quad + (\gamma \alpha_D \hat{\rho}_D r \Delta z d_D)_e + (\gamma \alpha_D \hat{\rho}_D r \Delta z d_D)_w + (\gamma \alpha_D \hat{\rho}_D r \Delta r d_D)_n \\
& \quad + (\gamma \alpha_D \hat{\rho}_D r \Delta r d_D)_s] \\
& = P'_E (\gamma \alpha_R \hat{\rho}_R r \Delta z d_R + \gamma \alpha_D \hat{\rho}_D r \Delta z d_D)_e \\
& \quad + P'_W (\gamma \alpha_R \hat{\rho}_R r \Delta z d_R + \gamma \alpha_D \hat{\rho}_D r \Delta z d_D)_w \\
& \quad + P'_N (\gamma \alpha_R \hat{\rho}_R r \Delta r d_R + \gamma \alpha_D \hat{\rho}_D r \Delta r d_D)_n \\
& \quad + P'_S (\gamma \alpha_R \hat{\rho}_R r \Delta r d_R + \gamma \alpha_D \hat{\rho}_D r \Delta r d_D)_s - (\gamma \alpha_R \hat{\rho}_R r \Delta z v_{r,R}^*)_e \\
& \quad + (\gamma \alpha_R \hat{\rho}_R r \Delta z v_{r,R}^*)_w - (\gamma \alpha_R \hat{\rho}_R r \Delta r v_{z,R}^*)_n + (\gamma \alpha_R \hat{\rho}_R r \Delta r v_{z,R}^*)_s \\
& \quad - (\gamma \alpha_D \hat{\rho}_D r \Delta z v_{r,D}^*)_e + (\gamma \alpha_D \hat{\rho}_D r \Delta z v_{r,D}^*)_w - (\gamma \alpha_D \hat{\rho}_D r \Delta r v_{z,D}^*)_n \\
& \quad + (\gamma \alpha_D \hat{\rho}_D r \Delta r v_{z,D}^*)_s \\
& \quad + \frac{r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} (\gamma_P \alpha_{R,P} \hat{\rho}_{R,P} + \gamma_P \alpha_{D,P} \hat{\rho}_{D,P} + \alpha_{C,P} \hat{\rho}_{C,P} - \gamma_P^o \alpha_{R,P}^o \hat{\rho}_{R,P}^o \\
& \quad - \gamma_P^o \alpha_{D,P}^o \hat{\rho}_{D,P}^o - \gamma_P^o \alpha_{C,P}^o \hat{\rho}_{C,P}^o) + Z
\end{aligned}$$

Ec. 255

La Ec. 255 también puede ser descrita en forma de una ecuación de transporte:

$$a_P P'_P = a_E P'_E + a_W P'_W + a_N P'_N + a_S P'_S + \dot{m}$$

Ec. 256

Donde:

$$a_P = a_E + a_W + a_N + a_S \quad \text{Ec. 257}$$

$$a_E = (\gamma\alpha_R\hat{\rho}_R r\Delta z d_R + \gamma\alpha_D\hat{\rho}_D r\Delta z d_D)_e \quad \text{Ec. 258}$$

$$a_W = (\gamma\alpha_R\hat{\rho}_R r\Delta z d_R + \gamma\alpha_D\hat{\rho}_D r\Delta z d_D)_w \quad \text{Ec. 259}$$

$$a_N = (\gamma\alpha_R\hat{\rho}_R r\Delta r d_R + \gamma\alpha_D\hat{\rho}_D r\Delta r d_D)_n \quad \text{Ec. 260}$$

$$a_S = (\gamma\alpha_R\hat{\rho}_R r\Delta r d_R + \gamma\alpha_D\hat{\rho}_D r\Delta r d_D)_s \quad \text{Ec. 261}$$

$$\begin{aligned} \dot{m} = & -(\gamma\alpha_R\hat{\rho}_R r\Delta z v_{x,R}^*)_e + (\gamma\alpha_R\hat{\rho}_R r\Delta z v_{x,R}^*)_w - (\gamma\alpha_R\hat{\rho}_R r\Delta r v_{y,R}^*)_n \\ & + (\gamma\alpha_R\hat{\rho}_R r\Delta r v_{y,F}^*)_s - (\gamma\alpha_D\hat{\rho}_D r\Delta z v_{x,D}^*)_e + (\gamma\alpha_D\hat{\rho}_D r\Delta z v_{x,D}^*)_w \\ & - (\gamma\alpha_D\hat{\rho}_D r\Delta r v_{y,D}^*)_n + (\gamma\alpha_D\hat{\rho}_D r\Delta r v_{y,D}^*)_s \\ & + \frac{r_P \Delta r \Delta z}{\Delta t} (\gamma_P \alpha_{R,P} \hat{\rho}_{F,P} + \gamma_P \alpha_{D,P} \hat{\rho}_{D,P} + \alpha_{C,P} \hat{\rho}_{C,P} - \gamma_P^o \alpha_{F,P}^o \hat{\rho}_{F,P}^o \\ & - \gamma_P^o \alpha_{D,P}^o \hat{\rho}_{D,P}^o - \gamma_P^o \alpha_{C,P}^o \hat{\rho}_{C,P}^o) + Z \end{aligned} \quad \text{Ec. 262}$$

El procedimiento anterior se repite para el caso del acoplamiento presión – velocidad basado en el algoritmo SIMPLEC de Van Doormal & Raithby (1984), pero calculando los parámetros $d_{i,P}$ (Ec. 247) con la siguiente expresión:

$$d_{R,P} = \frac{\gamma_P \alpha_{R,P} \Delta z r_P}{a_P - \sum a_{NB}} \quad \text{Ec. 263}$$

Para que haya convergencia en el cálculo del campo de presiones y velocidades es necesario relajar la solución iterativa ya que el campo de presiones con el que se inicializa la simulación puede producir un desbalance de masa tan grande que el sistema no consigue corregirlo. Un factor de relajación (Ω_v) suaviza el avance de la solución de las velocidades en función del valor calculado en la iteración inmediatamente anterior:

$$v_x^{nueva} = \Omega_v v_x^n + (1 - \Omega_v) v_x^{n-1} \quad \text{Ec. 264}$$

La presión se relaja adicionándole al campo supuesto una parte de la corrección de presión:

$$P^{nueva} = P^* + \Omega_p P' \quad \text{Ec. 265}$$

La ventaja del algoritmo SIMPLEC respecto al SIMPLE es que no necesita relajar la presión, llegando a la convergencia en una cantidad menor de iteraciones, por esta razón, el algoritmo SIMPLEC fue empleado en las simulaciones desarrolladas en este trabajo.

5.2.3 El algoritmo de eliminación parcial (PEA). Como se había indicado anteriormente, el término que contempla el intercambio de momento entre fases en las ecuaciones de momento requiere un tratamiento especial. Para el caso del balance de momento en la dirección r para la fase residuo es:

$$\gamma K_{DR}(v_{r,D} - v_{r,R}) \quad \text{Ec. 266}$$

Este término representa un enlace o dependencia entre los balances de momento de la fase residuo con los balances de momento de la fase destilables. Como la solución de las ecuaciones se hace de forma secuencial, este término no permite la convergencia de la solución. Para solucionar este inconveniente Spalding & Markatos (1983) proponen el algoritmo de eliminación parcial (PEA: *Partial Elimination Algorithm*). Este algoritmo elimina la dependencia entre las ecuaciones de momento mediante un tratamiento algebraico que se muestra a continuación.

La componente en la dirección r de las ecuaciones de momento discretizadas para las fases residuo y destilables son:

$$a_{R,P}v_{r,R,P} = \sum a_{R,NB}v_{r,R,NB} + S_{R,P} + \gamma_P K_{DR,P}(v_{r,D,P} - v_{r,R,P})\Delta r\Delta z r_P \quad \text{Ec. 267}$$

$$a_{D,P}v_{r,D,P} = \sum a_{D,NB}v_{r,D,NB} + S_{D,P} + \gamma_P K_{RD,P}(v_{r,R,P} - v_{r,D,P})\Delta r\Delta z r_P \quad \text{Ec. 268}$$

Los coeficientes de los volúmenes vecinos se agruparon dentro de un término sumatoria y las fuentes dentro de un solo término S con el fin de facilitar el tratamiento algebraico. El siguiente paso consiste en separar los términos que contienen la velocidad.

$$\begin{aligned} a_{R,P}v_{r,R,P} + \gamma_P K_{DR,P}v_{r,R,P}\Delta r\Delta z r_P \\ = \sum a_{R,NB}v_{r,R,NB} + S_{R,P} + \gamma_P K_{DR,P}v_{r,D,P}\Delta r\Delta z r_P \end{aligned} \quad \text{Ec. 269}$$

$$\begin{aligned} a_{D,P}v_{r,D,P} + \gamma_P K_{RD,P}v_{r,D,P}\Delta r\Delta z r_P \\ = \sum a_{D,NB}v_{r,D,NB} + S_{D,P} + \gamma_P K_{RD,P}v_{r,R,P}\Delta r\Delta z r_P \end{aligned} \quad \text{Ec. 270}$$

Con el propósito de despejar la velocidad se definieron las siguientes variables:

$$\hat{a}_{R,P} = a_{R,P} + \gamma_P K_{DR,P}\Delta r\Delta z r_P \quad \text{Ec. 271}$$

$$\hat{a}_{D,P} = a_{D,P} + \gamma_P K_{FD,P}\Delta r\Delta z r_P \quad \text{Ec. 272}$$

Las cuales son reemplazadas en las Ecs. 269 y 270 para obtener:

$$\hat{a}_{R,P} v_{r,R,P} = \sum a_{R,NB} v_{r,R,NB} + S_{R,P} + \gamma_P K_{DR,P} v_{r,D,P} \Delta r \Delta z r_P \quad \text{Ec. 273}$$

$$\hat{a}_{D,P} v_{r,D,P} = \sum a_{D,NB} v_{r,D,NB} + S_{D,P} + \gamma_P K_{RD,P} v_{r,R,P} \Delta r \Delta z r_P \quad \text{Ec. 274}$$

Se reemplaza el término de velocidad de la Ec. 273 dentro de la Ec. 274 y viceversa:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{R,P} v_{r,R,P} = & \sum a_{R,NB} v_{r,R,NB} + S_{R,P} \\ & + \gamma_P K_{DR,P} \Delta r \Delta z r_P \left(\frac{\sum a_{D,NB} v_{r,D,NB} + S_{D,P} + \gamma_P K_{RD,P} v_{r,R,P} \Delta r \Delta z r_P}{\hat{a}_{D,P}} \right) \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{Ec.} \\ 275 \end{array}$$

$$\begin{aligned} \hat{a}_{D,P} v_{r,D,P} = & \sum a_{D,NB} v_{r,D,NB} + S_{D,P} \\ & + \gamma_P K_{RD,P} \Delta r \Delta z r_P \left(\frac{\sum a_{R,NB} v_{r,R,NB} + S_{R,P} + \gamma_P K_{DR,P} v_{r,D,P} \Delta r \Delta z r_P}{\hat{a}_{R,P}} \right) \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{Ec.} \\ 276 \end{array}$$

Recordemos que $K_{DR} = K_{RD}$, ahora al despejar los términos de velocidad se llega a:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{R,P} v_{r,R,P} - \frac{(\gamma_P K_{DR,P} \Delta r \Delta z r_P)^2 v_{r,R,P}}{\hat{a}_{D,P}} \\ = \sum a_{R,NB} v_{r,R,NB} + S_{R,P} \\ + \gamma_P K_{DR,P} \Delta r \Delta z r_P \left(\frac{\sum a_{D,NB} v_{r,D,NB} + S_{D,P}}{\hat{a}_{D,P}} \right) \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{Ec.} \\ 277 \end{array}$$

$$\begin{aligned} \hat{a}_{D,P} v_{r,D,P} - \frac{(\gamma_P K_{RD,P} \Delta r \Delta z r_P)^2 v_{r,D,P}}{\hat{a}_{R,P}} \\ = \sum a_{D,NB} v_{r,D,NB} + S_{D,P} \\ + \gamma_P K_{RD,P} \Delta r \Delta z r_P \left(\frac{\sum a_{R,NB} v_{r,R,NB} + S_{R,P}}{\hat{a}_{R,P}} \right) \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{Ec.} \\ 278 \end{array}$$

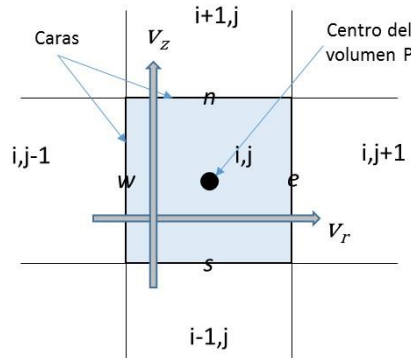
$$v_{r,R,P} = \frac{\hat{a}_{D,P} (\sum a_{R,NB} v_{r,R,NB} + S_{R,P}) + \gamma_P K_{DR,P} \Delta r \Delta z r_P (\sum a_{D,NB} v_{r,D,NB} + S_{D,P})}{\hat{a}_{R,P} \hat{a}_{D,P} - (\gamma_P K_{DR,P} \Delta r \Delta z r_P)^2} \quad \text{Ec. 279}$$

$$v_{r,D,P} = \frac{\hat{a}_{R,P} (\sum a_{D,NB} v_{r,D,NB} + S_{D,P}) + \gamma_P K_{DR,P} \Delta r \Delta z r_P (\sum a_{R,NB} v_{r,R,NB} + S_{R,P})}{\hat{a}_{R,P} \hat{a}_{D,P} - (\gamma_P K_{DR,P} \Delta r \Delta z r_P)^2} \quad \text{Ec. 280}$$

En la Ec. 279 no aparece el término $v_{r,D,P}$ y viceversa, de esta manera se consigue eliminar la interdependencia entre las ecuaciones de momento y el sistema converge sin inconvenientes. El mismo procedimiento se lleva a cabo para la componente z del balance de momento y se obtienen expresiones idénticas a las Ecs. 279 y 280 pero para esta componente.

5.2.4 Campo de presiones tipo tablero de ajedrez. Cuando se resuelven las ecuaciones de momento es necesario conocer los gradientes de presión en cada volumen, estos gradientes se calcularían a partir de los valores de presión sobre las caras del volumen. Como las variables se calculan en el centro de cada volumen y no sobre las caras, entonces los valores deben ser extrapolados del centro a las caras. La Figura 25 da más claridad sobre este tema y sobre la notación para la discretización de las ecuaciones.

Figura 25. Notación de los volúmenes para la discretización.



La Ec. 249 discretizada sobre el volumen P en la Figura 25 es:

$$v_{r,P} = v_{r,P}^* + d_P (P'_e - P'_w) \quad \text{Ec. 281}$$

No se conoce la presión en las caras, por lo tanto, deben ser interpoladas de los valores en los volúmenes:

$$v_{r,P} = v_{r,P}^* + d_P \left(\frac{P'_{i,j+1} + P'_{i,j}}{2} - \frac{P'_{i,j-1} + P'_{i,j}}{2} \right) \quad \text{Ec. 282}$$

$$v_{r,P} = v_{r,P}^* + d_P \left(\frac{P'_{i,j+1}}{2} + \frac{P'_{i,j}}{2} - \frac{P'_{i,j-1}}{2} - \frac{P'_{i,j}}{2} \right) \quad \text{Ec. 283}$$

$$v_{r,P} = v_{r,P}^* + d_P \left(\frac{P'_{i,j+1}}{2} - \frac{P'_{i,j-1}}{2} \right) \quad \text{Ec. 284}$$

Se observa en la Ec. 284 como se eliminó la presión en el centro del volumen y la velocidad queda dependiente únicamente de la presión en los volúmenes adyacentes. Esta situación produce lo que se conoce como campo de presiones tipo tablero de ajedrez (*Pressure checker-board*) donde se generan unas fuertes oscilaciones irreales en el campo de presiones calculado. Existen dos maneras de resolver el problema del campo de presiones tipo tablero de ajedrez; empleando una malla desplazada para las velocidades o empleando la interpolación de Rhie – Chow (1983).

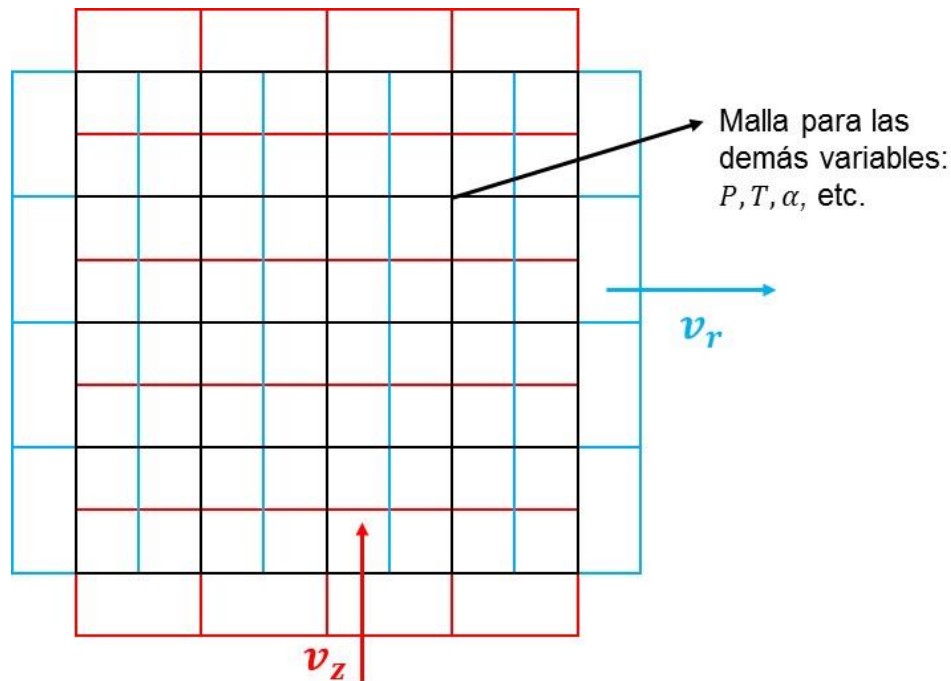
La interpolación de Rhie – Chow (1983) calcula las velocidades en las caras de los volúmenes mediante una expresión como la que se presenta a continuación:

$$v_{x,e} = \overline{v_{x,e}} + \bar{d}_e \left(\left| \frac{\partial P}{\partial x} \right|_e - \left| \frac{\partial P}{\partial x} \right|_e \right) \quad \text{Ec. 285}$$

De esta manera la velocidad está directamente acoplada con la diferencia de presión a través de las caras.

La malla desplazada contempla el desplazamiento de la malla en la coordenada r para calcular v_r y en la coordenada z para calcular v_z . En la malla centrada se calculan las demás variables como se muestra en la Figura 26.

Figura 26. Malla desplazada.



En la malla desplazada no es necesario interpolar las velocidades en las caras ya que las velocidades son calculadas directamente sobre las caras de la malla centrada. La malla desplazada presenta un inconveniente y es que debe ser cuadrada ya que no se puede desplazar una malla de forma irregular. Por esta razón los simuladores comerciales de dinámica de fluidos emplean siempre la interpolación de Rhie – Chow.

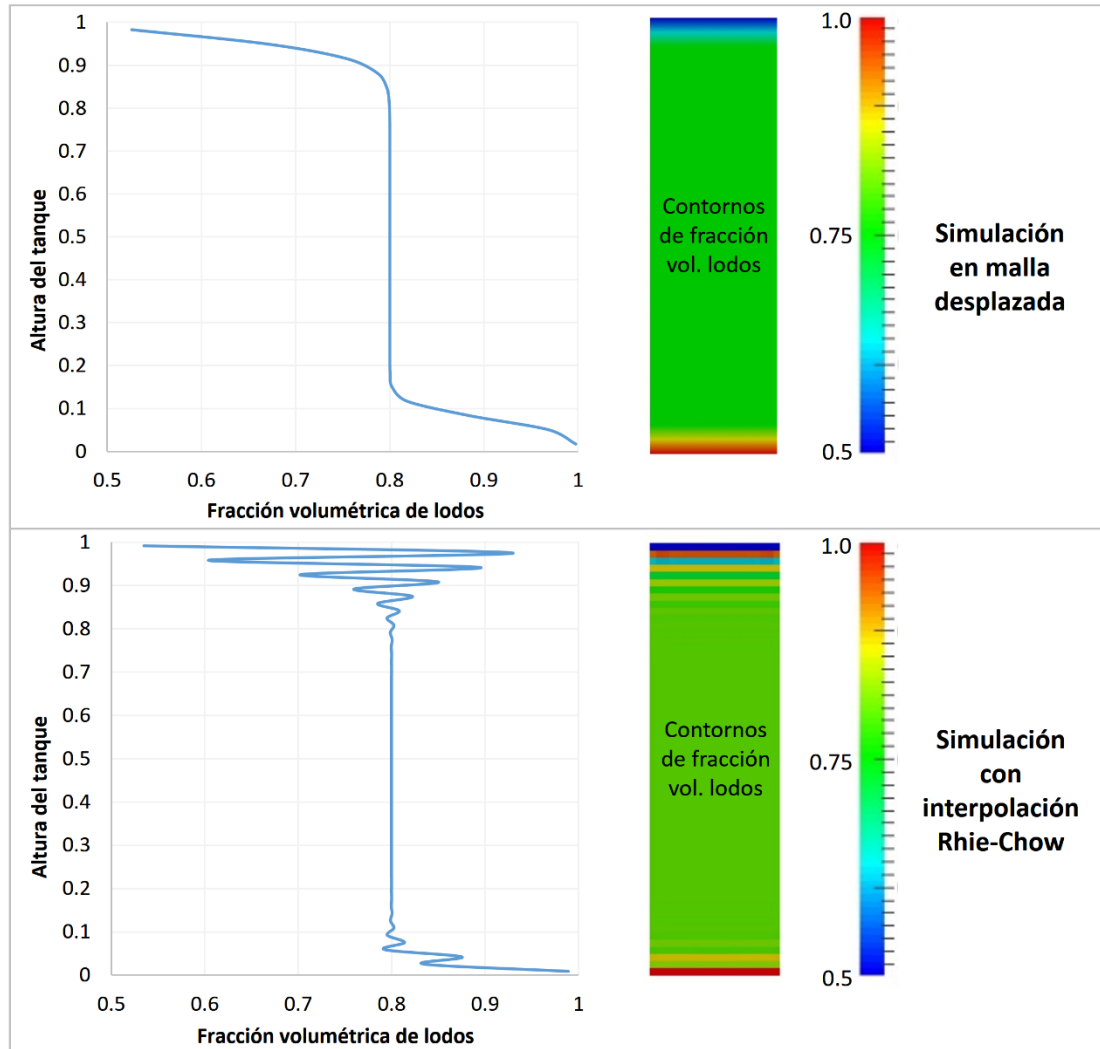
La interpolación de Rhie – Chow presenta un inconveniente en modelos multifase cuando hay arrastre o alguna otra fuente de momento, ya que a partir de los gradientes de presión, como en la Ec. 285, no se consigue calcular correctamente

la velocidad en las caras lo que genera una oscilación irreal en la velocidad. Yeoh & Tu (2010) presentan una solución la cual consiste en colocar las fuentes de momento dentro de los gradientes de presión:

$$v_{x,e} = \overline{v_{x,e}} + \bar{d}_e \left[\left(\left| \frac{\partial P}{\partial x} \right|_e - \bar{s}_e \right) - \left(\left| \frac{\partial P}{\partial x} \right|_e - s_e \right) \right] \quad \text{Ec. 286}$$

Aun empleando la Ec. 286 no fue posible eliminar del todo la oscilación en la velocidad. Por tal razón, y con el fin de evaluar el método más adecuado, se realizó la simulación dinámica de una sedimentación de lodos en un tanque (Latsa *et al.*, 1999) desde un punto inicial de 20% en volumen de lodos hasta un tiempo de 5 segundos, usando malla desplazada y la interpolación de Rhie – Chow. Los resultados de las simulaciones se presentan en la Figura 27.

Figura 27. Fracción volumétrica de lodos para un tiempo de 5 segundos.



Los resultados muestran claramente como con la malla desplazada los resultados son consecuentes con la realidad del proceso mientras que con la interpolación de Rhie – Chow se presenta una oscilación irreal en la fracción volumétrica causada por el cálculo incorrecto de la velocidad en las caras de los volúmenes. En vista de estos resultados la simulación del tambor de coque se realizó en malla desplazada.

5.2.5 Propiedades físicas para el modelo. Las propiedades físicas de los residuos fueron calculadas a partir de las propiedades presentadas en las Tablas 4 y 5 mediante correlaciones desarrolladas para hidrocarburos pesados que se encuentran dentro del simulador de procesos PRO/II. Las propiedades físicas que se requieren en la simulación dependen casi exclusivamente de la temperatura por lo que fue necesario crear polinomios para su cálculo dentro del simulador. Estos polinomios se presentan en la sección de anexos de este trabajo.

Las propiedades de los destilables también fueron calculadas en el simulador de procesos PRO/II a partir de propiedades medidas directamente en los productos de la planta piloto de coquización retardada del ICP. Lo ideal habría sido medir estas propiedades directamente en los destilables producidos en la balanza termogravimétrica, sin embargo la balanza no permitía recoger los productos. Por esta razón fue necesario emplear productos de la planta piloto de los cuales sólo tres estuvieron disponibles. Las propiedades de los destilables y sus polinomios en función de la temperatura se presentan en la sección de anexos de este trabajo.

Debido al estado sólido y los gradientes moderados de temperatura dentro del reactor, las propiedades físicas del coque se pueden definir como constantes. Estas propiedades, presentadas en la Tabla 10, fueron tomadas del trabajo de Pan (2006) a partir de coques producidos en la planta piloto de coquización retardada de la Universidad de Tulsa con cargas y condiciones similares a las encontradas en la planta piloto del ICP.

Tabla 10. Propiedades físicas del coque retardado.

Propiedad	Valor
Densidad	1200 kg/m ³
Conductividad térmica	0.95 W/m·K
Capacidad calorífica	1884.06 J/kg·K
Diámetro de partícula	0.001 m

- **Calores de reacción.** Los calores de reacción fueron medidos en el equipo DSC (*Differential Scanning Calorimeter*) o escaneo diferencial por calorimetría que se encuentra en los laboratorios de la sede Guatiguará de la UIS. Los parámetros

de operación mediante los cuales se analizaron las muestras de residuo fueron los mismos empleados en el TGA. El resultado de este análisis para el Residuo 2 se presenta en la Figura 28.

La Figura 28 presenta un pico en el flujo de calor causado por la reacción de pirólisis, este calor corresponde al calor de reacción y su valor se obtiene mediante la integración del pico de calor. Los calores de reacción obtenidos para los cinco residuos se presentan en la Tabla 11.

Figura 28. Curva obtenida al procesar el Residuo 2 en el equipo DSC.

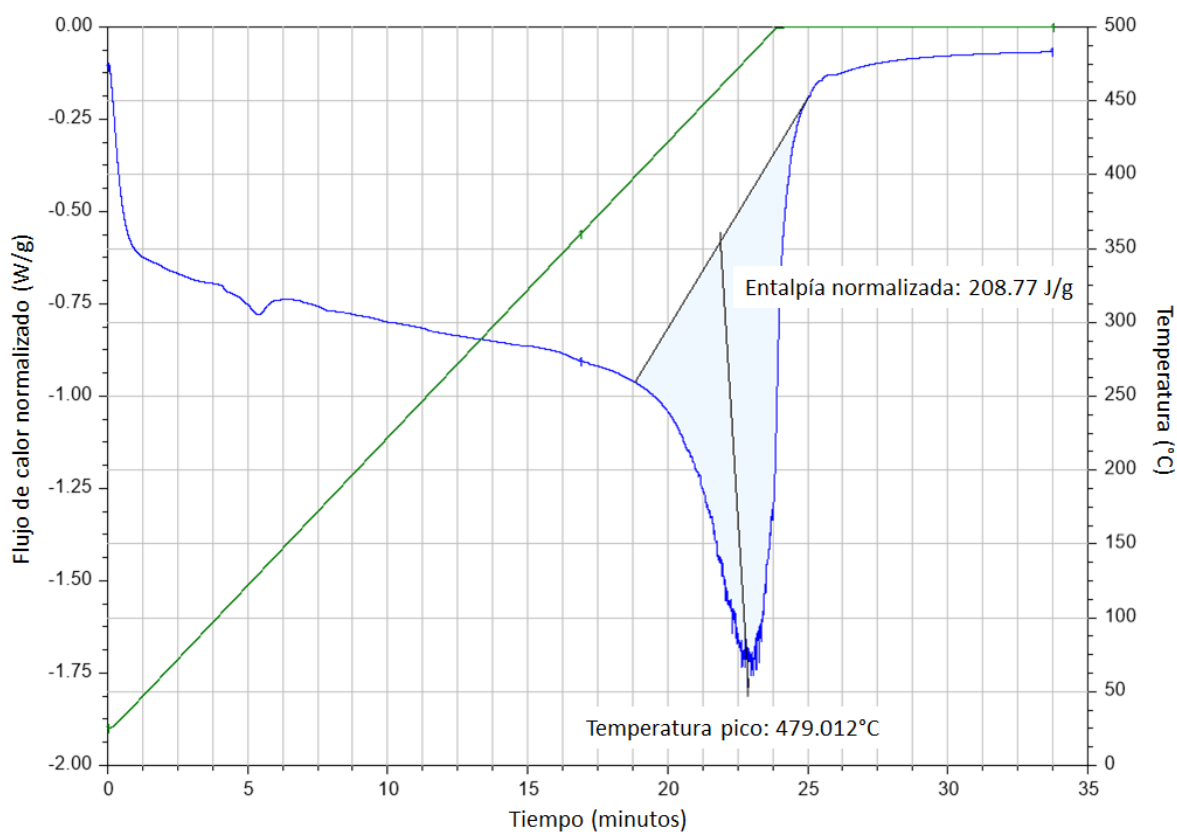


Tabla 11. Calores de reacción en la pirólisis de los residuos.

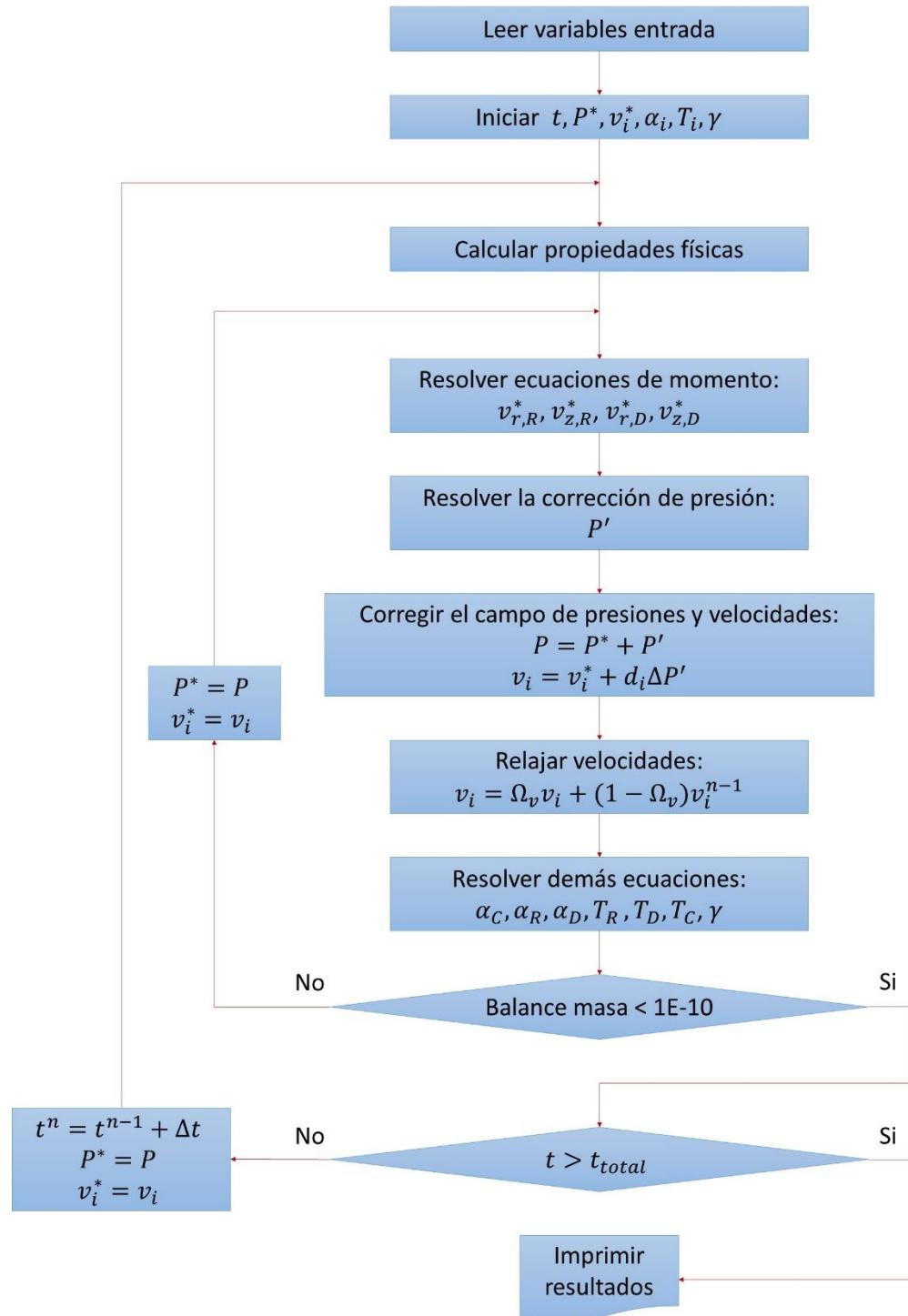
Residuo	Calor de reacción
1	198 J/g
2	209 J/g
3	244 J/g
4	212 J/g
5	194 J/g

5.2.6 Algoritmo de solución. El algoritmo de solución del modelo de simulación numérica de un tambor de coquización retardada se presenta en la Figura 29 y se desarrolla en los siguientes pasos:

- A. El algoritmo inicia con la lectura de las constantes y las variables de entrada.
- B. Se inicializan los vectores de solución de las variables.
- C. Con la temperatura supuesta se calculan las propiedades físicas de las fases.
- D. Se resuelven las ecuaciones de momento con el campo de presión supuesto y se resuelve la ecuación de corrección de presión con las velocidades supuestas.
- E. Se corrigen las velocidades y el campo de presión y luego se relajan mediante un factor de relajación (Ω) que evita la divergencia del modelo. El valor empleado para relajar las velocidades es 0.8, mientras que para la presión el valor es 1.0 ya que se empleó el algoritmo SIMPLEC.
- F. Se resuelven las ecuaciones de fracción volumétrica y energía.
- G. Se verifica el balance de masa global. En caso de ser mayor a una tolerancia de 1×10^{-10} se repite el ciclo desde el inciso D. En caso de ser menor a la tolerancia se avanza al siguiente paso en el tiempo y se inicia el ciclo desde el inciso C donde se calculan nuevamente las propiedades físicas.

En la Figura 29 se puede observar que las propiedades físicas se calculan únicamente al principio de cada paso en el tiempo, es necesario hacerlo de esa forma, de lo contrario el sistema no converge. Esto se debe a que, para cada paso en el tiempo, el sistema busca cerrar el balance de masa; si el sistema encuentra que la densidad varía, no consigue cerrar ese balance.

Figura 29. Algoritmo de solución.



5.2.7 Solución de las ecuaciones. Las ecuaciones de momento, fracción volumétrica y energía fueron solucionadas mediante un método Gauss – Seidel, la convergencia es rápida necesitando entre 5 y 10 iteraciones para lograr un residuo inferior a 1×10^{-8} . El residuo se calculó mediante la siguiente expresión:

$$Res = \sum a_{NB} \phi_{NB} + \hat{S}_P - a_P \phi_P \quad \text{Ec. 287}$$

La ecuación de corrección de presión se solucionó mediante un método SOR empleando un factor de relajación de 1.94; en una prueba de medición de la velocidad de convergencia del modelo, se determinó que con este valor se obtenían los mejores resultados. Como la ecuación de corrección de presión tiende a cero a medida que el sistema se acerca a la convergencia, entonces el residuo debe ser mucho menor al empleado en las otras ecuaciones; para esta ecuación se empleó una tolerancia de 1×10^{-20} .

5.2.8 Tamaño de la malla y del paso en el tiempo. Una simulación del reactor de coquización, únicamente con residuo a partir de un tiempo cero, con velocidad cero y temperatura inicial de 643.15K hasta un tiempo de 1 segundo con un paso del tiempo de 0.01s, fue realizada con el propósito de determinar el tamaño apropiado de malla. Se emplearon dos tamaños, 882 celdas (7x126) y 3528 celdas (14x252), la magnitud de la velocidad encontrada para los dos tamaños se presenta en la Figura 30. Esta figura muestra claramente como la velocidad no cambia con la malla más fina, esto indica que el tamaño de malla de 882 celdas es suficiente para realizar la simulación final.

Para determinar el tamaño del paso en el tiempo se empleó el parámetro conocido como número de Courant. Este número es una medida empleada en dinámica de fluidos computacional para verificar si la relación entre el tamaño de la malla y el paso en el tiempo es apropiado para la simulación. El número de Courant en dos dimensiones se calcula así:

$$Courant = \frac{v_x \Delta t}{\Delta x} + \frac{v_y \Delta t}{\Delta y} \quad \text{Ec. 288}$$

El número de Courant fue calculado para la fase residuo y la fase destilables ya que la velocidad es diferente en cada fase. En la simulación final del reactor de coquización se realizó una verificación de los números de Courant en las dos fases, los resultados se presentan en la Figura 31.

Figura 30. Magnitud de la velocidad sobre el eje central para dos tamaños de malla.

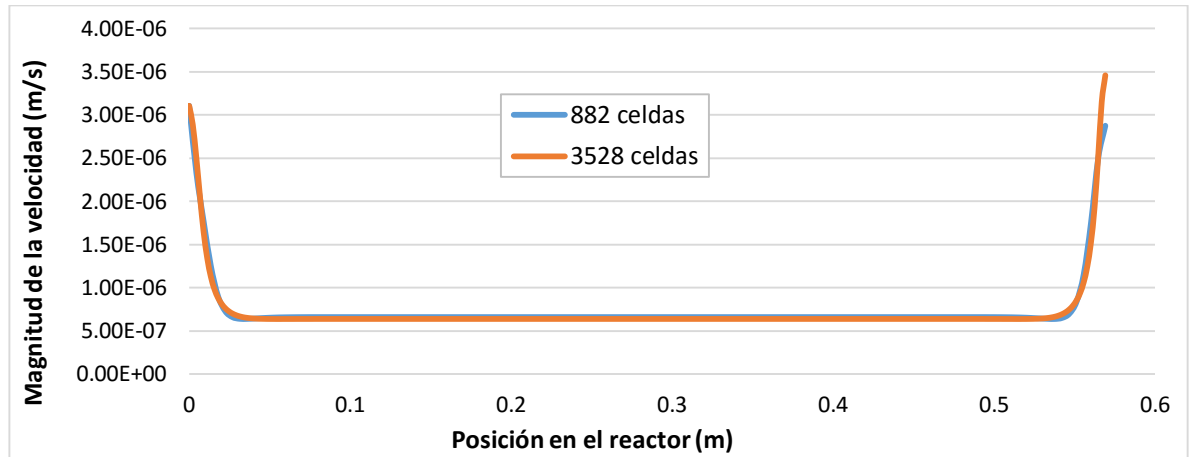
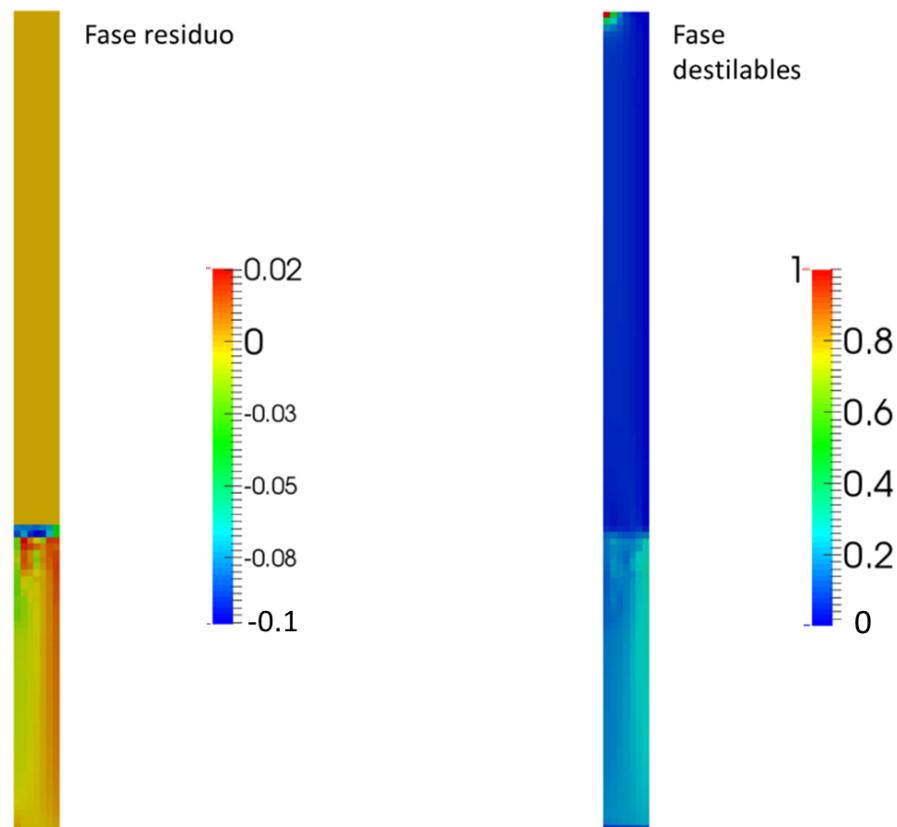


Figura 31. Número de Courant para las fases residuo y destilables en un tiempo de simulación de 4 horas.



Los mapas de colores que se encuentran en la Figura 31 representan el rango de valores para cada gráfico, es decir, que para la fase residuo el número de Courant tiene un valor máximo de alrededor de 0.02; mientras que para la fase destilables tiene un valor máximo de aproximadamente 1.0. Se recomienda para modelos

discretizados por el sistema explícito que el número de Courant esté por debajo de 1.0; mientras que sistemas discretizados por el sistema implícito (como en este trabajo) sea superior a 1.0. Esto indica que el valor definido de 0.01 segundos para el paso en el tiempo es apropiado para la simulación.

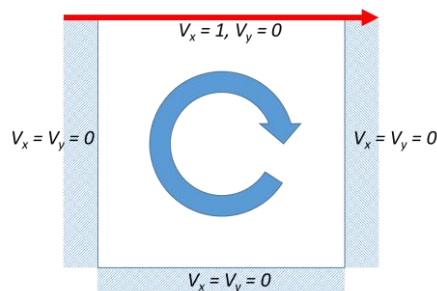
5.2.9 Compilación del código y software adicional. El código de programación del simulador fue escrito en lenguaje C++ para plataforma Linux. El compilador de C++ que viene por defecto en el sistema operativo Linux es el GNU, sin embargo, se empleó el compilador de licencia libre *Intel System Studio* ya que ofrece un 25% más de velocidad de cálculo. Para la construcción de los gráficos se empleó el software de licencia libre *Paraview*.

5.3 VALIDACIÓN DEL CÓDIGO DE SIMULACIÓN

Antes de simular el reactor de coquización retardada se validó el código de simulación desarrollado mediante la solución de modelos de flujo bidimensional y su posterior comparación con los resultados publicados y validados en la literatura. Los modelos seleccionados para validar el código son *Lid Driven Cavity*, *Buoyancy Driven Cavity*, *Lid Driven Cavity* en medio poroso y un modelo de sedimentación de lodos.

5.3.1 Validación del código con el modelo de Lid Driven Cavity. *Lid Driven Cavity* corresponde a una cavidad bidimensional en la cual la pared superior se mueve a una velocidad constante y genera movimiento del fluido en el interior. La Figura 32 presenta el esquema de *Lid Driven Cavity*.

Figura 32. Figura esquemática de *Lid Driven Cavity*.



Para la solución de este modelo fue necesario resolver tres ecuaciones: Las componentes x y y en las ecuaciones de momento y la ecuación de corrección de presión. Es decir, se deben resolver las Ecs. 49, 51 y 256 para una sola fase, por lo que se retiran los términos de porosidad, arrastre y pérdida de momento en medio poroso. Además, se deben convertir de coordenadas cilíndricas a coordenadas

rectangulares, para lo cual se toman las ecuaciones de momento ya discretizadas (Ecs. 130 y 164) y al término r_i (valor del radio) se le da siempre el valor de uno (1), la coordenada r se convierte en coordenada x y la coordenada z en coordenada y . El modelo fue solucionado empleando los parámetros de la Tabla 12 los cuales fueron tomados de Ghia *et al.* (1982).

Tabla 12. Parámetros para la simulación de *Lid Driven Cavity*.

Parámetro	Valor
Dimensiones de la cavidad	1 x 1 m
Densidad	1.0 kg/m ³
Viscosidad	0.01 kg/m-s
Velocidad de la pared	1 m/s
Número de Reynolds	100
Número de particiones de la malla	129 X 129

Los resultados de la simulación y la comparación con valores reportados por Ghia *et al.* (1982) presentados en la Figura 33. Esta figura presenta a la izquierda v_y sobre una línea trazada en $y = 0.5$ y a la derecha v_x sobre una línea trazada en $x = 0.5$. El porcentaje de desviación promedio de los resultados de la simulación con los datos de la literatura es de 0.45% en el cálculo de v_x y de 0.73% en el cálculo de v_y . La Figura 34 presenta los contornos de magnitud de velocidad donde se aprecia el efecto que genera el movimiento de la pared sobre el fluido.

Figura 33. Perfiles de velocidad para $v_y(x,0.5)$ y $v_x(0.5,y)$ encontrados en la simulación de *Lid Driven Cavity* y comparación con datos reportados por Ghia *et al.* (1982).

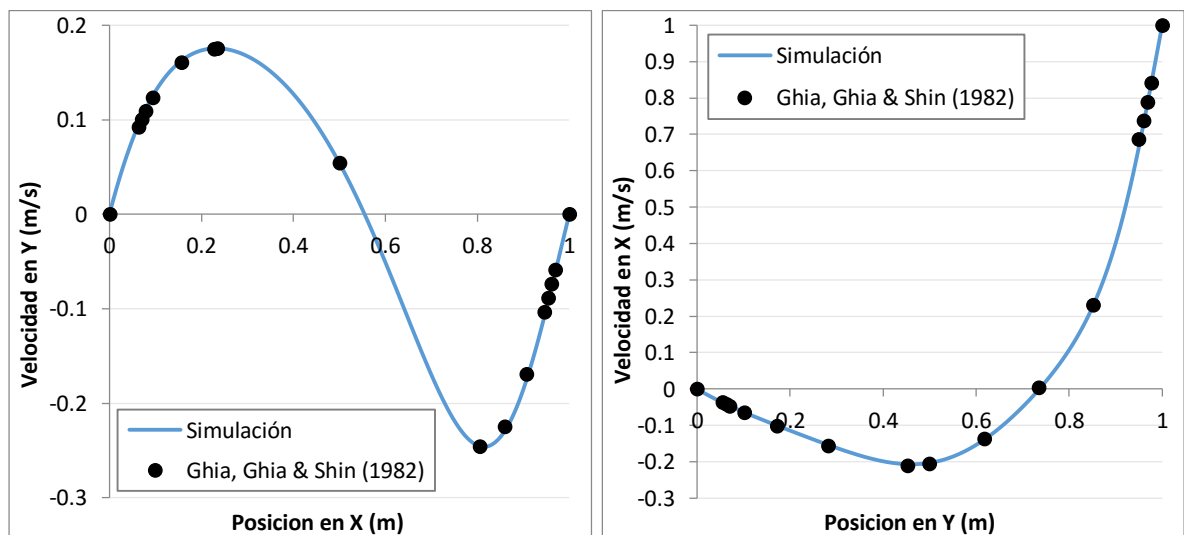
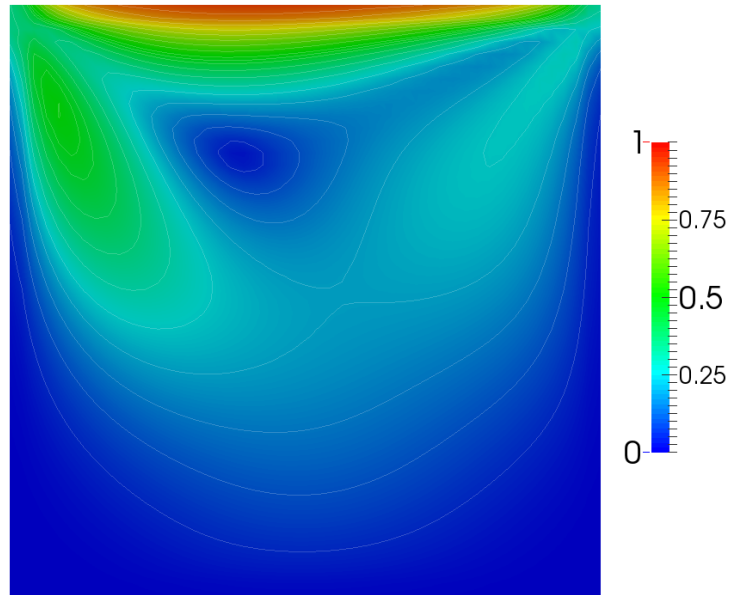
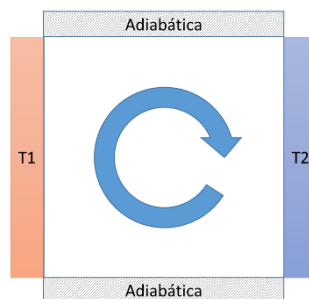


Figura 34. Contornos de magnitud de la velocidad y líneas de flujo (m/s) obtenidos en la simulación de *Lid Driven Cavity*.



5.3.2 Validación del código con el modelo de Buoyancy Driven Cavity. *Buoyancy Driven Cavity* corresponde a una cavidad bidimensional de paredes estacionarias que se encuentran a diferentes temperaturas. La diferencia de temperatura en las paredes genera una diferencia de densidad en el fluido, lo que crea movimiento dentro de la cavidad. El diagrama esquemático de este modelo se presenta en la Figura 35.

Figura 35. Figura esquemática de *Buoyancy Driven Cavity*.



Para la solución de este modelo se deben resolver las componentes x y y en las ecuaciones de momento; el balance de energía y la ecuación de corrección de presión correspondientes a las Ecs. 49, 51, 53 y 256 para una sola fase. Los términos de porosidad, arrastre, pérdida de momento en medio poroso fueron retirados y se debe hacer la conversión de coordenadas cilíndricas a rectangulares. En la ecuación de balance de energía se retiran los términos de transferencia de

calor entre fases y la absorción de calor por reacción química. En la componente y de la ecuación de momento se adicionó una fuente que corresponde al movimiento generado por la diferencia de densidad causada por la temperatura. Según Wei et al. (2001) la fuente de momento puede calcularse mediante la aproximación de Boussinesq, la cual considera la densidad constante y se reemplaza por un coeficiente de expansión térmica (β) así:

$$\text{Fuente Momento } Y = -\rho g \beta (T - T_0) \quad \text{Ec. 289}$$

$$\beta \equiv -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad \text{Ec. 290}$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{RT} \right)_P = -\frac{P}{RT^2} = -\frac{\rho}{T} \quad \text{Ec. 291}$$

$$\beta [\text{gas ideal}] = -\frac{1}{\rho} \left(-\frac{\rho}{T} \right) = \frac{1}{T} \quad \text{Ec. 292}$$

El modelo fue solucionado empleando los parámetros de la Tabla 13 lo cuales fueron tomados de Wei et al. (2001).

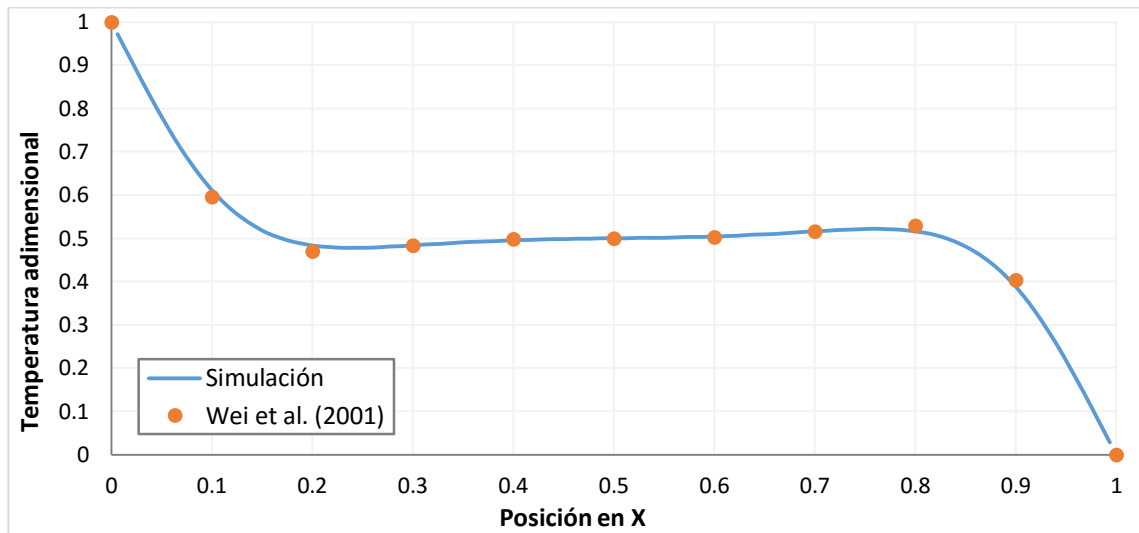
Tabla 13. Parámetros para la simulación de *Buoyancy Driven Cavity*.

Parámetro	Valor
Dimensiones de la cavidad	1 x 1 m
Densidad	1000 Kg/m ³
Viscosidad	100 kg/m-s
Capacidad calorífica	1000 J/kgK
Conductividad térmica	1 W/mK
Diferencia de temperatura	1K
Coeficiente de expansión térmica	0.003333 K ⁻¹
Número de Rayleigh	1E5
Número de particiones de la malla	81 X 81

Los resultados de la simulación y la comparación con los valores reportados se presentan en la Figura 36 donde la temperatura adimensional es graficada sobre una línea trazada en $y = 0.5$. La temperatura adimensional se calcula de la siguiente forma:

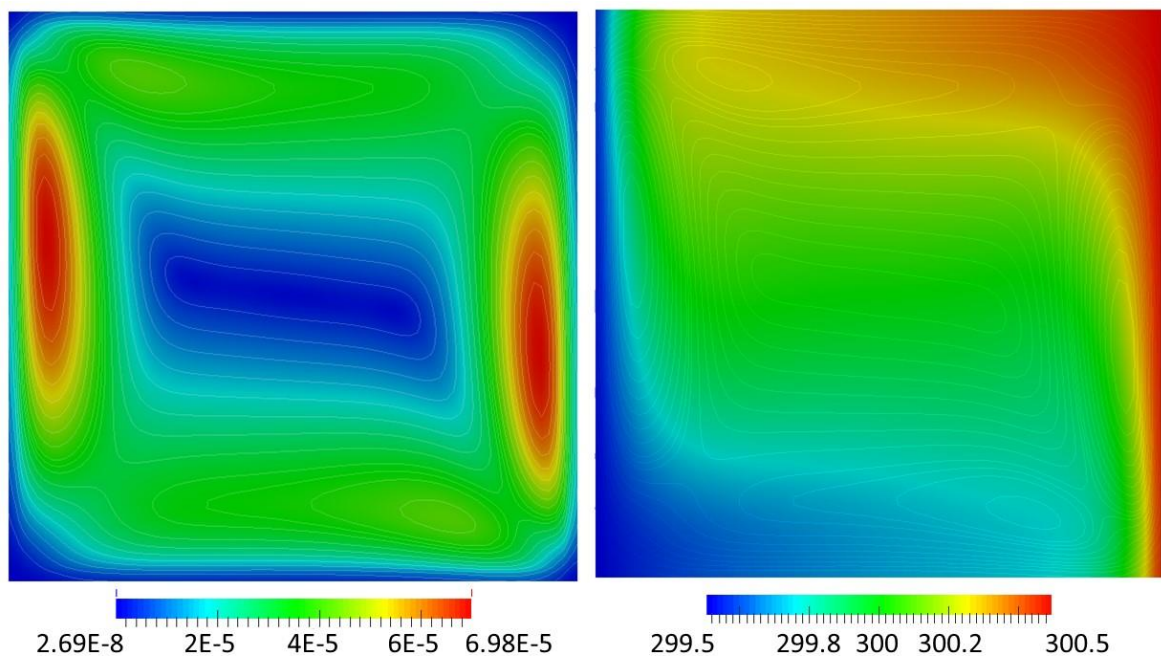
$$\text{Temperatura adimensional} = \frac{T_i - T_{\text{Pared fria}}}{T_{\text{Pared caliente}} - T_{\text{Pared fria}}} \quad \text{Ec. 293}$$

Figura 36. Comparación de los resultados de la simulación de *Buoyancy Driven Cavity* con los datos reportados por Wei et al. (2001).



La Figura 36 presenta la comparación de los resultados de la simulación con los datos reportados en la literatura. El porcentaje de desviación promedio fue estimado en 0.11% en el cálculo de la temperatura adimensional. Los contornos de magnitud de velocidad y temperatura se presentan en la Figura 37 donde se observa como la diferencia de temperatura genera el movimiento del fluido.

Figura 37. Contornos de magnitud de velocidad (m/s) (izquierda) y temperatura (K) (derecha) obtenidos en la simulación de la *Buoyancy Driven Cavity*.

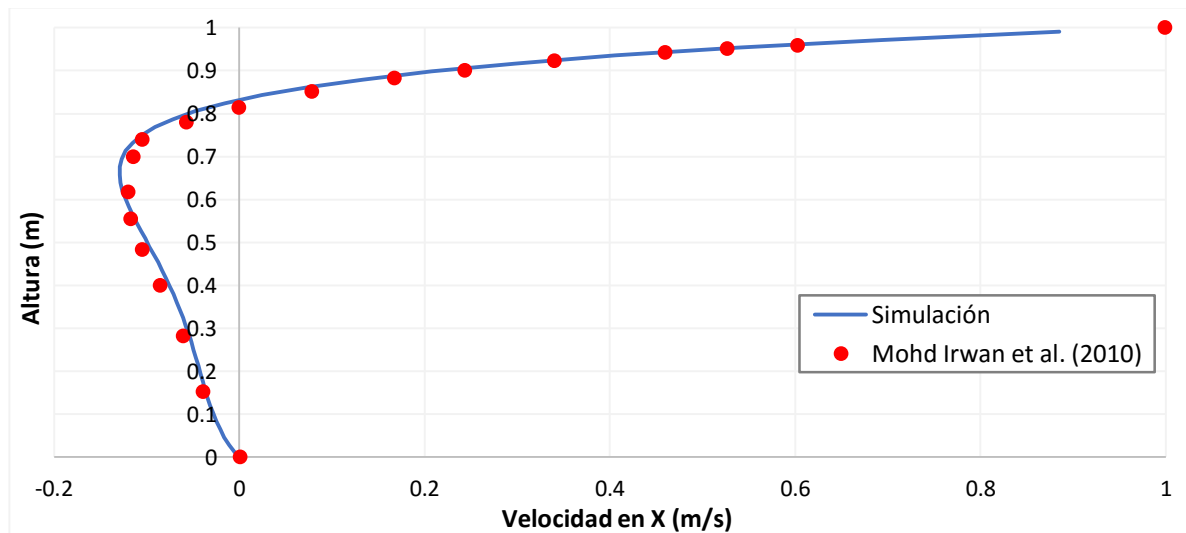


5.3.3 Validación del código con Lid Driven Cavity en medio poroso. El término porosidad (γ) acompaña todos los términos de velocidad, área y volumen en las ecuaciones de transporte, por lo tanto, es conveniente evaluar que este parámetro esté correctamente acoplado en el modelo de simulación, al igual que los términos de pérdida de momento en medio poroso. Para este propósito se realizó la simulación del modelo *Lid Driven Cavity* en medio poroso según las especificaciones dadas por Mohd Irwan *et al.* (2010) y presentadas en la Tabla 14. Para la solución de este modelo se resuelven las componentes x y y en las ecuaciones de momento, la ecuación de corrección de presión y las ecuaciones para calcular los parámetros del medio poroso; es decir, las Ecs. 49, 51, 256, 66 y 67 para una sola fase; además, se convierten de coordenadas cilíndricas a coordenadas rectangulares. Los resultados de la simulación y la comparación con los datos reportados en la literatura se presentan en la Figura 38.

Tabla 14. Parámetros para la simulación de *Lid Driven Cavity* en medio poroso.

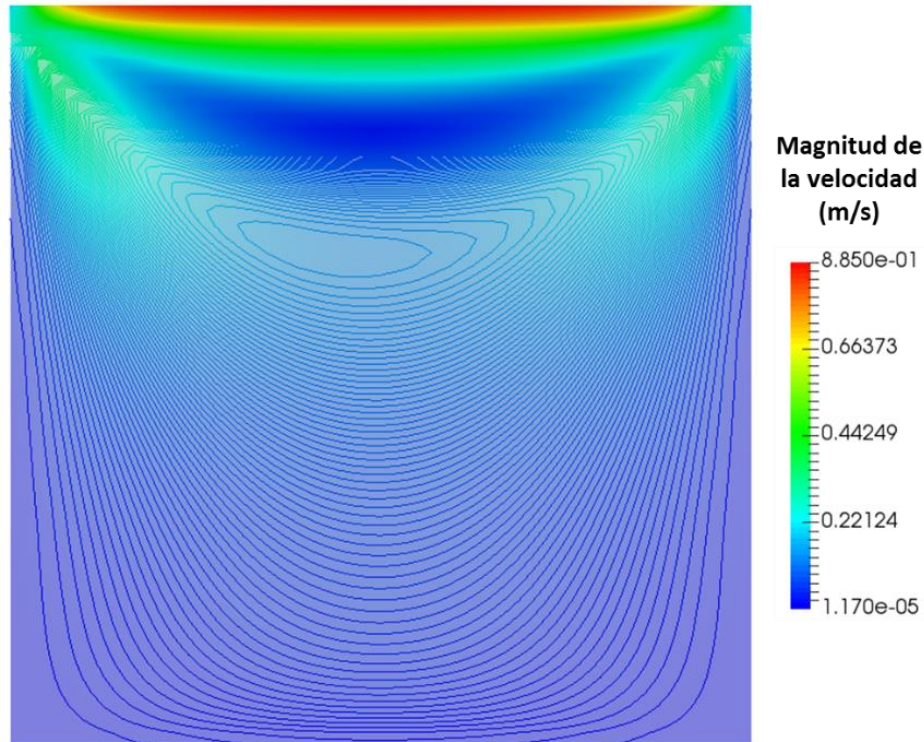
Parámetro	Valor
Dimensiones de la cavidad	1 x 1 m
Densidad	1.0 kg/m ³
Viscosidad	0.1 kg/m-s
Velocidad de la pared	1 m/s
Número de Reynolds	10
Diámetro partículas medio poroso	0.01
Porosidad	0.92712
Número de Darcy (Da)	10 ⁻³

Figura 38. Comparación de los resultados de la simulación de *Lid Driven Cavity* en medio poroso con los datos reportados por Mohd Irwan *et al.* (2010).



La Figura 38 presenta la comparación entre los datos calculados en la simulación y los valores reportados por Mohd Irwan *et al.* (2010), el porcentaje de desviación promedio en el cálculo de v_x fue estimado en 2%. La Figura 39 presenta los contornos de magnitud de velocidad donde se aprecia el efecto que genera el movimiento de la pared sobre el fluido en el medio poroso.

Figura 39. Contornos de magnitud de la velocidad y líneas de flujo (m/s) obtenidos en la simulación de *Lid Driven Cavity* en medio poroso.



5.3.4 Validación del código con el modelo de sedimentación de lodos. La simulación de sedimentación de lodos permitió verificar el modelo multifase propuesto, además los algoritmos SIMPLE y SIMPLEC multifase y la ecuación de corrección de presión multifase (Ec. 256). Por otro lado, el modelo de sedimentación tiene en cuenta el arrastre entre las fases, permitiendo validar el algoritmo de eliminación parcial (PEA) propuesto para calcular la velocidad de las fases en las Ecs. 279 y 280.

Este modelo fue realizado acorde a lo reportado por Latsa *et al.* (1999) y corresponde a una suspensión homogénea de lodos en un tanque. La aceleración gravitacional sedimenta los lodos y su concentración se incrementa en el fondo del tanque conforme el tiempo transcurre. La solución de este modelo requiere resolver las componentes x y y en las ecuaciones de momento para una fase continua (agua) y una fase dispersa (lodos). Por lo tanto, se resolvió la ecuación de corrección de

presión (Ec. 256) y los balances de momento mediante el algoritmo de eliminación parcial (PEA) (Ecs. 279 y 280), para un total de cinco ecuaciones.

Debido a que Latsa *et al.* (1999) emplearon un modelo de arrastre diferente al utilizado en este trabajo (modelo “Symmetric”, Ec. 63) fue necesario programar el modelo empleado por estos autores y se presenta a continuación:

$$\rho_{mezcla} = \alpha_{agua}\rho_{agua} + \alpha_{lodo}\rho_{lodo} \quad \text{Ec. 294}$$

$$Re = \frac{\rho_{agua}d_{lodo}|\overrightarrow{v_{agua}} - \overrightarrow{v_{lodo}}|}{\mu_{mezcla}} \quad \text{Ec. 295}$$

$$C_D = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{24(1 + 0.1Re^{0.75})}{Re} & \Rightarrow Re \leq 1000 \\ 0.44 & \Rightarrow Re > 1000 \end{array} \right\} \quad \text{Ec. 296}$$

$$\mu_{mezcla} = \mu_{agua} \left(1 - \frac{\alpha_{lodo}}{\alpha_{lodo-max}} \right)^{-2.5\alpha_{lodo-max}} \quad \text{Ec. 297}$$

$$K_{AL} = \frac{3C_D\alpha_{lodo}\rho_{agua}|\overrightarrow{v_{agua}} - \overrightarrow{v_{lodo}}|}{4d_{lodo}} \quad \text{Ec. 298}$$

El diámetro de las partículas de lodo (d_{lodo}) fue reportado en 75 μ m, la fracción volumétrica máxima de lodos ($\alpha_{lodo-max}$) no fue reportada, sin embargo fue extrapolada de las figuras reportadas obteniéndose un valor de 0.57. El compendio de los parámetros empleados en la simulación se presenta en la Tabla 15.

Tabla 15. Parámetros para la simulación de la sedimentación de lodos.

Parámetro	Valor
Altura del tanque	1 m
Diámetro del tanque	0.3 m
Densidad de los lodos	2500 kg/m ³
Densidad agua	1000 kg/m ³
Fracción volumétrica de lodos inicial	0.2

La Figura 40 presenta la comparación de los resultados obtenidos en la simulación de la sedimentación de lodos con los datos reportados por Latsa *et al.* (1999). Los datos fueron graficados sobre el eje central del tanque y presentados para valores de tiempo de 100, 200 y 300 segundos. El porcentaje de desviación promedio en el cálculo de la fracción volumétrica de lodos fue estimado en 5%. La Figura 41 presenta los contornos de fracción volumétrica de lodos para los mismos tiempos de simulación donde se aprecia más claramente el proceso de sedimentación en el tanque.

Figura 40. Comparación de los resultados de la simulación de sedimentación de lodos con los datos reportados por Latsa *et al.* (1999).

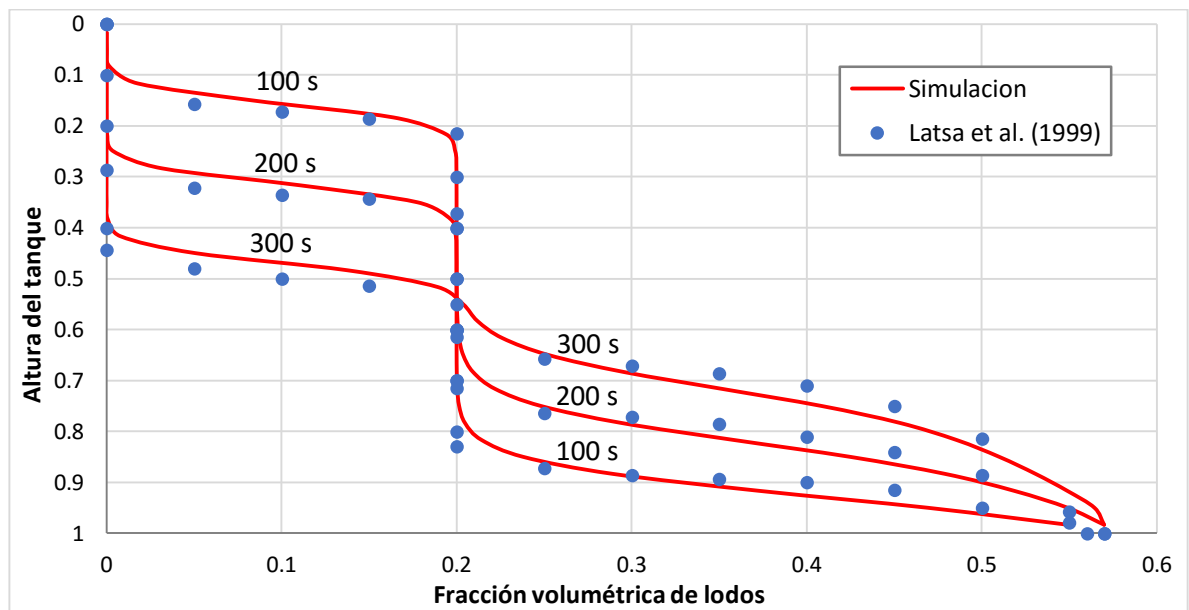
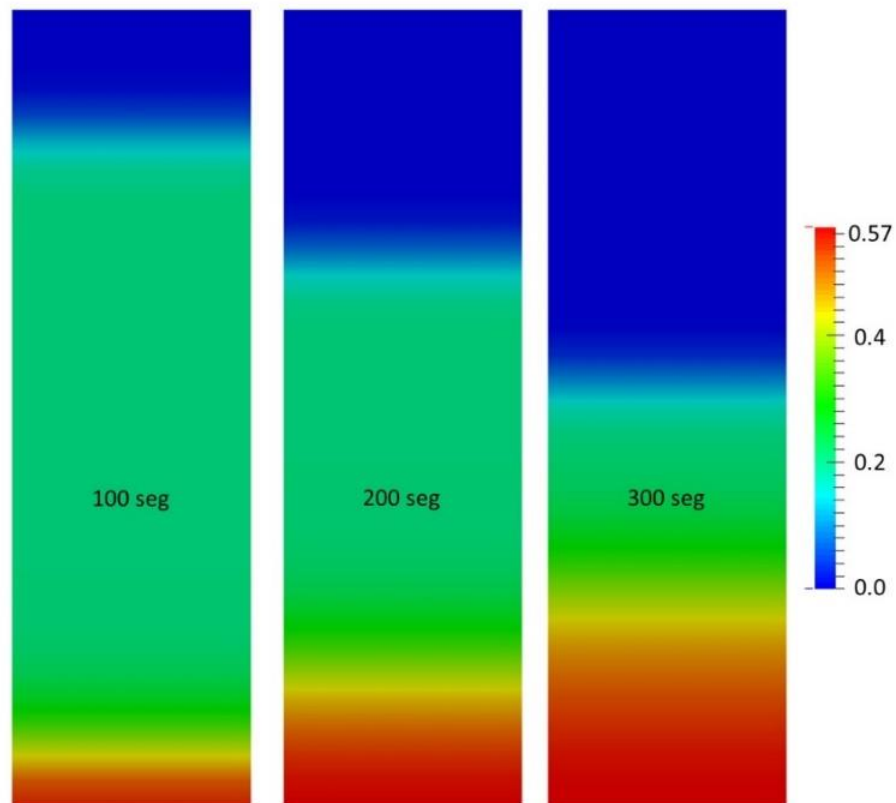


Figura 41. Contornos de fracción volumétrica de lodos obtenidos en la simulación de sedimentación en función del tiempo.



5.3.5 Conclusiones de la validación del código. Con la simulación de *Lid Driven Cavity* y *Buoyancy Driven Cavity* se validó el cálculo del campo de velocidad y temperatura, la corrección de presión (balance de masa), y el acoplamiento presión – velocidad. El porcentaje de desviación promedio de los resultados de las simulaciones con los datos reportados en la literatura fue inferior al 1%. Esto indica que el código de simulación desarrollado calcula correctamente los balances de masa, momento y energía en modelos bidimensionales para una sola fase.

Con la simulación del modelo de *Lid Driven Cavity* en medio poroso se validó el efecto que tiene este medio en el cálculo de las ecuaciones de momento y la ecuación de corrección de presión. También se validaron las ecuaciones propuestas para calcular los parámetros del medio poroso. El porcentaje de desviación promedio de los resultados de las simulaciones con los datos reportados en la literatura fue estimado en 2%, lo que indica que el modelo calcula correctamente el efecto que el medio poroso tiene sobre el desarrollo del flujo.

Con la simulación de la sedimentación de lodos se validó el cálculo de las velocidades, del arrastre, del algoritmo PEA, de la corrección de presión (balance de masa) y del acoplamiento presión – velocidad para modelos multifase. El porcentaje de desviación promedio de los resultados de las simulaciones con los datos reportados en la literatura fue estimado en 5%. Esto indica que el código de simulación desarrollado en este trabajo calcula correctamente los balances de masa y momento en modelos bidimensionales para dos fases entre las cuales se presenta arrastre.

5.4 SIMULACIÓN DEL REACTOR DE COQUIZACION: RESULTADOS

5.4.1 Parámetros de simulación y datos experimentales. El propósito del modelamiento desarrollado en este trabajo era simular una corrida experimental de la planta piloto del ICP y de esta forma, validar los resultados de las simulaciones con los datos experimentales disponibles. No obstante, se cuenta con pocos datos experimentales para validar los resultados del modelo de simulación del reactor de coquización. Entre ellos se conoce la cantidad de coque y productos generados al final de cada corrida, el tiempo de duración de una corrida (12 horas), el volumen de coque formado al final de un experimento (entre 60% y 90% del volumen del reactor) y que el enfriamiento de la cama de coque con un flujo de nitrógeno toma aproximadamente una hora. Sin embargo, no se conocen las propiedades ni las dimensiones de la cama de coque. Los parámetros bajo los cuales se desarrollaron las corridas experimentales y las simulaciones se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16. Parámetros de simulación y datos conocidos.

Parámetro	Valor
Flujo de carga de residuo	5 g/min
Temperatura entrada residuo	370°C
Temperatura pared reactor	510°C
Diámetro del reactor	62.71 mm (2.5 NPS, SCH 40)
Longitud del reactor	0.5692 m
Duración de una corrida	12 horas
Duración del enfriamiento del coque	Aprox. 1 hora
Flujo de N ₂ de enfriamiento	Aprox. 124 cm ³ /s

5.4.2 Simulación de una corrida de doce horas. Anteriormente se explicó que la balanza termogravimétrica no permite recoger los productos destilables, por este motivo las propiedades de estos productos fueron medidas directamente de productos obtenidos en la planta piloto del ICP de los cuales solamente tres se encuentran disponibles, los que corresponden a los residuos 1, 2 y 3; por esta razón, únicamente fueron realizadas simulaciones con estos residuos.

Las simulaciones parten de un tiempo cero inicial donde las velocidades y las presiones son nulas, las fracciones volumétricas de residuo y coque también son nulas y la fracción volumétrica de destilables en un valor de uno (1.0). En planta piloto en el tiempo cero el reactor se encuentra lleno de nitrógeno, más tener en cuenta el nitrógeno en la simulación significa resolver cuatro ecuaciones más durante las doce horas de la corrida sin que esto represente un aporte significativo en los resultados, por esta razón se decidió iniciar con el reactor lleno de destilables. Esto no afecta los resultados, ya que la cantidad adicional de destilables se conoce (cantidad correspondiente al reactor lleno de destilables) y para calcular la cantidad total producida al final de la corrida simplemente se le resta la cantidad inicial. En operación industrial el reactor arranca corrida lleno de productos ya que éstos son empleados para precalentamiento.

En dinámica de fluidos se suele presentar los resultados en forma de contornos de color con un rango que se presenta en un mapa de colores. De esta manera es fácil visualizar los resultados que han sido calculados para un dominio bidimensional. Debido a que el campo de velocidad tiene dos componentes, es preferible presentar la velocidad con una magnitud y no como un vector. La magnitud de la velocidad se calcula con la siguiente expresión:

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$$

Ec. 299

- **Corrida con residuo 1.** Las Figuras 42 a 44 presentan los contornos de fracción volumétrica, temperatura, velocidad y presión obtenidas para tiempos de corrida de 4, 8 y 12 horas con el residuo 1.

Figura 42. Resultados simulación, 4 horas de corrida con residuo 1.

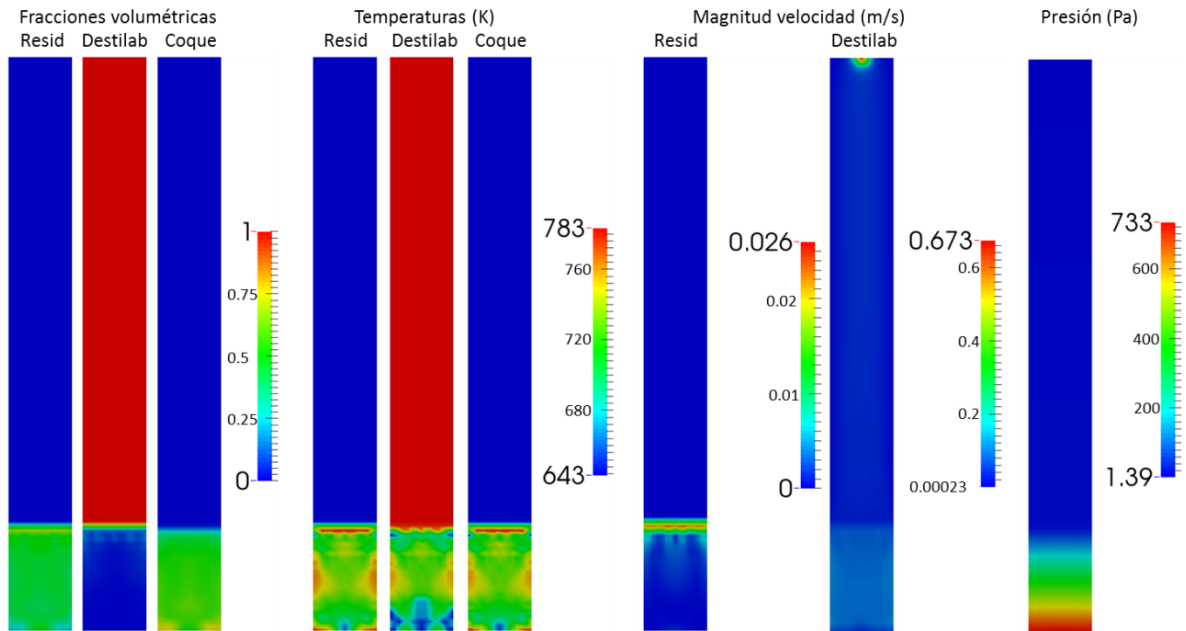
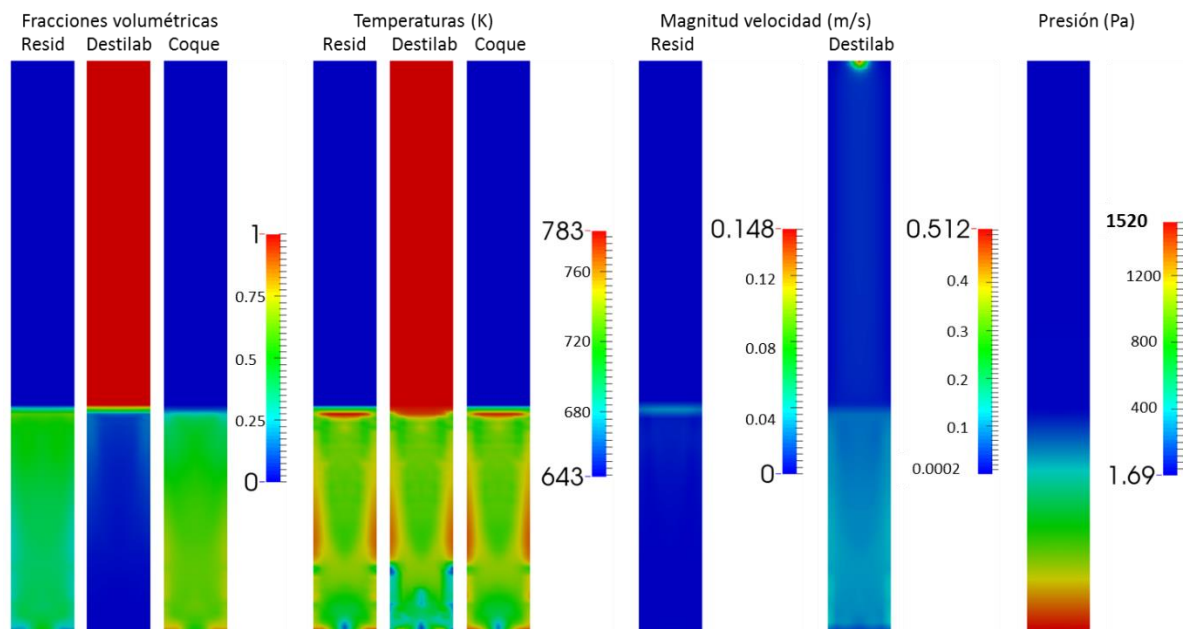
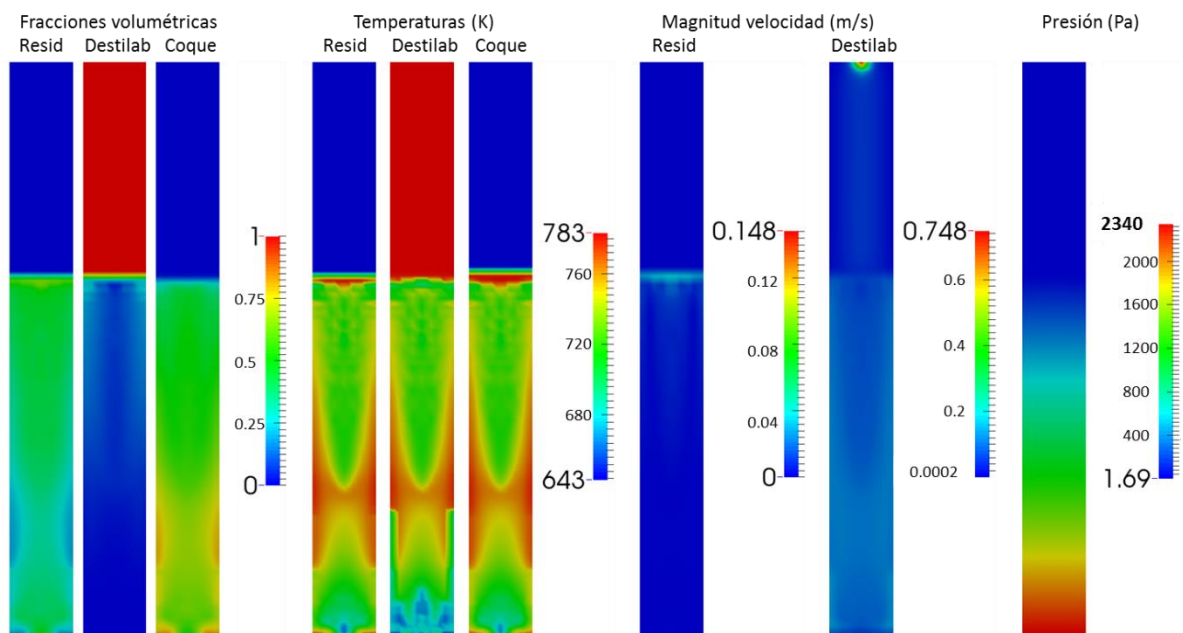


Figura 43. Resultados simulación, 8 horas de corrida con residuo 1.



En la Figura 42 se observa como el reactor comienza a llenarse con coque y residuo los cuales se encuentran aproximadamente a la misma altura dentro del reactor. Las temperaturas del residuo y del coque por encima de la cama de coque presentan un valor de 643K (la temperatura más baja del sistema) el cual es asignado por el simulador que está programado para asignar la temperatura más baja del sistema en los volúmenes con fracción volumétrica igual a cero. Esta condición fue programada para evitar errores numéricos en el cálculo generados en volúmenes con temperatura igual a cero.

Figura 44. Resultados simulación, 12 horas de corrida con residuo 1.



En la Figura 43 se observa como la altura de la cama de coque ha llegado aproximadamente a la mitad de la altura del reactor, también se observa como la velocidad de los destilables aumenta al atravesar la cama de coque debido a la reducción en el área de flujo, sin embargo la velocidad más alta se encuentra localizada en la parte superior, en el orificio de salida del reactor.

En la Figura 44 se observa la altura final de la cama de coque después de 12 horas de corrida y como la fracción volumétrica de coque es mayor junto a la pared del reactor. También se observa que la temperatura de las tres fases es similar. La fracción volumétrica de residuo muestra una pequeña capa de líquido encima de la cama de coque la cual muestra un aumento súbito de la velocidad en los contornos de magnitud de velocidad de la fase residuo. Este fenómeno ocurre debido a que la mayor velocidad de la fase destilables genera un arrastre (*drag*) sobre la fase residuo. Por último, se puede observar como la cama de coque genera un aumento significativo en la caída de presión.

- **Corrida con residuo 2.** Las Figuras 45 a 47 presentan los contornos de fracción volumétrica, temperatura, velocidad y presión obtenidas para tiempos de corrida de 4, 8 y 12 horas con el residuo 2.

Figura 45. Resultados simulación, 4 horas de corrida con residuo 2.

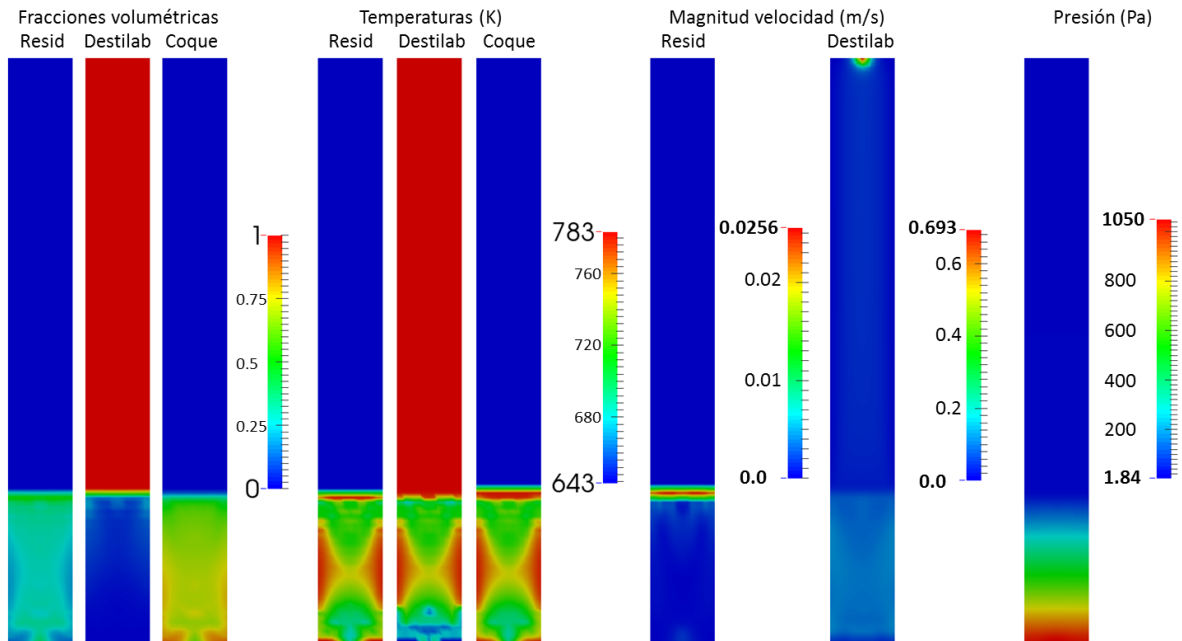
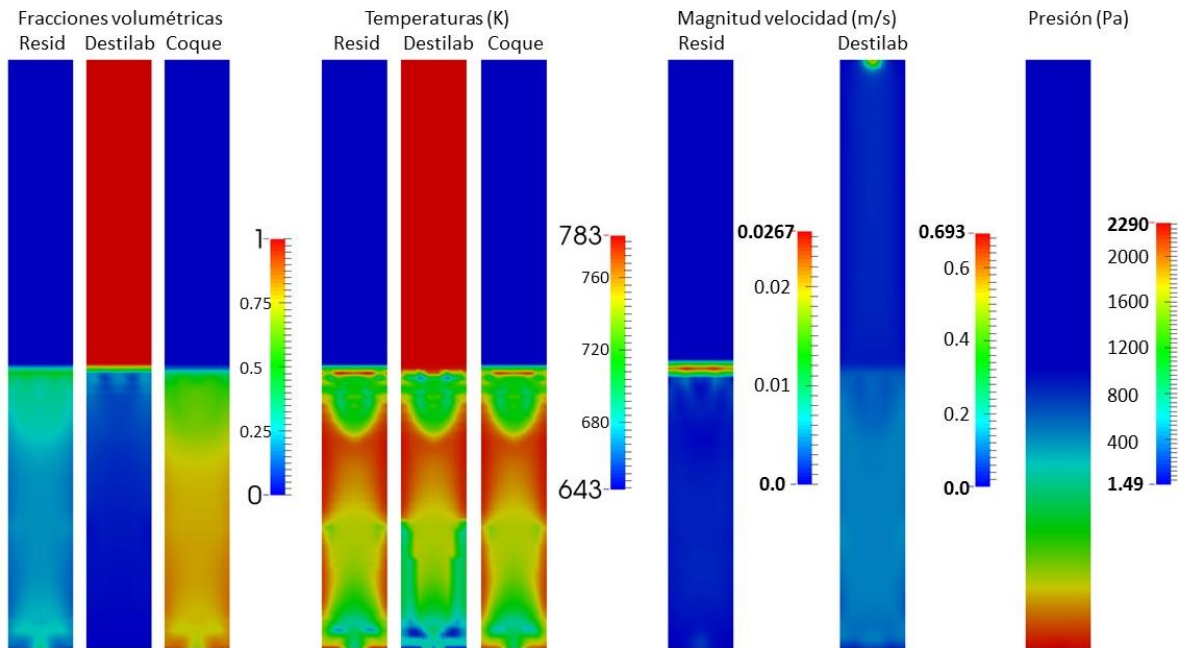


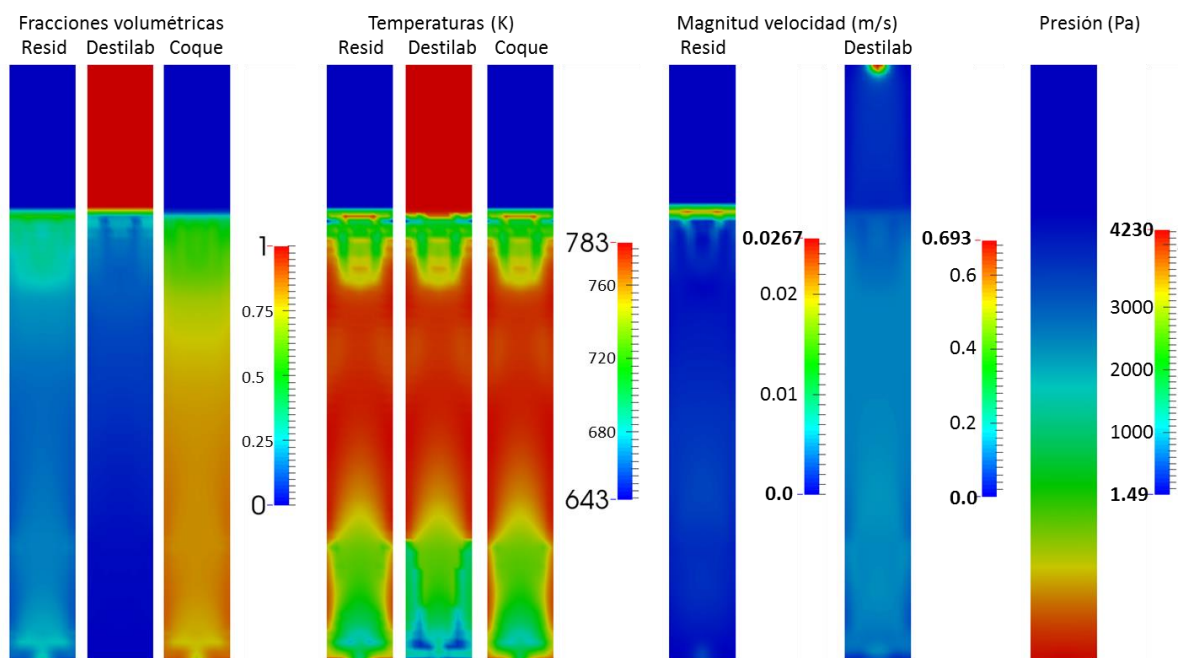
Figura 46. Resultados simulación, 8 horas de corrida con residuo 2.



En la Figura 45 se observa como el reactor comienza a llenarse con coque y residuo los cuales se encuentran prácticamente a la misma altura dentro del reactor. Además, se puede apreciar que se ha producido una mayor cantidad de coque respecto al residuo 1 durante el mismo tiempo de corrida (Figura 42).

En la Figura 46 se observa como la altura de la cama de coque ha llegado a la mitad de la altura del reactor, además como la velocidad de los destilables aumenta al atravesar la cama de coque debido a la reducción en el área de flujo, sin embargo la velocidad más alta se encuentra localizada en la parte superior, en el orificio de salida del reactor.

Figura 47. Resultados simulación, 12 horas de corrida con residuo 2.

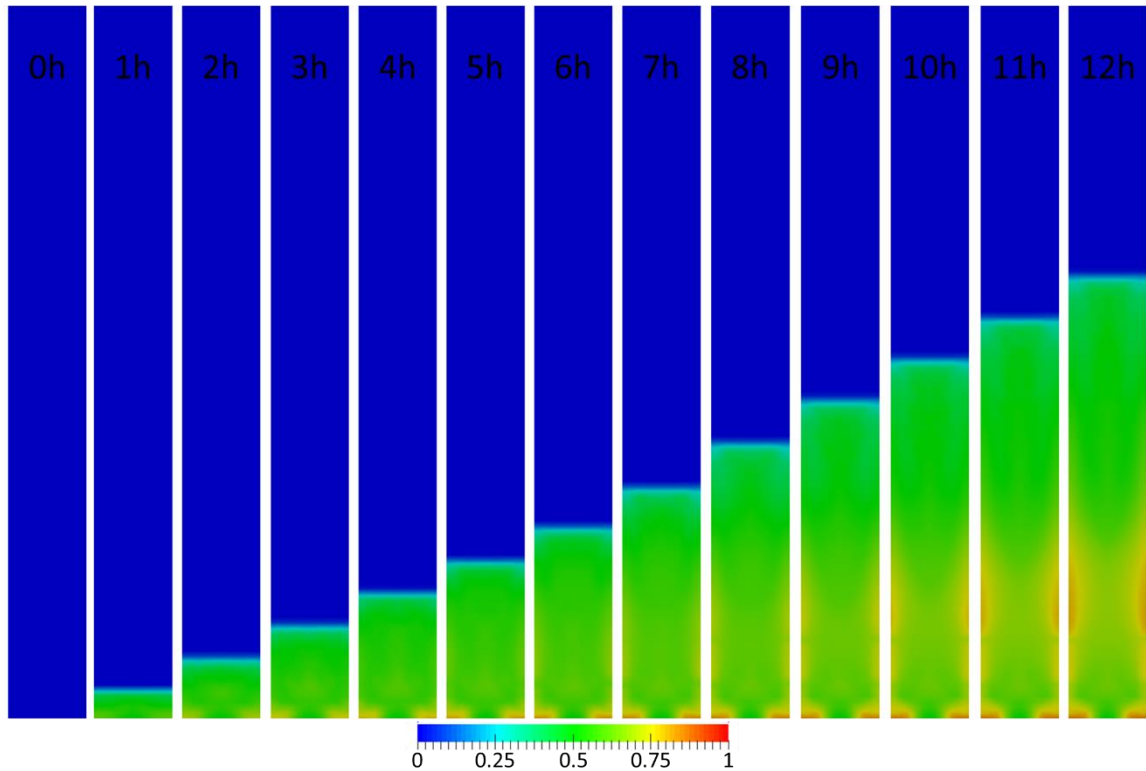


En la Figura 47 se observa la altura final de la cama de coque después de 12 horas de corrida y como la fracción volumétrica de coque es mayor junto a la pared y al fondo del reactor. También se observa que la temperatura de las tres fases es similar. Al igual que con el residuo 1, se observa arrastre de la fase destilables sobre la fase residuo inmediatamente encima de la cama de coque. Por último, se puede observar como la cama de coque genera un aumento significativo en la caída de presión.

- **Corrida con residuo 3.** Los resultados de la simulación de la corrida con residuo 3 son similares a los obtenidos con el residuo 2, por tal razón, se encuentran en la sección de anexos de este trabajo.

- **Formación de la cama de coque.** Las Figuras 48 y 49 presentan los contornos de fracción volumétrica de coque y su evolución en el tiempo desde el inicio hasta completar las 12 horas de corrida. La Figura 48 muestra un crecimiento constante de la cama de coque del residuo 1, además muestra como la fracción volumétrica de coque es mayor junto a la pared de la parte inferior del reactor.

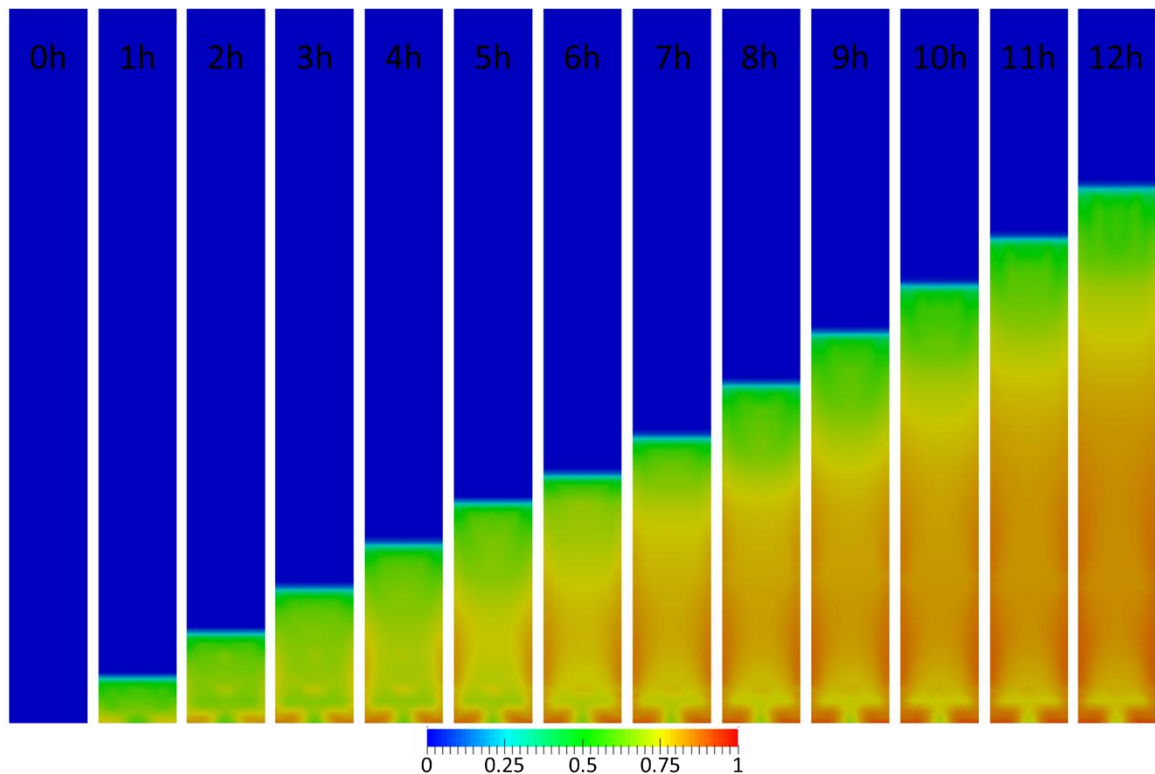
Figura 48. Fracción volumétrica de coque en función del tiempo con residuo 1.



La Figura 49 presenta un crecimiento constante de la cama de coque del residuo 2 y muestra una fracción volumétrica de coque en promedio mayor a la encontrada con el residuo 1. Al igual que con el residuo 1, se puede observar que la fracción volumétrica de coque es mayor junto a la pared del reactor. La parte superior de la cama presenta un valor constante de la concentración de coque en el tiempo mientras que en la parte inferior, la concentración de coque aumenta con el tiempo.

El residuo 3 presenta resultados similares a los obtenidos con el residuo 2, por tal razón, se encuentran en la sección de anexos de este trabajo.

Figura 49. Fracción volumétrica de coque en función del tiempo con residuo 2.



• **Fracciones volumétricas.** Las fracciones volumétricas en el centro del reactor ($r = 0$) de residuo, destilables y coque en función del tiempo para los tres residuos se presentan en las Figuras 50 a 52.

La Figura 50 muestra la fracción volumétrica de las 3 fases para tiempos de corrida de 4, 8 y 12 horas con el residuo 1. Al igual que en los contornos (Figuras 41 a 43) se observa como el residuo y la cama de coque tienen la misma altura dentro del reactor y por encima de la cama de coque solamente se encuentra destilables. La fracción volumétrica de destilables dentro de la cama de coque es baja, entre 0.1 y 0.15 y por encima aumenta súbitamente a un valor de 1.

La Figura 51 muestra la fracción volumétrica de las 3 fases para tiempos de corrida de 4, 8 y 12 horas con el residuo 2. La fracción volumétrica de destilables dentro de la cama de coque es baja, entre 0.1 y 0.25 y por encima aumenta a un valor de 1. Se observa una cama de coque de mayor tamaño respecto a la obtenida con el residuo 1.

Figura 50. Fracciones volumétricas en el centro del reactor ($r=0$) obtenidas en la corrida con residuo 1.

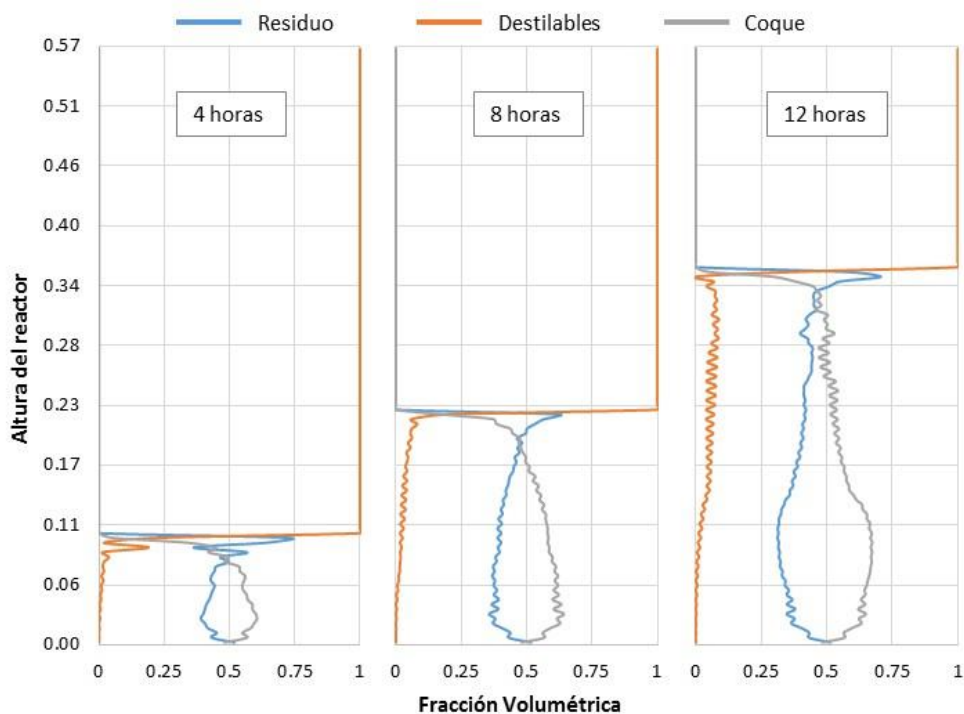


Figura 51. Fracciones volumétricas en el centro del reactor ($r=0$) obtenidas en la corrida con residuo 2.

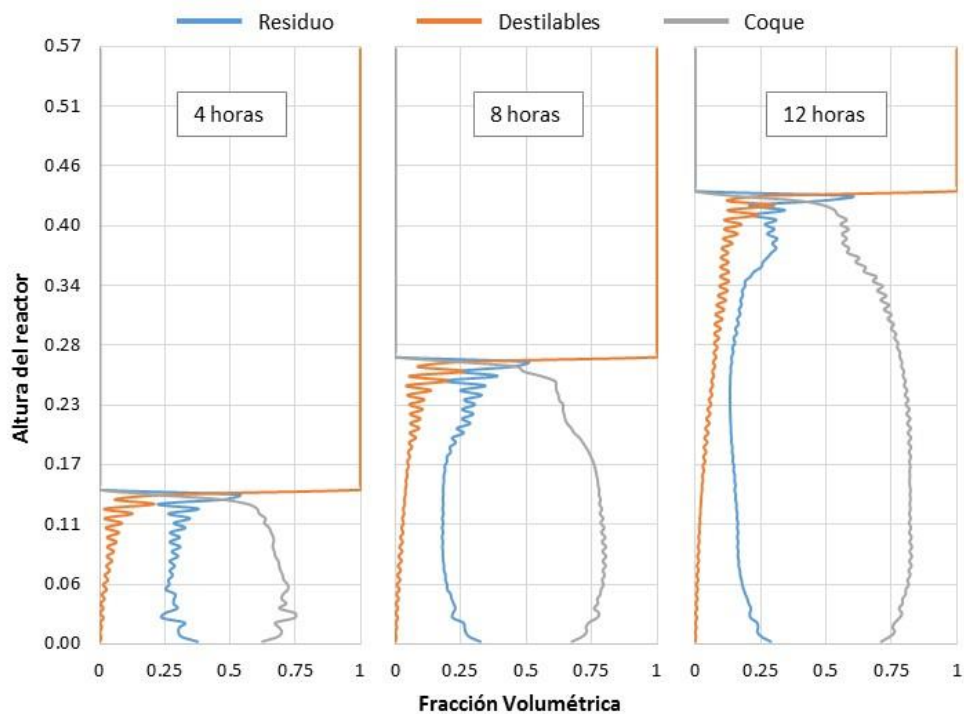
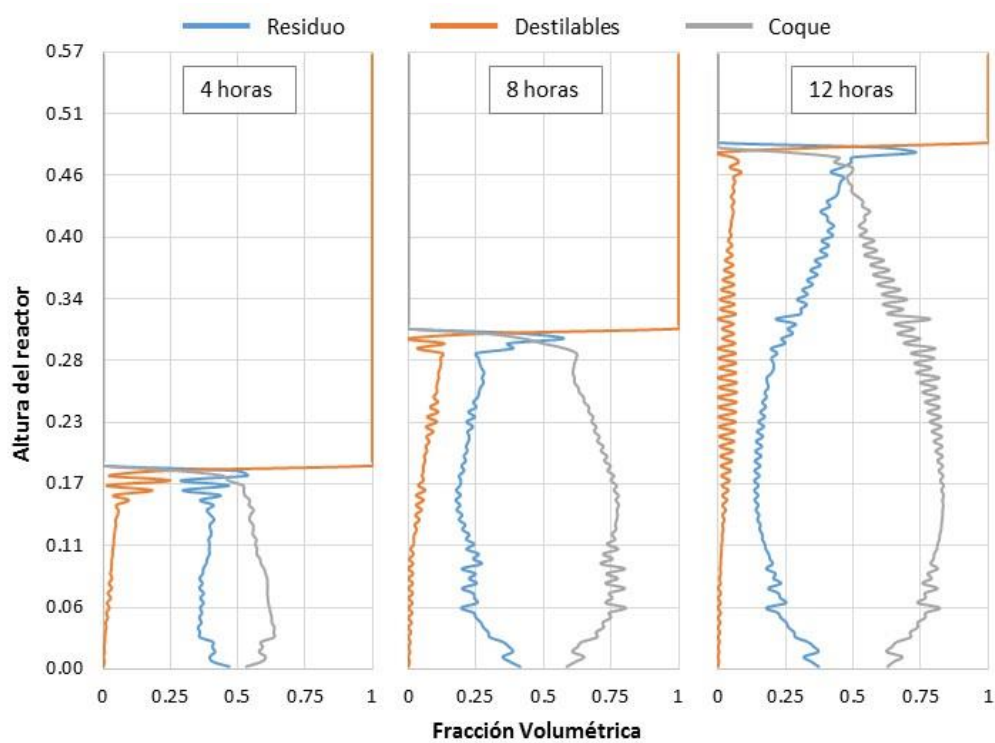


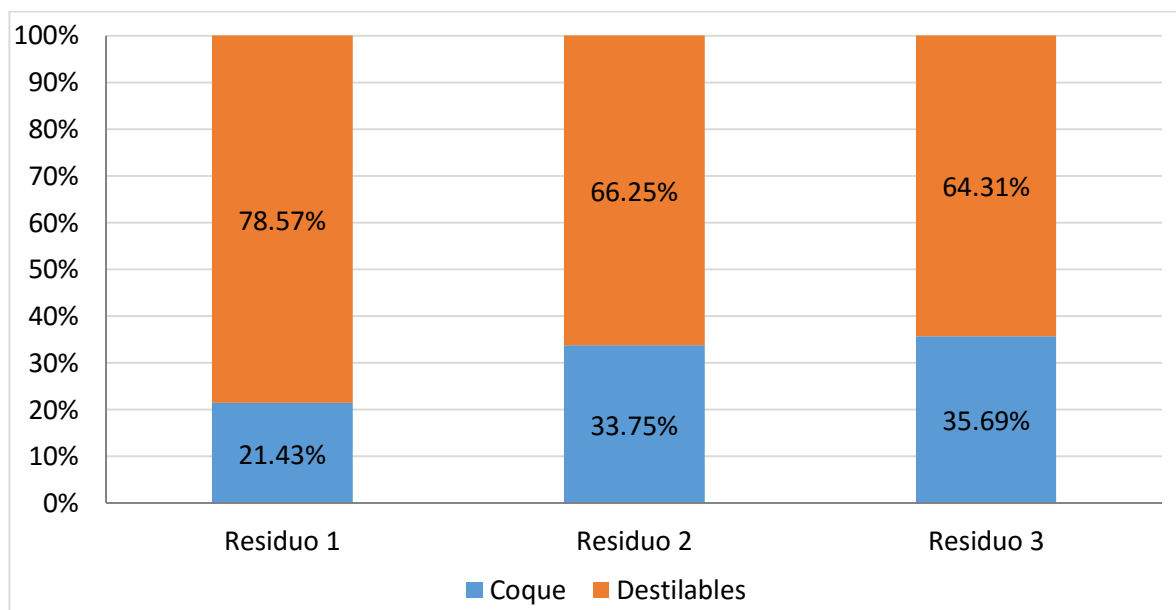
Figura 52. Fracciones volumétricas en el centro del reactor ($r=0$) obtenidas en la corrida con residuo 3.



La Figura 52 muestra la fracción volumétrica de las 3 fases para tiempos de corrida de 4, 8 y 12 horas con el residuo 3. El residuo y la cama de coque tienen la misma altura dentro del reactor y por encima de la cama de coque solamente se encuentra destilables. La fracción volumétrica de destilables dentro de la cama de coque es baja, entre 0.1 y 0.15 y por encima aumenta a un valor de 1. La cama de coque es similar a la obtenida con el residuo 2 pero de mayor altura.

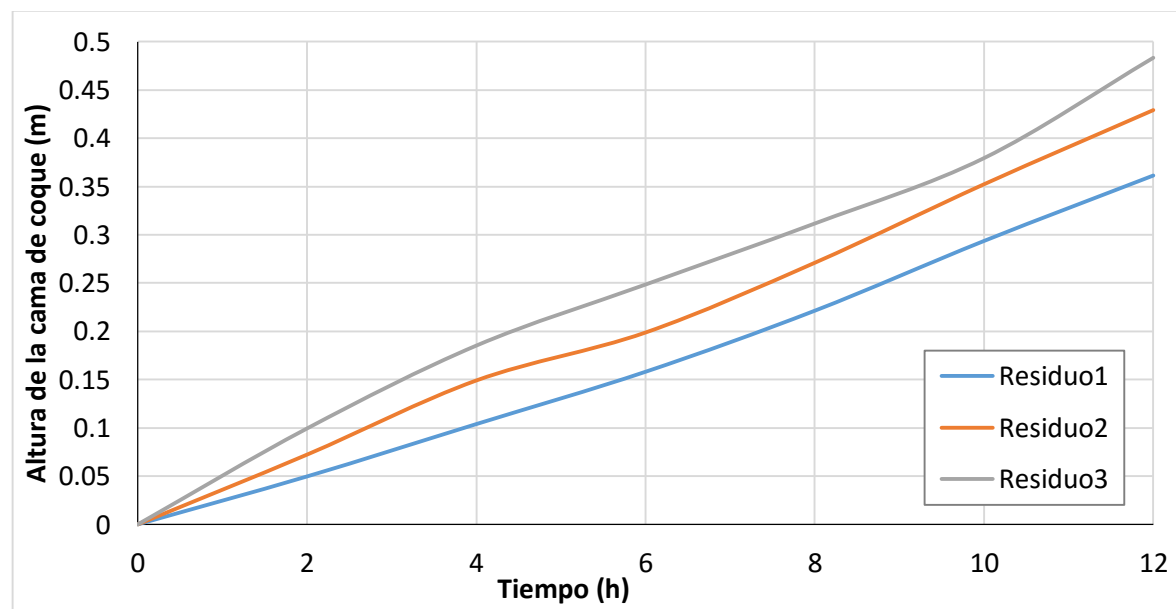
- **Resultados consolidados.** La Figura 53 presenta los resultados consolidados de la cantidad total en peso de coque y destilables producidos en cada corrida. El residuo 3 es el que produce la mayor cantidad de coque mientras que el residuo 1 produce la menor cantidad. Estos resultados son coherentes con los experimentos en la balanza termogravimétrica ya que en ésta también se obtuvo la mayor cantidad de coque con el residuo 3 y la menor cantidad de coque con el residuo 1.

Figura 53. Resultados consolidados de coque y destilables producidos (porcentaje en peso).



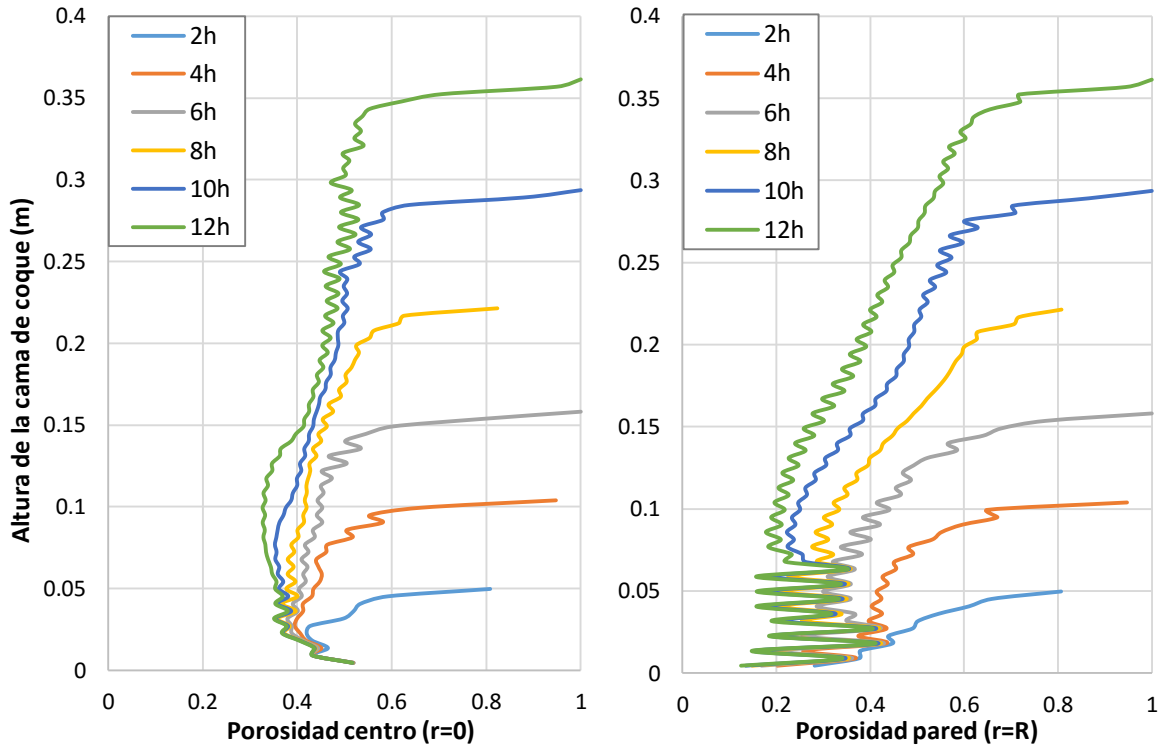
• **Evolución de la altura de las camas de coque.** La Figura 54 presenta la evolución de la altura de las camas de coque en función del tiempo para los tres residuos. El residuo 3 genera la cama de coque de mayor altura mientras que el residuo 1 genera la cama de coque de menor altura, lo cual es correspondiente con la cantidad de coque producido por cada residuo.

Figura 54. Evolución de la altura de las camas de coque en función del tiempo.



- **Porosidades de las camas de coque.** Las porosidades de las camas de coque obtenidas en las simulaciones se presentan en forma clásica de gráfico de dispersión en las Figuras 55 a 57. La Tabla 17 presenta un consolidado de la altura de las camas de coque y las porosidades obtenidas junto a la pared y en el centro del reactor. La porosidad promedio de menor valor se obtiene con el residuo 2 mientras que la de mayor valor se obtiene con el residuo 1.

Figura 55. Porosidades de la cama de coque, residuo 1.



La Figura 55 muestra la porosidad de la cama de coque obtenida para el residuo 1 junto a la pared ($r = R$) y en el centro del reactor ($r = 0$) para tiempos de corrida de 2, 4, 6, 8, 10 y 12 horas. Se observa como la porosidad de la cama de coque es menor junto a la pared que en el centro del reactor y como esa porosidad aumenta con la altura de la cama. Se observa también una oscilación en la porosidad junto a la pared en los primeros 5cm de altura del reactor, este fenómeno será explicado más adelante.

La Figura 56 muestra la porosidad de la cama de coque obtenida para el residuo 2 junto a la pared y en el centro del reactor para tiempos de corrida de 2, 4, 6, 8, 10 y 12 horas. Al igual que en la Figura 55, la porosidad de la cama de coque es menor junto a la pared que en el centro del reactor y esa porosidad aumenta con la altura de la cama. Se observa también una oscilación en la porosidad junto a la pared.

Figura 56. Porosidades de la cama de coque, residuo 2.

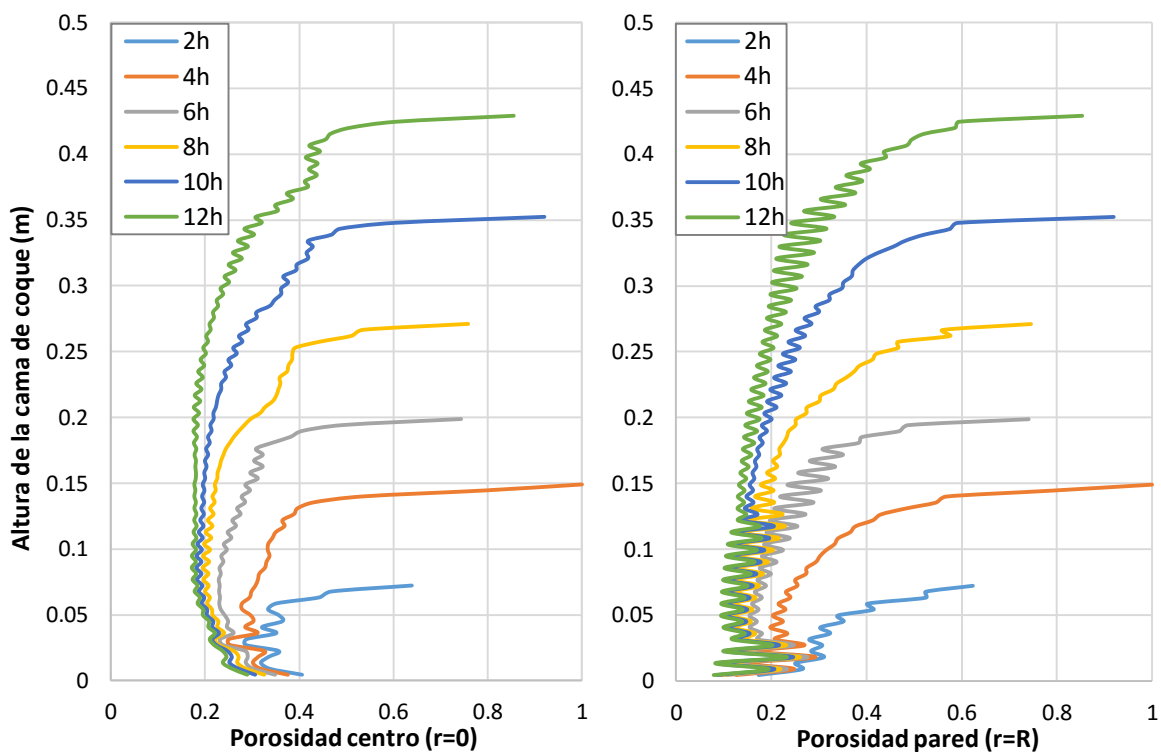


Figura 57. Porosidades de la cama de coque, residuo 3.

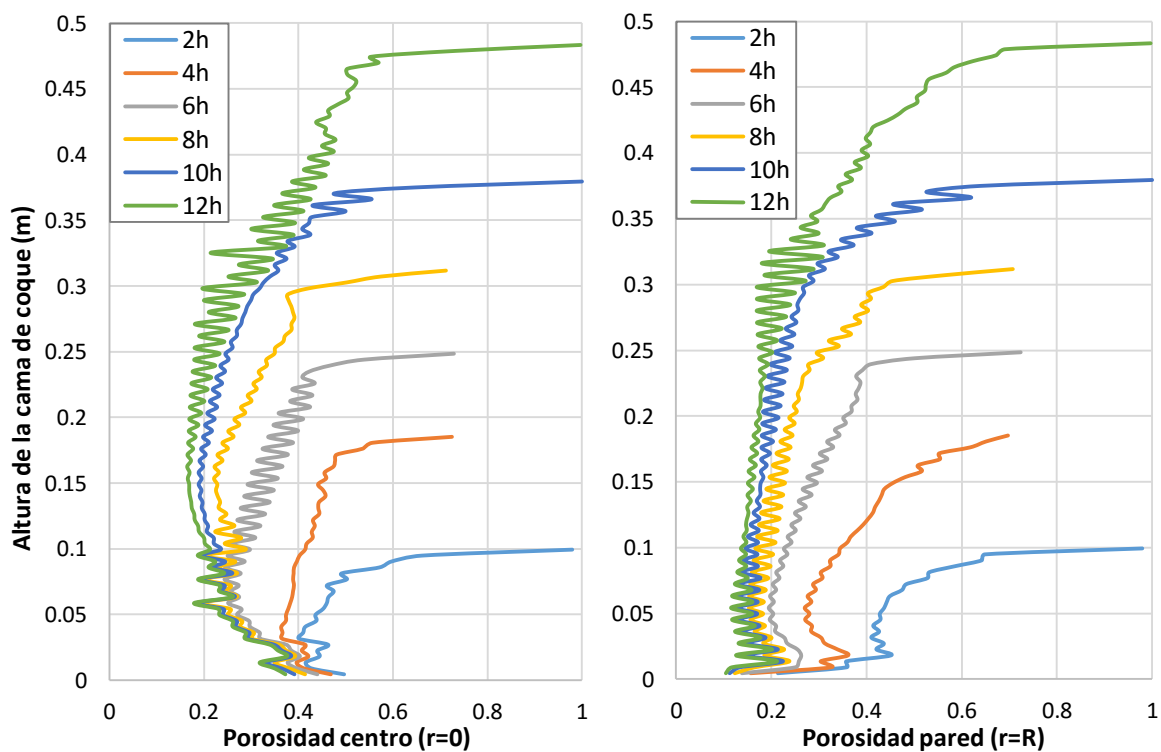


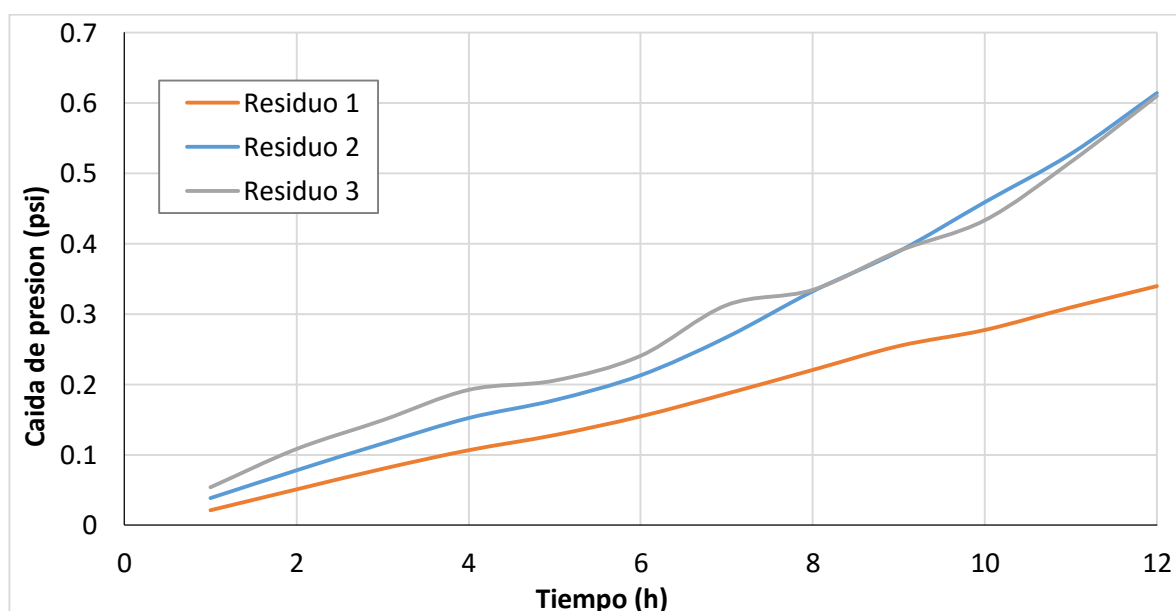
Tabla 17. Consolidado de la altura de la cama de coque y las porosidades obtenidas en cada simulación.

	Altura de la cama de coque (m)	Porosidad promedio pared	Porosidad promedio centro	Porosidad promedio total
Resid. 1	0.3614	0.3872	0.4501	0.4351
Resid. 2	0.4292	0.2211	0.2526	0.2416
Resid. 3	0.4834	0.2577	0.3027	0.29

La Figura 57 muestra la porosidad de la cama de coque obtenida para el residuo 3 junto a la pared y en el centro del reactor para tiempos de corrida de 2, 4, 6, 8, 10 y 12 horas. Al igual que con los otros dos residuos, se observa como la porosidad de la cama de coque es menor junto a la pared que en el centro del reactor y como esa porosidad aumenta con la altura de la cama. Se observa también una oscilación en la porosidad junto a la pared.

- **Caída de presión.** La Figura 58 presenta la caída de presión a través del reactor durante la corrida de operación para los 3 residuos. Como es de esperarse la caída de presión para el residuo 1 es menor ya que genera la cama de coque más pequeña y más porosa.

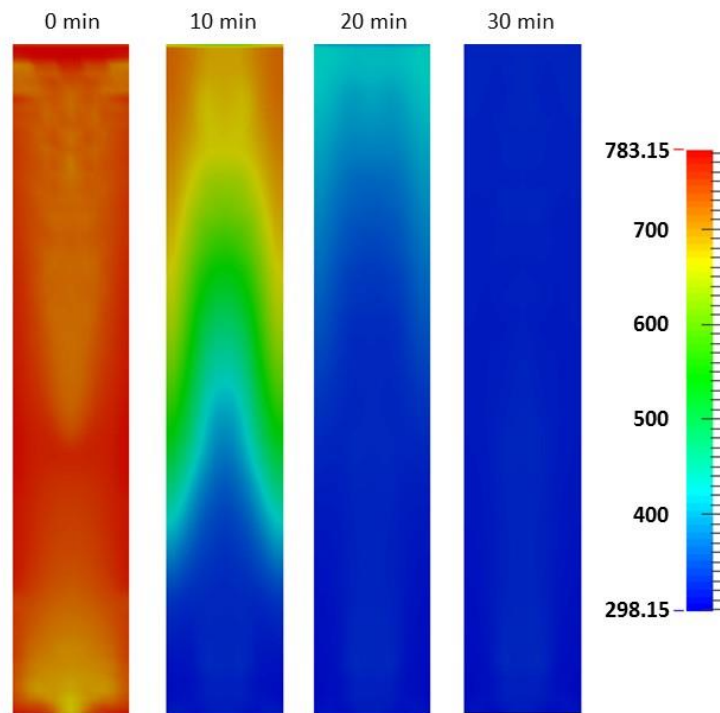
Figura 58. Caída de presión (psi) en función del tiempo para los 3 residuos.



5.4.3 Simulación del enfriamiento de la cama de coque. En la operación de la planta piloto del ICP cuando se completan las 12 horas de corrida se cierra la válvula de alimentación y el reactor se deja con el horno prendido de 20 a 30 minutos para terminar de coquizar el remanente de residuo que aún queda en el reactor. Luego se apaga el horno y se comienza a enfriar la cama de coque con un flujo de nitrógeno. A continuación se presenta la simulación del enfriamiento de la cama de coque obtenida en la simulación de la corrida de operación. El modelamiento matemático no requiere ninguna modificación, únicamente se cambia la fase residuo por una fase nueva que es nitrógeno y se modifica la condición de frontera en la pared de una temperatura fija a un gradiente de temperatura igual a cero en la dirección normal a la pared de forma que ésta se enfría al mismo tiempo que la cama de coque, así:

$$\frac{\partial T_{Pared}}{\partial n} = 0 \quad \text{Ec. 300}$$

Figura 59. Temperatura (K) calculada en el enfriamiento de la cama de coque producida por el residuo 1.



La Figura 59 muestra la temperatura de la cama de coque obtenida con el residuo 1 para tiempos de 0, 10, 20 y 30 minutos de enfriamiento con nitrógeno. El enfriamiento se lleva a cabo de abajo hacia arriba ya que la entrada de nitrógeno se produce por el fondo del reactor. Se observa que 30 minutos son suficientes para que la cama de coque se enfríe a una temperatura de alrededor de 50°C.

Figura 60. Temperatura (K) calculada en el enfriamiento de la cama de coque producida por el residuo 2.

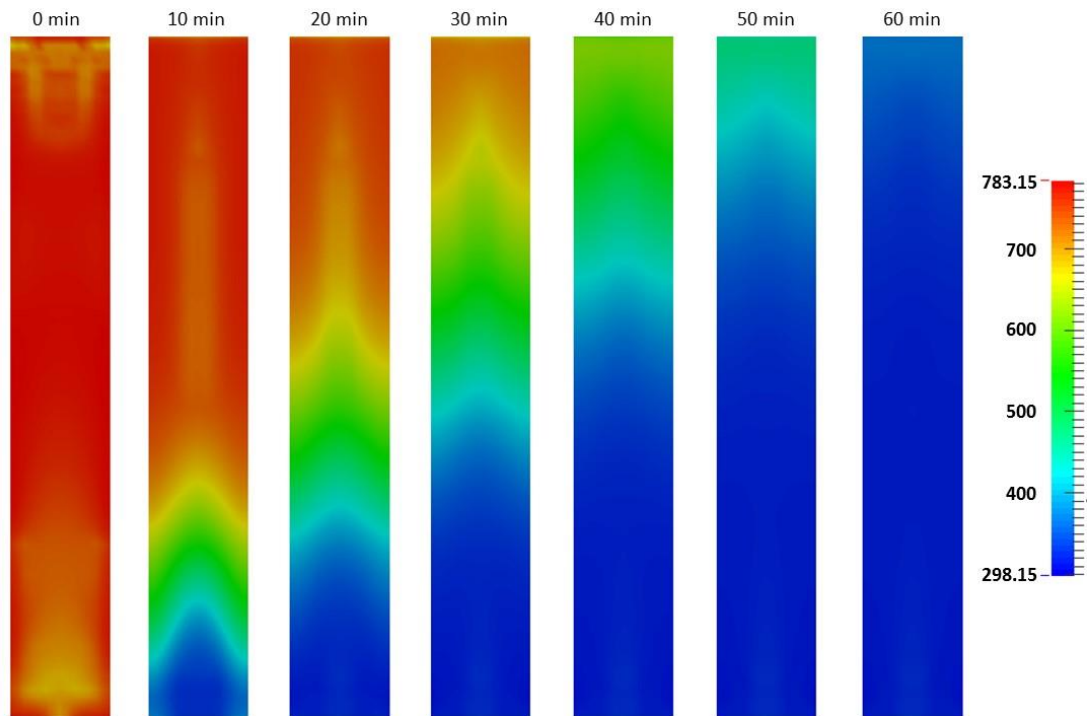
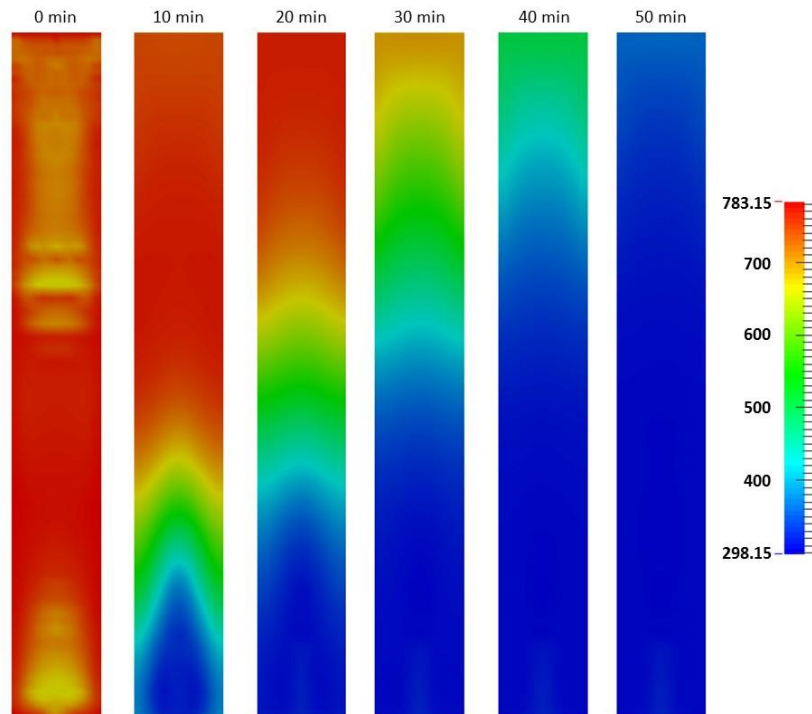


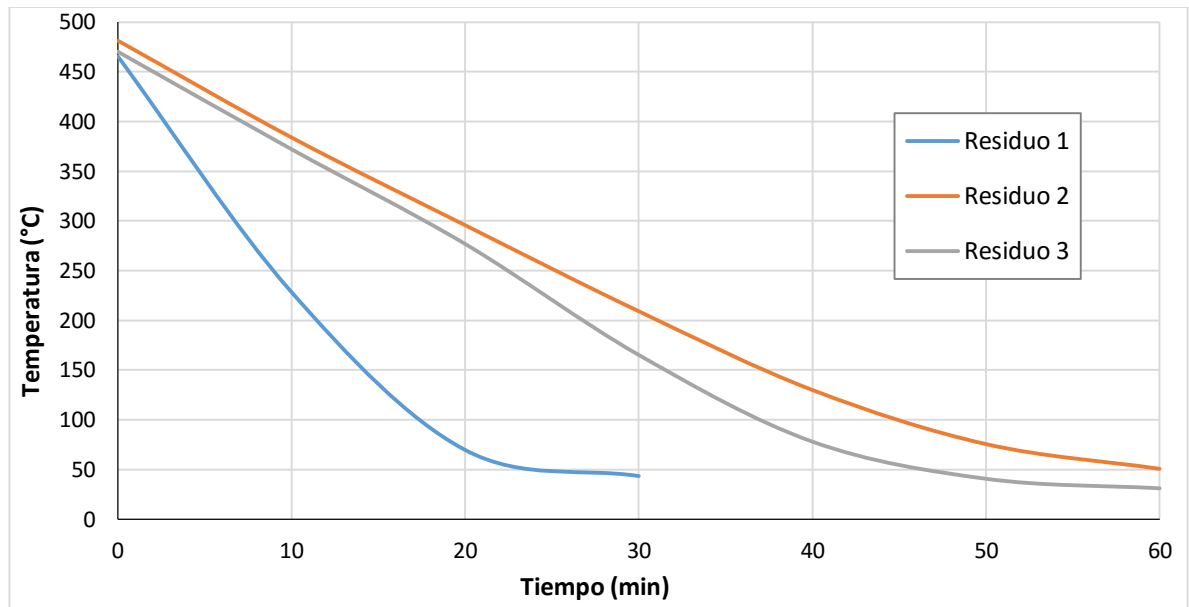
Figura 61. Temperatura (K) calculada en el enfriamiento de la cama de coque producida por el residuo 3.



La Figura 60 muestra la temperatura de la cama de coque obtenida con el residuo 2 para tiempos de 0, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos de enfriamiento con nitrógeno. El enfriamiento también se lleva a cabo de la parte inferior a la superior del reactor. Se observa que 60 minutos son suficientes para que la cama de coque se enfríe a una temperatura de alrededor de 50°C.

La Figura 61 muestra la temperatura de la cama de coque obtenida con el residuo 3 para tiempos de 0, 10, 20, 30, 40 y 50 minutos de enfriamiento con nitrógeno. Se observa que 50 minutos son suficientes para que la cama de coque se enfríe a una temperatura de alrededor de 50°C.

Figura 62. Temperatura promedio de la cama de coque en función del tiempo para los 3 residuos.



La Figura 62 presenta la temperatura promedio de la cama de coque en función del tiempo para los tres residuos, aquí se observa que la cama de coque del residuo 1 requiere cerca de 30 minutos para enfriarse, mientras que las camas de coque de los residuos 2 y 3 requieren alrededor de una hora para enfriarse.

5.5 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES DEL REACTOR DE COQUIZACIÓN

5.5.1 Análisis de las fracciones volumétricas. En las Figuras 42 a 52 se observa que la fracción volumétrica de coque calculada en las simulaciones es siempre mayor junto a la pared del reactor, lo que significa que el coque es más denso y

menos poroso en la pared, esta observación ha sido confirmada mediante inspección visual de muestras de coque extraídas del reactor del ICP. Trigo (2005) presenta una imagen de una muestra de coque extraída de una planta piloto de coquización retardada en la Figura 63, aquí también se observa como el coque es más denso (menos poroso) en la pared que en el centro del reactor. Este fenómeno acontece porque la velocidad del fluido se reduce junto a la pared y el coque se tiende a acumular, además la pared se encuentra a la mayor temperatura del sistema lo que aumenta la velocidad de reacción. Este fenómeno se le conoce en la industria como efecto pared.

En los contornos de fracción volumétrica (Figuras 42 a 47) se observa cómo la cama de coque crece de forma homogénea y siempre se encuentra llena de residuo que se difunde por toda la cama de coque. Tanto la fracción volumétrica de coque como la de residuo crecen al mismo ritmo dentro del reactor. En las Figuras 54 a 56 se observa como la fracción volumétrica de productos destilables es baja dentro de la cama de coque pero por encima de ésta se encuentra únicamente destilables. Esto sucede porque la densidad de los destilables es menor que la densidad del residuo, por lo tanto su velocidad es mayor y escapan rápidamente de la cama de coque. Este fenómeno se puede observar en los contornos de velocidad.

Figura 63. Muestra de coque extraída de una planta piloto de coquización retardada.

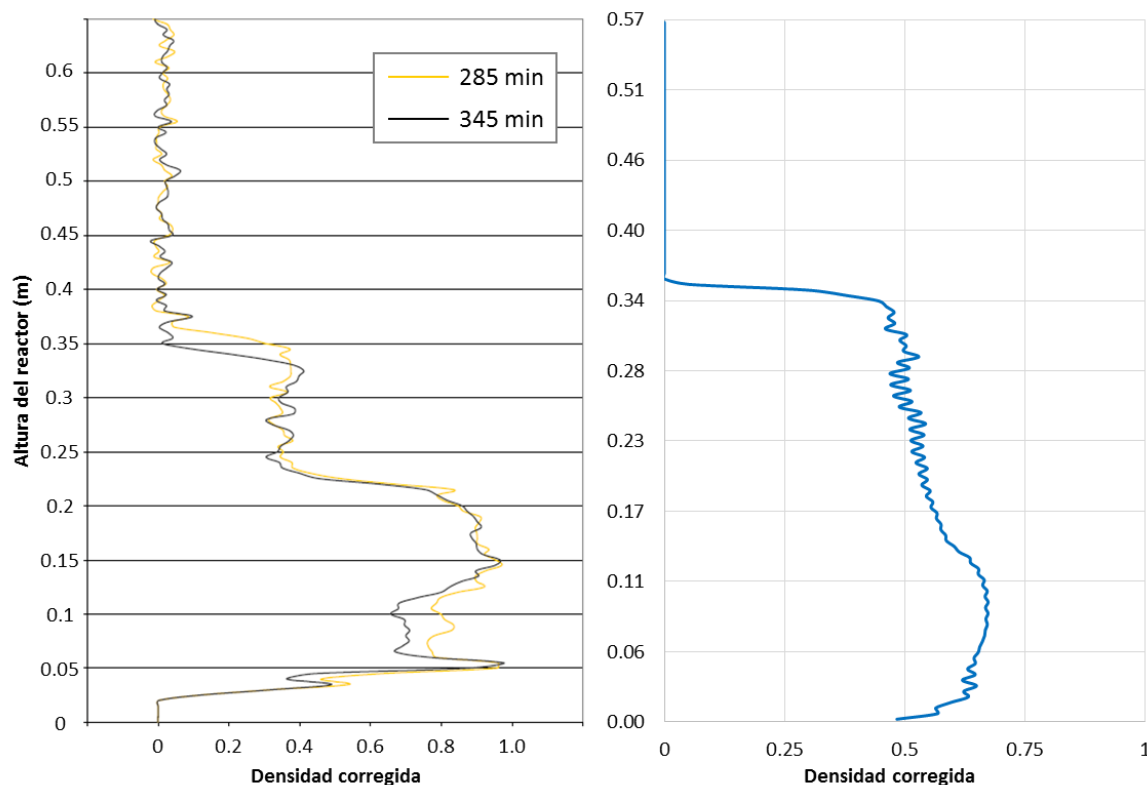


Trigo (2005).

Tabla 18. Comparación de los parámetros experimentales de Volk & Wisecarver (2005) con los empleados en este trabajo.

Volk & Wisecarver (2005)		Este trabajo	
Temperatura	500°C	Temperatura	510°C
Presión	40 psig	Presión	0 psig
Flujo	20 g/min	Flujo	5 g/min
Reciclo	10%	Reciclo	0%
Tiempo	5 y 6 h	Tiempo	12 h

Figura 64. Densidad de una cama de coque obtenida por Volk & Wisecarver (2005) (Izquierda) vs densidad de la cama de coque obtenida para residuo 1 (derecha).



La Figura 64 presenta una comparación de la densidad de la cama de coque obtenida con el residuo 1 al final de la corrida con la densidad de una cama de coque obtenida experimentalmente en planta piloto por Volk & Wisecarver (2005) empleando los parámetros presentados en la Tabla 18, esta densidad fue medida mediante un densitómetro de rayos gama a dos tiempos de corrida (285 y 345

minutos). La Tabla 18 muestra múltiples diferencias entre los parámetros empleados por estos autores y los empleados en este trabajo y aunque no presentan las propiedades de la carga, se puede concluir que son diferentes a las empleadas en este trabajo ya que presenta reciclaje el cual altera considerablemente las propiedades del residuo. No obstante, los resultados son cualitativamente similares ya que se observa una cama de coque que es más densa en el fondo del reactor y que esta densidad se reduce a medida que aumenta la altura. Este fenómeno ocurre principalmente porque el coque que está en el fondo del reactor es el que lleva más tiempo de reacción. Mientras que el coque en el fondo puede llevar doce horas, el coque en la parte superior puede llevar apenas unos minutos. La densidad corregida se calcula como densidad aparente (porosa) sobre densidad real (compacta).

5.5.2 Análisis del campo de temperatura. En las Figuras 42 a 47 se encuentra que las temperaturas de las tres fases son similares, por lo que se puede afirmar que se encuentran en equilibrio térmico, lo cual ocurre principalmente, porque el reactor es pequeño y no se presentan grandes gradientes térmicos. También se observa que la temperatura es mayor en la zona densa de la cama de coque, esto se debe a que la concentración de fluidos es baja y por lo tanto la disipación de calor también. Se observa una reducción de alrededor de 30°C a 50°C en la temperatura en la zona de menor densidad de la cama de coque (parte superior de la cama de coque), lo cual sucede debido a la mayor concentración de destilables que disipan el calor y de residuo que consume una cantidad importante de energía por reacción química. También se observa en la entrada de alimentación una zona de menor temperatura con forma similar a un hongo, esto ocurre porque el residuo de alimentación entra a la temperatura más baja del sistema.

5.5.3 Análisis del campo de velocidad. En las Figuras 42 a 47 se observa un aumento de la velocidad de los destilables a través de la cama de coque lo cual es esperado ya que el área de flujo se encuentra reducida y la densidad de los destilables es menor que la del residuo y el coque. La fracción volumétrica de residuo muestra una pequeña capa de líquido encima de la cama de coque la cual muestra un aumento súbito de la velocidad en los contornos de magnitud de velocidad de la fase residuo. Este fenómeno ocurre debido a que la mayor velocidad de la fase destilables genera un arrastre (*drag*) sobre la fase residuo. Este fenómeno puede ser interpretado físicamente como una especie de burbujeo sobre la superficie del coque.

5.5.4 Análisis de los resultados consolidados. La Tabla 19 presenta el porcentaje en peso de coque producido por cada residuo en la planta piloto del ICP y se compara con el porcentaje de coque producido por cada residuo en las simulaciones desarrolladas en este trabajo. El porcentaje de desviación máximo fue calculado en 4.98% y corresponde al residuo 2.

Tabla 19. Porcentaje en peso de coque producido por cada residuo experimentalmente y mediante la simulación presentada en este trabajo.

%Peso de coque	Residuo 1	Residuo 2	Residuo 3
Experimental (ICP)	21.59	35.52	36.57
Este trabajo	21.43	33.75	35.69
%Desviación	0.74%	4.98%	2.41%

5.5.5 Análisis de la altura y las porosidades de las camas de coque. En la Figura 54 se observa cómo la altura de la cama de coque crece de forma prácticamente lineal, apenas con unas pequeñas ondulaciones en las curvas de crecimiento. Como la alimentación de residuo al reactor es constante y de un valor fijo, la altura de la cama de coque debería crecer linealmente con el tiempo, sin embargo se presentan unas pequeñas ondulaciones. Esto se debe a que la porosidad varía también en función del tiempo y afecta la altura de la cama de coque.

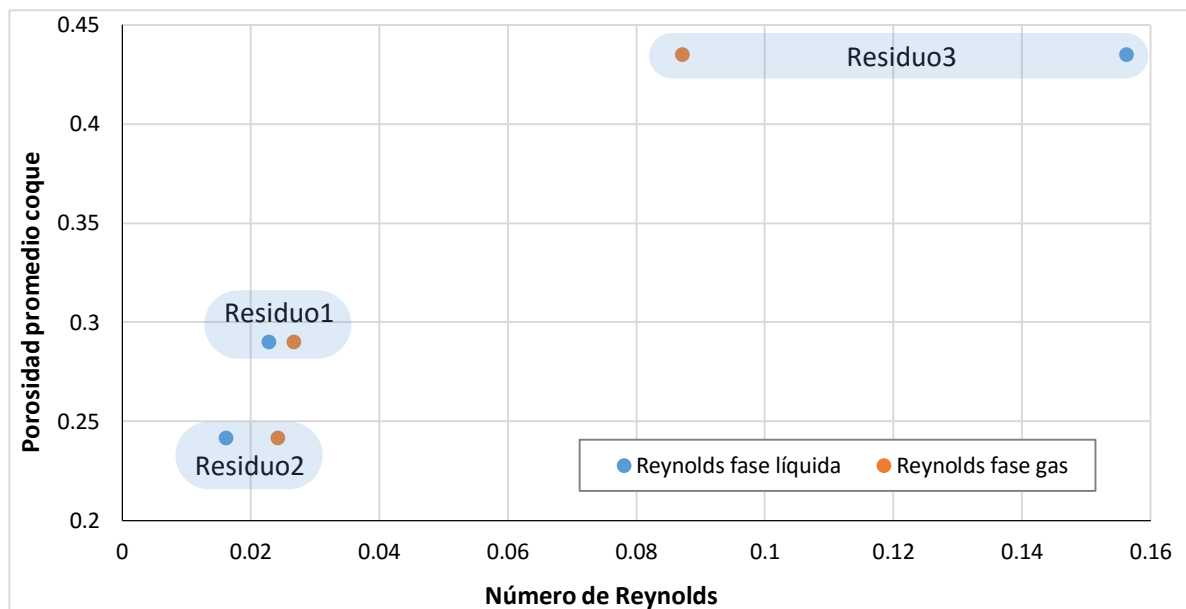
En las Figuras 55 a 57 se observa que la porosidad de las camas de coque es menor en la pared y mayor en el centro del reactor; también se encuentra que la porosidad aumenta con la altura de la cama de coque, ambas afirmaciones ya fueron expuestas anteriormente. La pared reduce la velocidad del fluido por lo que el coque tiende a acumularse, además poseen la temperatura más alta del sistema lo que aumenta la tasa de reacción. Ambos fenómenos hacen que la porosidad del coque sea menor junto a la pared del reactor. El coque en el fondo del reactor es el que lleva más tiempo de reacción mientras que el de la parte superior puede llevar varias horas menos, razón por la cual porosidad aumenta con la altura de la cama de coque.

Se encuentra también en las Figuras 55 a 57 que la porosidad tiende a ser más uniforme en el centro del reactor mientras que en la pared se presentan ondulaciones irregulares. Esto se debe a que la porosidad de la cama de coque se ve afectada por las variables fluido-dinámicas del medio reaccionante, las ondulaciones se encuentran principalmente en los primeros centímetros de altura del reactor, esta zona se ve afectada por la entrada de carga de alimentación que genera, como se muestra en los contornos de fracción volumétrica (Figuras 42 a 47), una zona de recirculación con forma de hongo.

La Tabla 17 muestra que aunque el residuo 3 genera la mayor cantidad de coque y la cama de coque más grande no tiene la porosidad menor, la cual la tiene la cama de coque del residuo 2. El resultado parece contrario a la lógica ya que en este trabajo la porosidad se consideró como el espacio que deja la fracción volumétrica

de coque (Ec. 65), entonces una cantidad mayor de coque debería generar una menor porosidad lo cual no sucedió así. Sin embargo los resultados confirman las observaciones experimentales hechas por Karacan y Badger (2003) y es que las propiedades de la cama de coque dependen de las variables fluido-dinámicas del medio reaccionante y en este trabajo se consigue reproducir ese fenómeno mediante simulación computacional. La Figura 65 presenta el número de Reynolds promedio dentro de la cama de coque de las fases residuo y destilables (líquido y gas) para los tres residuos y se grafica contra la porosidad promedio de cada cama de coque, para este cálculo se empleó el número de Reynolds para medio poroso presentado en la Ec. 72. Lo que se observa es una relación directa en donde el aumento del número de Reynolds genera un aumento en la porosidad de la cama de coque. Resultados similares fueron encontrados experimentalmente por Karacan y Badger (2003) y se encuentran en la Figura 6. En esta Figura se observa como al inyectar vapor al medio reaccionante, aumenta el número de Reynolds y aumenta la porosidad del coque producido.

Figura 65. Relación directa entre el número de Reynolds de las fases líquida y gas y la porosidad de la cama de coque.



5.5.6 Análisis del enfriamiento de las camas de coque. Los resultados obtenidos en el enfriamiento de las camas de coque de los residuos 2 y 3 se encuentran dentro del rango de tiempo esperado (60 min). La cama de coque del residuo 1 requiere alrededor de 30 min para llegar a una temperatura de 50°C, lo que es esperado ya que esta cama de coque es la más pequeña y más porosa. En las Figuras 60 y 61 se observa que la cama de coque del residuo 2 requiere cerca de 10 minutos más que la cama de coque del residuo 3 para llegar a la temperatura final de 50°C y se debe a que la porosidad de la cama de coque del residuo 2 es menor y por lo tanto

hay menos espacio para el flujo de nitrógeno y la disipación de calor. En la Figura 62 se observa que las temperaturas de las camas de coque descienden haciendo una curva suave hasta llegar a una asíntota alrededor de 50°C por lo que reducir la temperatura por debajo de este valor requeriría una gran cantidad de tiempo. Volk & Wisecarver (2005) presentan en la Figura 13 el enfriamiento experimental de una cama de coque con aire que al compararla con la Figura 62, se observa una tendencia similar en el comportamiento de la temperatura, es decir, una curva que desciende suavemente hasta una asíntota a una temperatura de alrededor de 50°C, al igual que lo calculado en este trabajo en la Figura 62.

5.6 RESUMEN DE RESULTADOS

A continuación se presenta un resumen de los resultados obtenidos en esta tesis doctoral:

- El modelo de simulación mediante dinámica de fluidos computacional del proceso de coquización retardada consigue predecir correctamente la formación de productos y la acumulación de coque en un reactor a escala piloto.
- El modelo cinético para craqueamiento térmico de residuo desarrollado en balanza termogravimétrica se ajusta con los datos experimentales con una desviación inferior al 2.3%.
- Se encontró acuerdo de tipo cualitativo entre el tamaño y propiedades de la cama de coque obtenidas en las simulaciones con los datos reportados en la literatura.
- La desviación máxima de la cantidad de coque calculada por simulación con los datos experimentales de la planta piloto del ICP fue de 4.98%.
- El modelo predice correctamente el efecto de la pared en la reducción de la porosidad y el efecto de la altura de la cama de coque sobre el aumento de la porosidad.
- Los resultados de las simulaciones indican que la porosidad no depende únicamente de la cantidad de coque formada, depende también de las variables fluido-dinámicas del medio.
- Los resultados de las simulaciones indican que el aumento del número de Reynolds de las fases fluidas genera un aumento en la porosidad de la cama de coque.
- La simulación del enfriamiento de la cama de coque predice tiempos de enfriamiento similares a los reportados experimentalmente.

6. CONCLUSIONES

- El objetivo principal de desarrollar un modelo de simulación del proceso de coquización retardada empleando dinámica de fluidos computacional para predecir la formación de productos y acumulación de la cama de coque en un reactor a escala piloto fue alcanzado.
- El modelo cinético desarrollado para simular la descomposición térmica de un residuo en coque y productos presentó un porcentaje de desviación máximo de 2.3% respecto a los datos experimentales obtenidos en balanza termogravimétrica.
- El modelo matemático desarrollado a partir de balances de masa, momento y energía representó adecuadamente el proceso de coquización retardada de residuos en un reactor a escala piloto.
- La cantidad de coque calculado por cada simulación presentó un porcentaje de desviación máximo de 4.98% respecto a los datos experimentales de la planta piloto del ICP, igualmente, se encontró un acuerdo cualitativo de la forma y propiedades de la cama de coque con datos reportados en la literatura.

7. DESARROLLOS FUTUROS

El modelo desarrollado para simular un reactor de coquización retardada tiene un gran potencial para simular este proceso a nivel industrial ya que los balances de masa, momento y energía que rigen el proceso a escala piloto también rigen el proceso a escala industrial. Además, este modelamiento permite evaluar diferentes cambios en las condiciones de operación (flujo, temperatura, presión, inyección de vapor, etc.) y observar sus efectos tanto en la generación de productos y variables fluido-dinámicas como en las propiedades de la cama de coque. Sin embargo, para llevar este modelamiento a nivel industrial se deberían tener en cuenta las siguientes recomendaciones:

- El bajo número de Reynolds de los fluidos presentado en la Figura 65 corrobora la suposición de flujo laminar empleada en este trabajo. No obstante, en una simulación a nivel industrial las velocidades de los fluidos no permiten aceptar esta suposición y es necesario tener en cuenta la turbulencia en los balances de masa, momento y energía.
- Aunque el modelo cinético propuesto presentó buenos resultados en cuanto a la cantidad de coque y destilables calculado, estos destilables no se encuentran caracterizados. Se recomienda desarrollar un modelo cinético más detallado donde estos productos estén caracterizados por lo menos en dos componentes como líquidos y gases. De esta manera se podrá realizar un análisis más completo del efecto de las variables de proceso sobre los productos de la reacción de coquización del residuo.

BIBLIOGRAFÍA

ALMERRI, H. Correlation and modeling of thermal cracking yields in the delayed coking process. Ph. D. Thesis dissertation. Tulsa, USA. Department of Chemical Engineering, University of Tulsa, 2004.

ANCHEYTA, J., MUÑOZ, J., AGUILAR, R. & CASTAÑEDA, L. Comparison of Correlations for Estimating Product Yields from Delayed Coking. En: *Energy & Fuels*, 2013, vol. 27, no. 11, p. 7179 – 7190.

ANCHEYTA, J., SAMANO, V., RANA, M. S. & DIAZ, J.A.I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. En: *Fuel*, 2007, vol. 86, no. 9, p. 1216 – 1231.

ANSYS FLUENT. ANSYS FLUENT user manual, 2015, ANSYS Inc. USA.

BARRETT, R., BERRY, M., CHAN, T., DEMMEL, J., DONATO, J., DONGARRA, J., EIJKHOUT, V., POZO, R., ROMINE, C. & VAN DER VORST, H. Templates for the Solution of Linear Systems: Building Blocks for Iterative Methods, 2nd edition, Society for Industrial and Applied Mathematics, 1993.

BARROS, D. F., AMARAL, T. & ROPELATO, K. A CFD investigation in delayed coking units. En: *Hydrocarbon Engineering*, 2008, vol. 13, no. 3, p. 61 – 68.

BEYCHOK, M. Delayed Coking – The Encyclopedia of Earth, 2012, <http://www.eoearth.org/view/article/174086>.

BRENNEN, C. E. Fundamentals of multiphase flows. USA. Cambridge University Press, 2005.

CÁMARA COLOMBIANA DE SERVICIOS PETROLEROS, CAMPETROL. Bogotá. La producción de los distintos tipos de crudo en Colombia, Septiembre de 2009.

CAPART, R., KHEZAMI, L. & BURNHAM, A. Assessment of Various Kinetic Models for the Pyrolysis of a Microgranular Cellulose. En: *Thermochim. Acta*, 2004, vol. 417, no. 1, p. 79 – 89.

CASTIGLIONI, B. P. How to Predict Coker Yield. En: *Hydrocarbon Processing*, 1983, vol. 62, no. 9, p. 77 – 79.

CEDEÑO, L., RAMÍREZ, J. & GAREA, B. Estudio cinético del tratamiento térmico de materiales lignocelulósicos. En: *Tecnol. Ciencia Ed.*, 1992, vol. 8, no. 2, p. 26 – 31.

CHEN, W. & NUTTALL, H. A TGA study of Colorado oil shale with a new kinetic model. Houston, Texas, 86th AIChE National meeting, 1979.

CIVAN, F. Porous Media Transport Phenomena. New Jersey, USA, John Wiley & Sons Inc., 2011.

COATS, A. & REDFERN, J. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. En: *Nature*, 1964, vol. 201, p. 68 – 69.

CRANK, J. & NICOLSON, P. A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. En: *Proc. Cambridge Phil. Soc*, 1947, vol. 43, no. 1, p. 50 – 67.

DEL BIANCO, A., PANARITI, N., ANELLI, M., BELTRAME, P. L. & CARNITI, P. Thermal cracking of petroleum residues. 1. Kinetic analysis of the reaction. En: *Fuel*, 1993, vol. 72, no. 1, p. 75 – 80.

DIAZ, F. A. Desenvolvimento de Modelo Computacional para Craqueamento Térmico. Dissertação de mestrado. Campinas, Brasil, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

DÍAZ, F. A., CHAVES, A., MARADEI, M. P., FUENTES, D., GUZMÁN, A. & PICÓN, H. Kinetic analysis of the thermal decomposition of Colombian vacuum residua by thermogravimetry. En: *Ingeniería e Investigación*, 2015, vol. 35, no. 3, p. 19 – 26.

EBRAHIMI-KAHRIZSANGI, R. & ABBASI, M. Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. En: *Trans. nonferrous Met. Soc. China*, 2008, vol. 18, no.1, p. 217 – 221.

ELLIS, P. & HARDIN, E. How petroleum delayed coke forms in a drum. En: *Light Metals*, 1993, p. 509 – 515.

ELLIS, P. J. & PAUL, C. A. Delayed coking fundamentals. New Orleans, USA. Presentation at the AIChE Spring National Meeting, 1998.

EMPRESA COLOMBIA DE PETRÓLEOS, ECOPETROL S.A. Refinería de Barrancabermeja 2011 – 2015: Plan de conversión y modernización, [Citado en mayo de 2011].

http://www.ecopetrol.com.co/especiales/carta_petrolera125/refinacion.htm.

EMPRESA COLOMBIA DE PETRÓLEOS, ECOPETROL S.A. Perspectiva histórica, [Citado en mayo de 2012].

<http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=32&conID=36271>.

ERGUN, S. Fluid Flow through Packed Columns. En: *Chem. Eng. Prog.*, 1952, vol. 48, no. 2, p. 89 – 94.

FRIEDMAN, H. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. En: *Journal of Polymer Science*. 1965, Part C, vol. 6, p. 183 – 195.

GARY, J. H. & HANDWERK, G. E. Petroleum Refining – Technology and Economics, Fourth Edition, New York, USA, Marcel Dekker, 1975.

GHASHGHAEI, M. Predictive correlations for thermal upgrading of petroleum residues. En: *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, vol. 115, p. 326 – 336.

GHIA, U., GHIA, K. N. & SHIN, C. T. High – Re solutions for incompressible flow using the Navier – Stokes equations and a multigrid method. En: *Journal of computational Physics*, 1982, vol. 48, no. 3, p. 387 – 411.

GUO, A., ZHANG, X. & WANG, Z. Simulated delayed coking characteristics of petroleum residues and fractions by thermogravimetry. En: *Fuel Process. Technol.* 2008, vol. 89, no. 7, p. 643 – 650.

HABER, D. The mean velocity distribution in fully developed turbulent water flow in a straight circular pipe. Ann Arbor, Michigan, University Microfilms Inc., 1966.

JOSHI, J., SAWARKAR, A. & PANDIT A. Studies in Coking of Arabian Mix Vacuum Residue. En: *Chem. Eng. Res. Des.*, 2007, vol. 85, no. 4, p. 481 – 491.

KARACAN, C. & BADGER, M. Effect of steam injection on pore structure and distribution in coke samples produced by delayed coking. En: *Fuel*, 2003, vol. 82, no. 8, p. 909 – 917.

LATSA, M., STAMOU, A., MARKATOS, N. & ASSIMACOPOULOS, D. Two-phase modeling of batch sedimentation. En: *Appl. Math. Model.*, 1999, vol. 23, no. 12, p. 881 – 897.

LAUFER, J. The structure of turbulence in fully developed pipe flow, National advisory committee of Aeronautics 1174. Washington D.C., National aeronautics and space administration of the U.S.A., 1952.

MAPLES, R. E. Petroleum Refinery Process Economics. Tulsa, USA. Penn Well Publishing Co., 2000.

MARQUARDT, D. An algorithm for least squares estimation of non-linear parameters. En: *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 1963, vol. 11, no. 2, p. 431 – 441.

MARTINEZ, M., BENITO, A., & CALLEJAS, M. Thermal cracking of coal residues: Kinetics of asphaltene decomposition. En: *Fuel*, 1997, vol. 76, no. 9, p. 871 – 877.

MENDONÇA FILHO, L. Modelagem e simulação de reator trifasico aplicado a oleos pesados con reações de hidrocraqueamento termico e catalítico. Demetalização e deposição de coque na mistura e no catalisador. Dissertação de mestrado, Campinas, Brasil, Universidade Estadual de Campinas, 1998.

MOHD IRWAN, M. A., FUDHAIL, A. M., NOR AZWADI, C. S. & MASOUD, G. Numerical investigation of incompressible fluid flow through porous media in a lid-driven square cavity. En: *American Journal of Applied Sciences*, 2010, vol. 7, no. 10, p. 1341 – 1344.

NUNHEZ, J., MERCADO, E., SOUZA, V. & GUIRARDELLO, R. Modeling flow and heat transfer in tubes using a fast CFD formulation. En: *Comput. Chem. Eng.*, 2001, vol. 25, no. 4-6, p. 713 – 722.

NUNHEZ, J., SOUZA, B., MATOS, E., & GUIRARDELLO, R. (2006). Predicting coke formation due to thermal cracking inside tubes of petrochemical fired heaters using a fast CFD formulation. En: *J. Pet. Sci. Eng.*, 2006, vol. 51, no. 1-2, p. 138 – 148.

PAN, W. Correlations and modeling for the delayed coking tube furnace. Ph. D. Thesis dissertation. Tulsa, USA, Department of Chemical Engineering, University of Tulsa, 2006.

PARK, H. & KIM, T. non-isothermal pyrolysis of vacuum residue in a thermogravimetric analyzer. En: *Energy Conversion and Management*, 2006, vol. 47, no. 15, p. 2118 – 2127.

PATANKAR, S. & SPALDING, D. A Calculation Procedure for Heat, Mass and Momentum Transfer in Three-Dimensional Parabolic Flows. En: *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1972, vol. 15, no. 10, p. 1787 – 1806.

PINTO, JOSE J. Proyecto de modernización de la refinería de Barrancabermeja – PMRB. Bogotá. Presentación en la Cámara Colombiana de Infraestructura, Marzo 2011.

PUSHPALAYARI, A. G. Micro-Coker Continuation Studies, M.Sc. Thesis dissertation. Tulsa, USA. Department of Chemical Engineering, University of Tulsa, 2004.

RHIE, C. & CHOW, W. Numerical Study of the Turbulent Flow Past an Airfoil with Trailing Edge Separation. En: *AIAA J.*, 1983, vol. 21, no. 11, p. 1525 – 1532.

SCHOBERT, H. Chemistry of fossil fuels and biofuels. New York, USA. Cambridge University Press, 2013.

SCHUCKER, R. Thermogravimetric determination of the coking kinetics of Arab heavy vacuum residuum. En: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1983, vol. 22, no. 4, p. 615 – 619.

SPALDING, D. & MARKATOS, N. Computer Simulation of Multi-Phase Flows: A Course of Lectures and Computer Workshops. London, UK. Report CFD/83/4, Mech. Eng., Imperial College Sci. Tech., 1983.

SUGAYA, M., SILVA, A., & MCGREAVY, C. Coke bed structure in a delayed coker. En: *Carbon*, 2000, vol. 38, no. 15, p. 2061 – 2068.

TOMIYAMA, A. Struggle with computational bubble dynamics. Lyon, France. Third International Conference on Multiphase Flow, 1998.

TREJO, F., RANA, M. & ANCHEYTA, J. Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes. En: *Catal. Today*, 2010, vol. 150, no. 3, p. 272 – 278.

TRIGO, E. R. Petroleum coke morphology studies, M.Sc. Thesis dissertation, Tulsa, USA. Department of Chemical Engineering, University of Tulsa, 2005.

UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO ENERGÉTICA, UPME. Escenario de oferta y demanda de hidrocarburos en Colombia, Ministerio de Minas y Energía, Republica de Colombia. Diciembre de 2012.

VAN DOORMAL, J. & RAITHEY, G. Enhancements of the SIMPLE Method for Predicting Incompressible Fluid Flows. En: *Numer. Heat Transfer*, 1984, vol. 7, p. 147 – 163.

VERSTEEG, H. K. & MALALASEKERA, W. An introduction to computational fluid dynamics. Edinburgh Gate, England. Pearson Education Limited, 2007.

VOLK, M. & WISECARVER, K. Fundamentals of delayed coking joint industry project. Tulsa, USA. Department of chemical engineering, University of Tulsa, 2005.

VOLK, M. & WISECARVER, K. Coke Quenching in the Delayed Coking Process, Orlando, USA. Spring Meeting & 2nd Global Congress on Process Safety, 2006.

VOLK, M., WISECARVER, K. & SHEPPARD, C. Fundamentals of delayed coking joint industry project. Tulsa, USA. Department of chemical engineering, University of Tulsa, 2002.

WAKAO, N., KAGUEI, S. Heat and Mass Transfer in Packed Beds. New York, USA. Gordon and Breach Science Publishers, 1982.

WANG, J. & ANTHONY, E. A study of thermal-cracking behavior of asphaltenes. En: *Chem. Eng. Sci.*, 2003, vol. 58, no. 1, p. 157 – 162.

WANG, Z., CHEN, K., LIU, H., GUO, A. & GE, D. Study of the Thermal Performance and Interaction of Petroleum Residue Fractions during the Coking Process. En: *Energy & Fuels*, 2012, vol. 26, no. 10, p. 6343 – 6351.

WANG, Z., CHEN, K., LIU, H., RUAN, Y. & GUO, A. Thermodynamic and thermokinetic study on pyrolysis process of heavy oils. En: *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, vol. 112, no. 3, p. 1423 – 1431.

WAUTERS, S. & MARIN, G.B. Computer generation of a network of elementary steps for coke formation during the thermal cracking of hydrocarbons. En: *Chem. Eng. J.*, 2001, vol. 82, no. 1-3, p. 267 – 279.

WEI, G. W., WAN, D. C. & PATNAIK, B. S. V. A new benchmark quality solution for the buoyancy-driven cavity by discrete singular convolution. En: *Numerical Heat transfer*, 2001, vol. 40, no. 3, p. 199 – 228.

YEOH, G. & TU, J. Computational Techniques for Multiphase Flows, 1st Edition. Oxford, UK. Butterworth Heinemann, 2010.

YUE, C. & WATKINSON, A. Pyrolysis of pitch. En: *Fuel*, 1997, vol. 77, no. 7, p. 695 – 711.

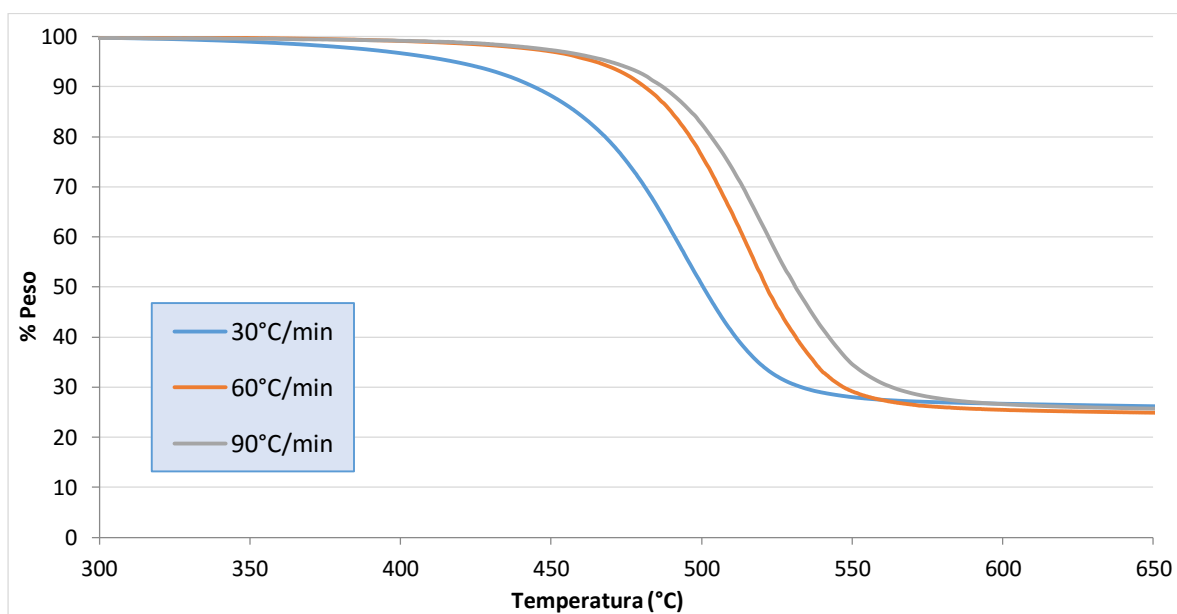
ZAMBRANO, T. A. Micro-correlations and data analysis, M.Sc. Thesis dissertation. Tulsa, USA. Department of Chemical Engineering, University of Tulsa, 2001.

ZHANG, L., LI, X., SUN, Y., JIANG, B., LUO, M., LI, X. & ZHANG, R. CFD modeling of phase change and coke formation in petroleum refining heaters. En: *Fuel Process. Technol.*, 2015, vol. 134, p. 18 – 25.

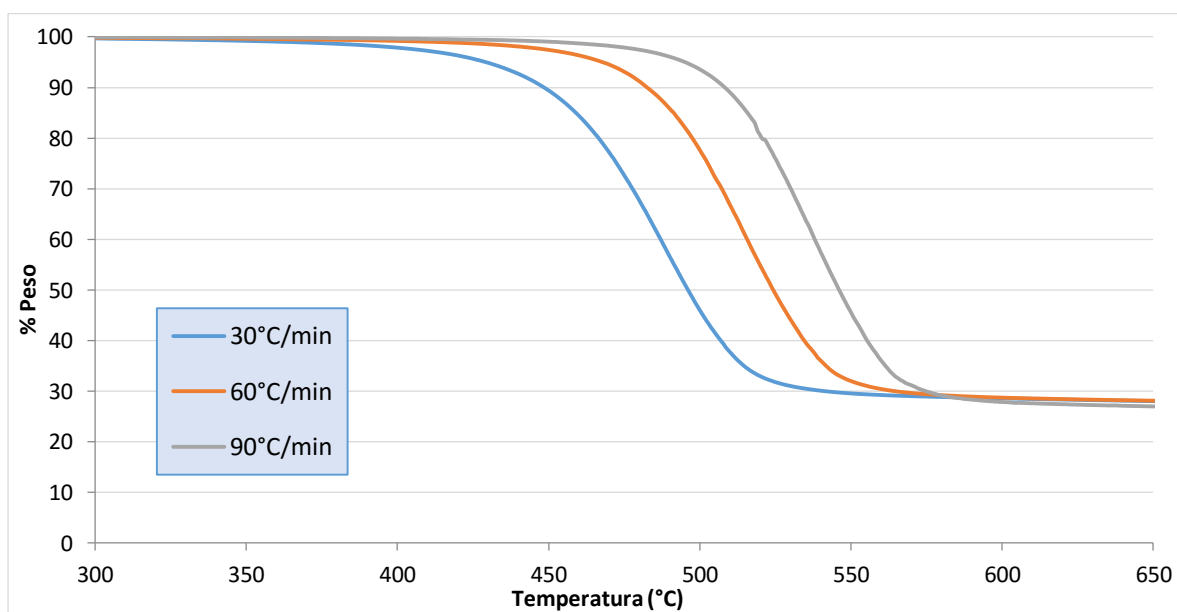
ANEXOS

ANEXO A. TERMOGRAMAS OBTENIDOS CON LOS RESIDUOS 2, 3, 4 Y 5

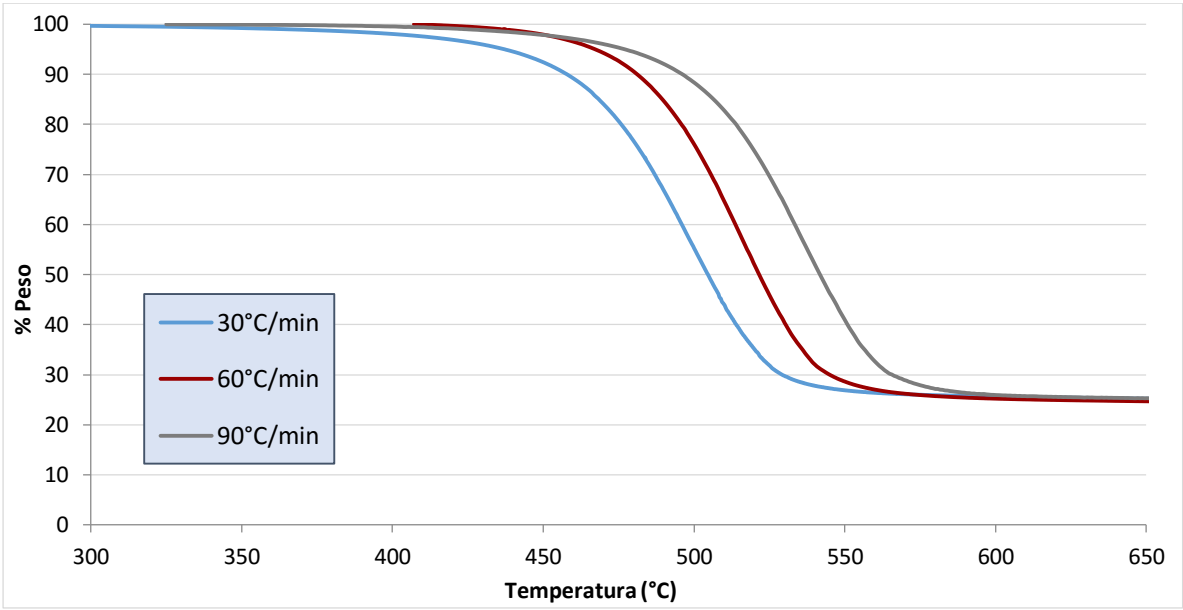
Termogramas obtenidos con el residuo 2.



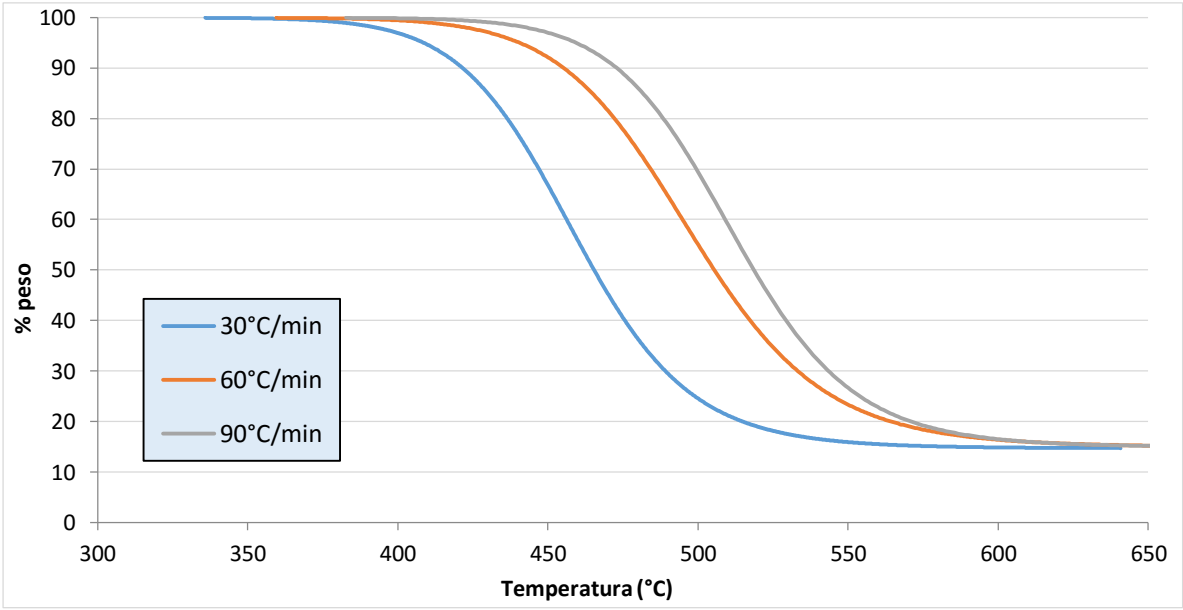
Termogramas obtenidos con el residuo 3



Termogramas obtenidos con el residuo 4.

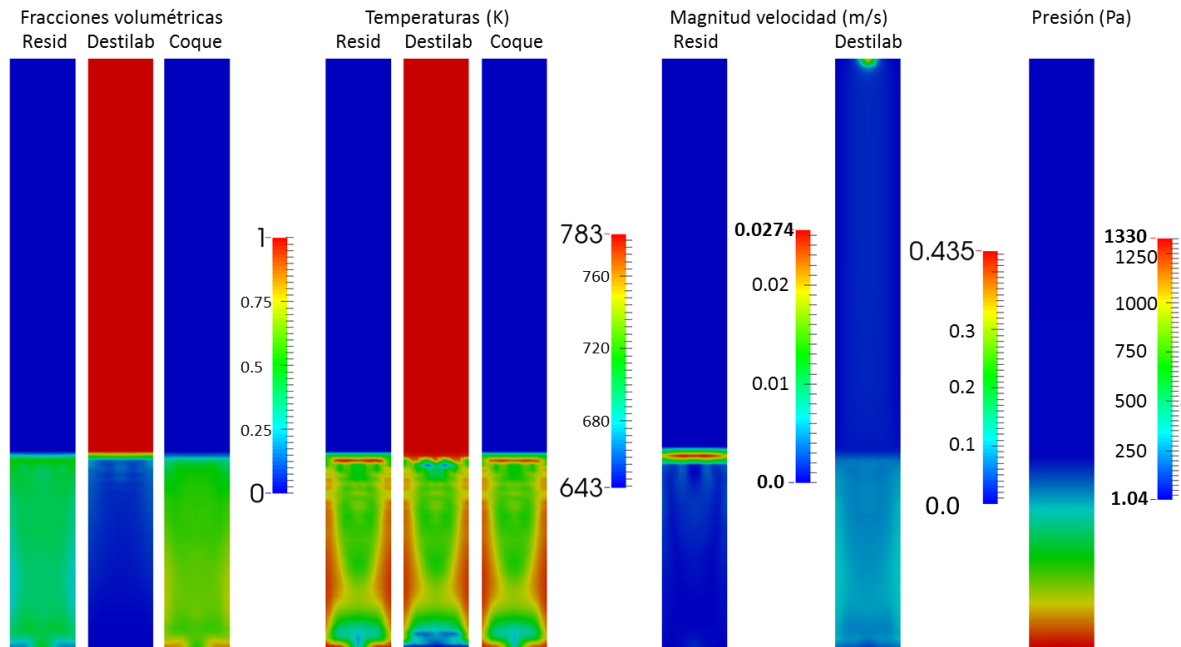


Termogramas obtenidos con el residuo 5.

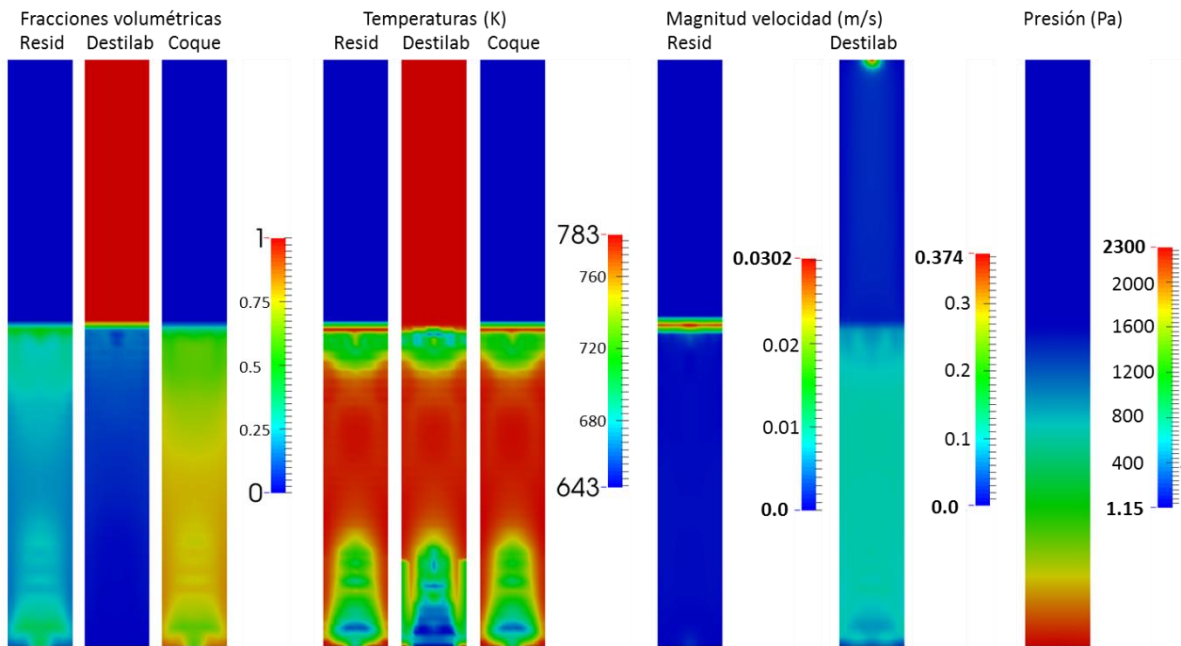


ANEXO B. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL REACTOR DE COQUIZACIÓN CON RESIDUO 3

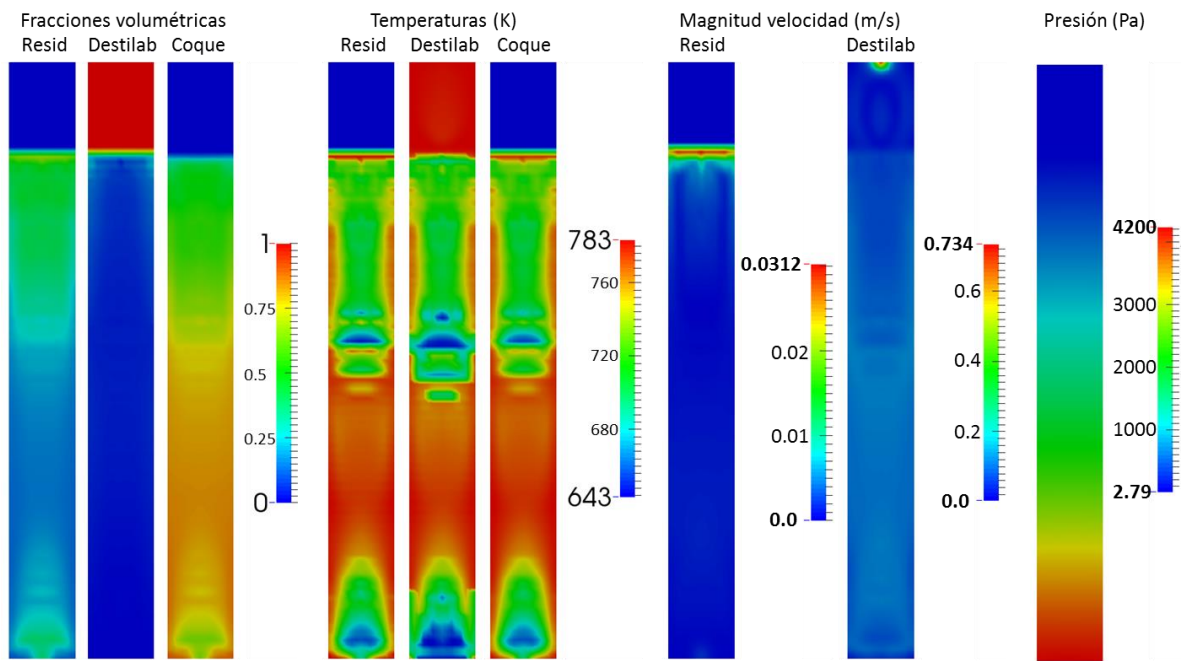
Resultados simulación, 4 horas de corrida con residuo 3.



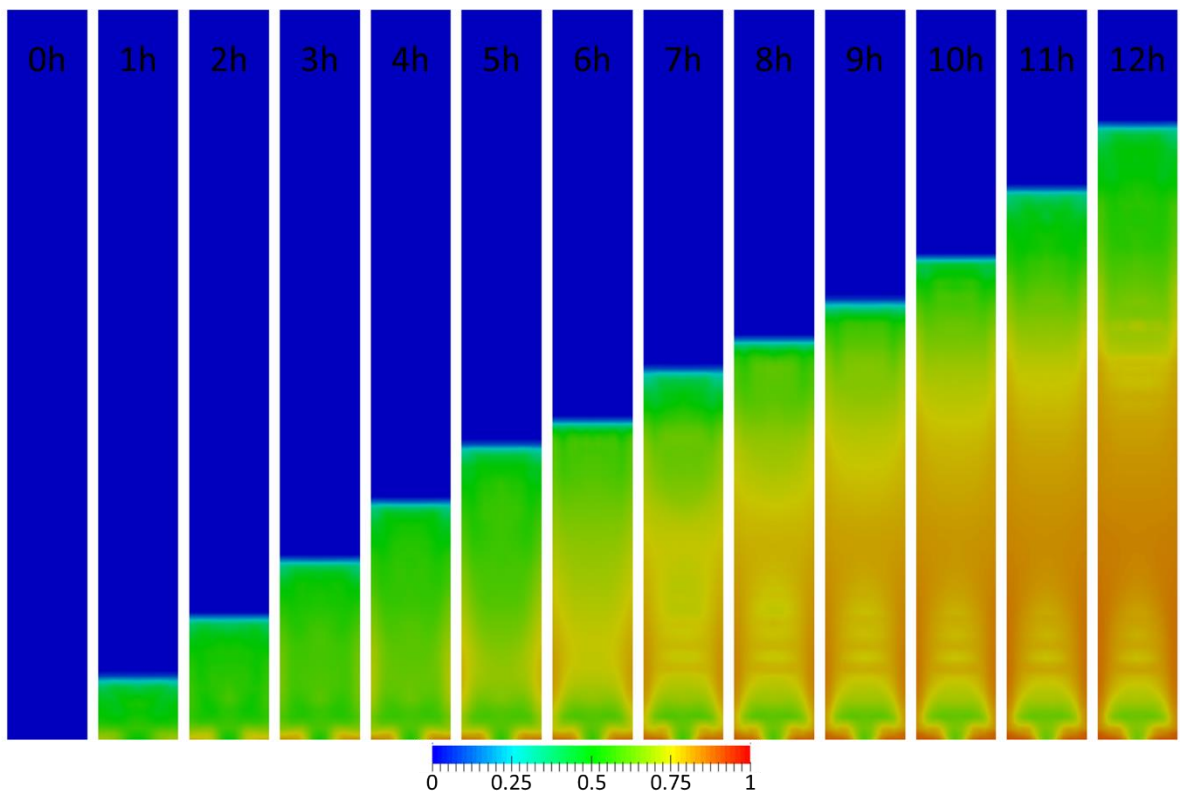
Resultados simulación, 8 horas de corrida con residuo 3.



Resultados simulación, 12 horas de corrida con residuo 3.



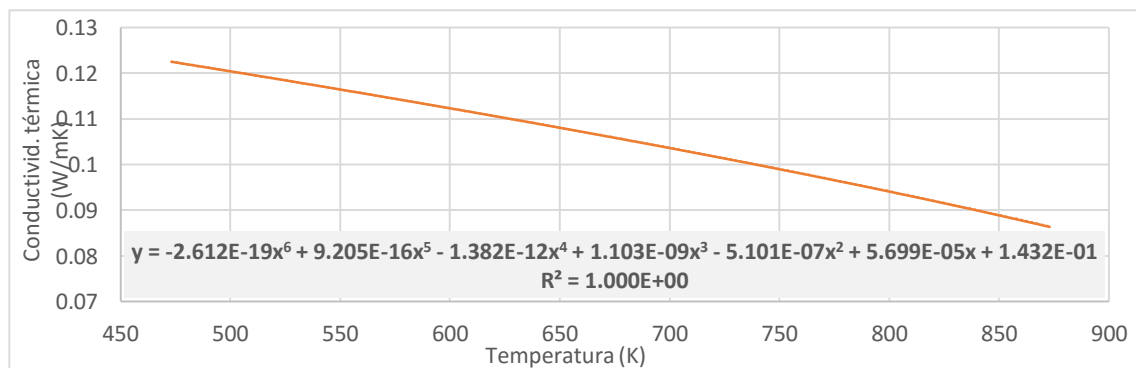
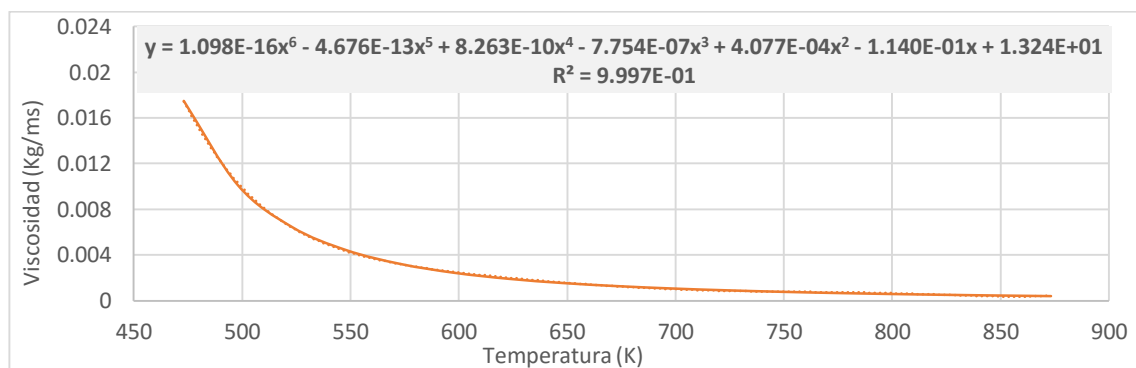
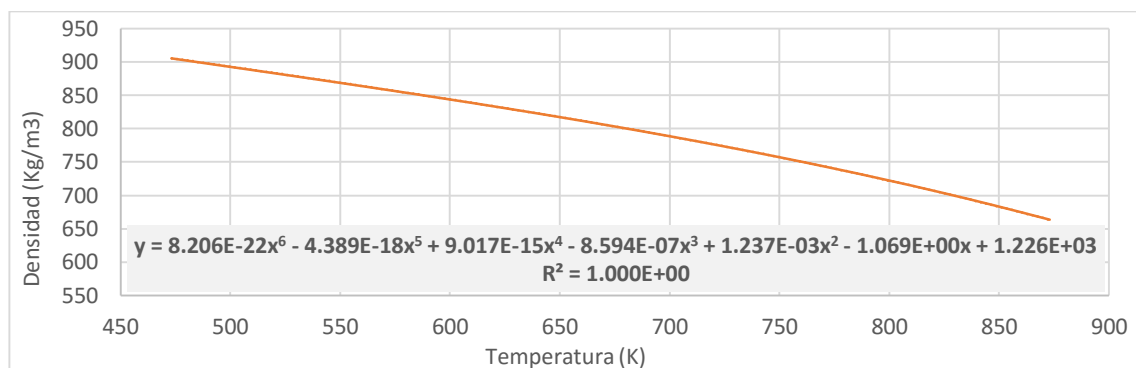
Formación de la cama de coque en función del tiempo con residuo 3.

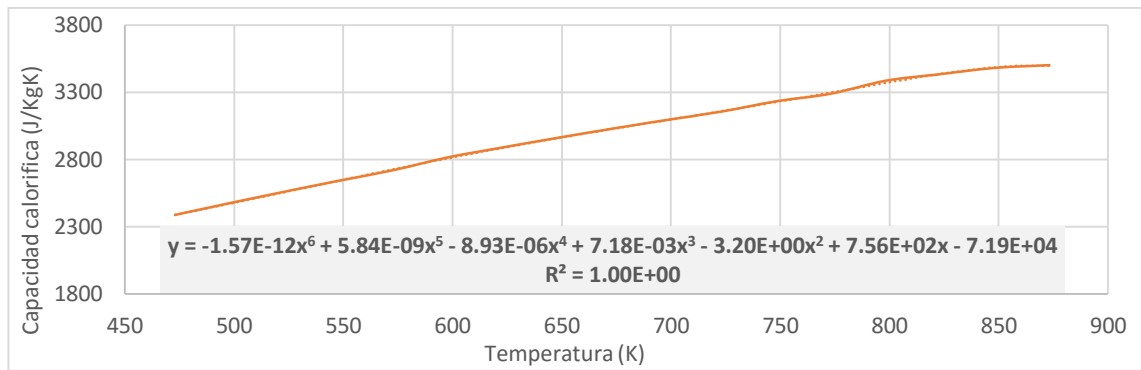


ANEXO C. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS RESIDUOS

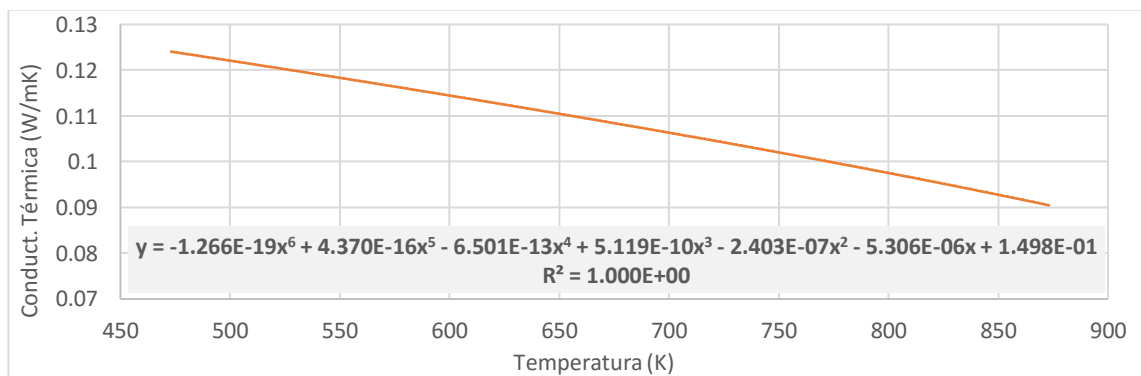
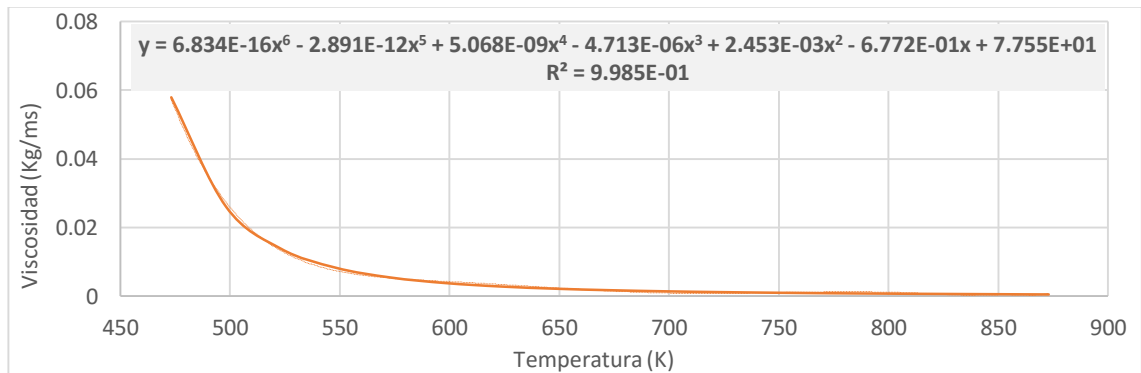
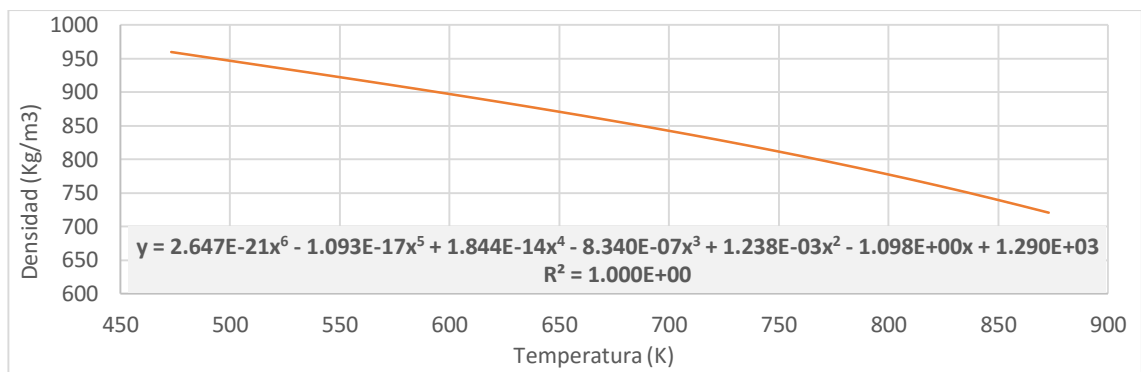
Las propiedades físicas de los residuos fueron calculadas a partir de las propiedades presentadas en las Tablas 4 y 5 mediante correlaciones desarrolladas para hidrocarburos pesados que se encuentran dentro del simulador de procesos PRO/II. Las propiedades físicas fueron programadas como polinomios en función de la temperatura los cuales se presentan a continuación.

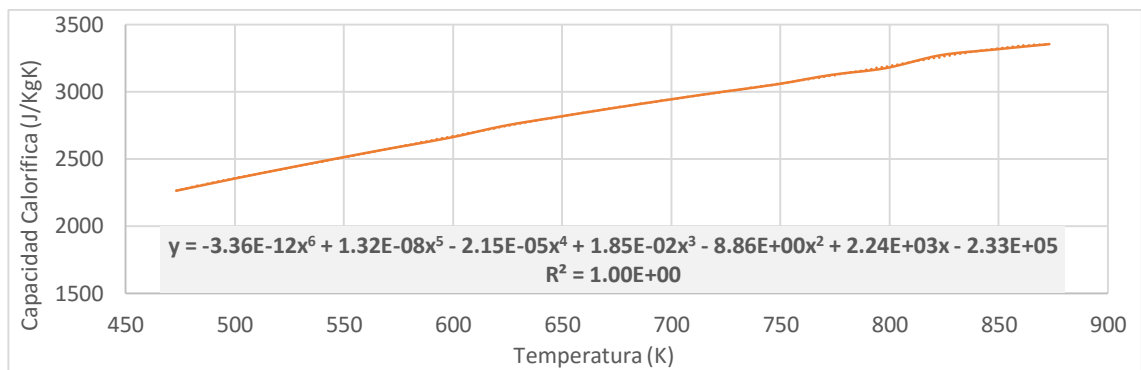
Residuo 1



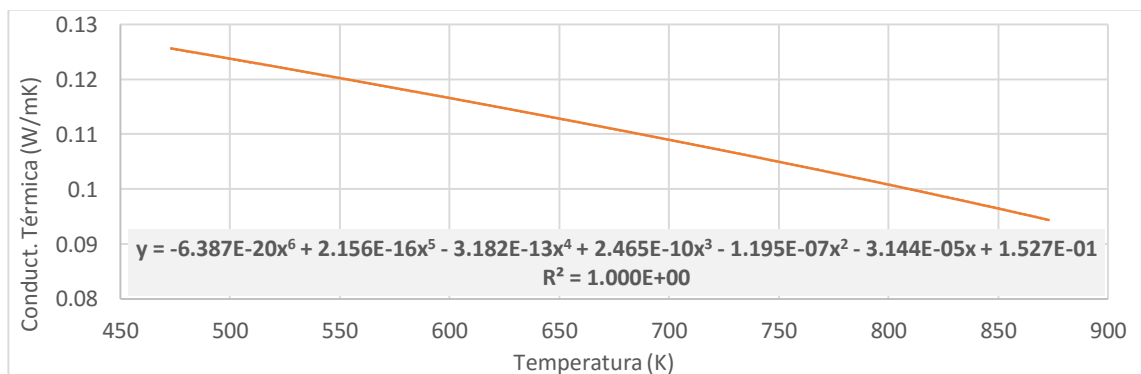
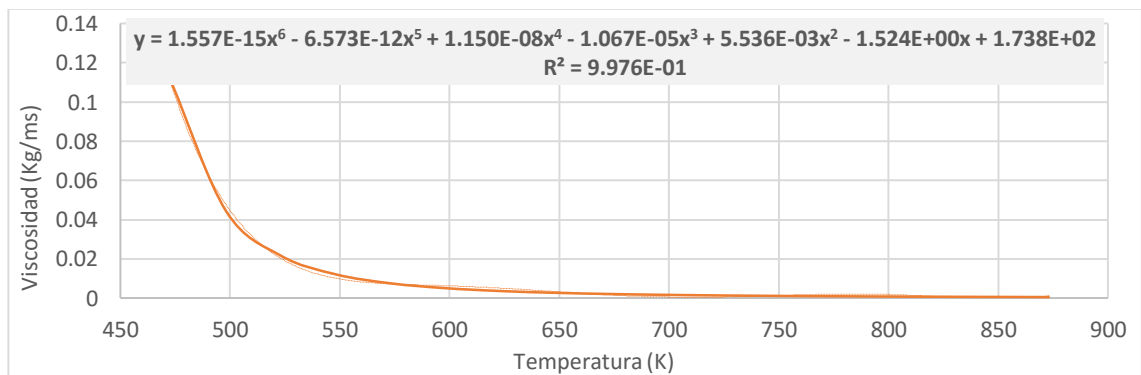
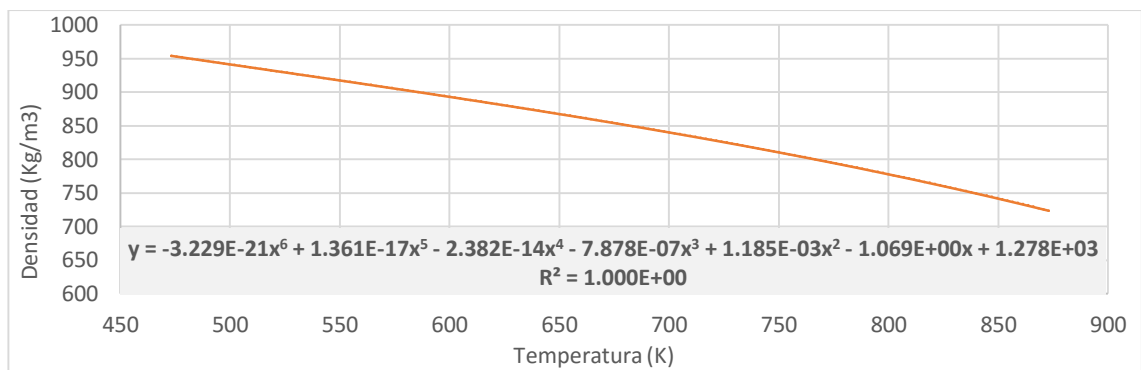


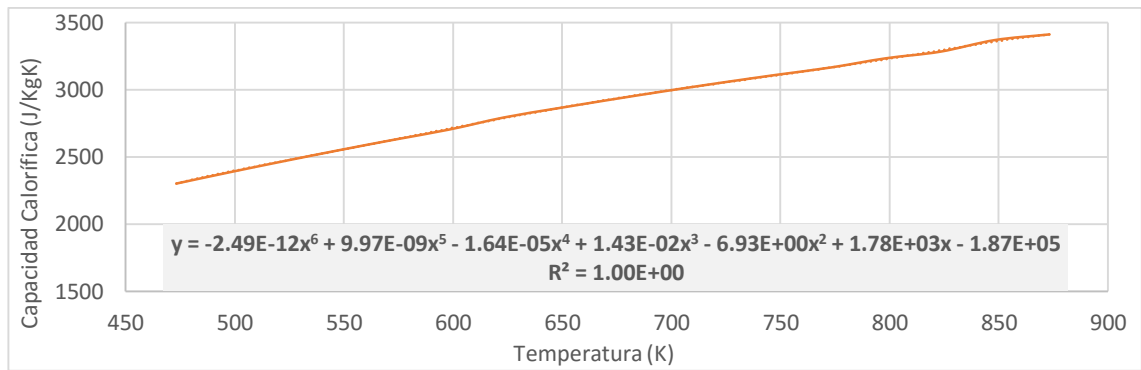
Residuo 2



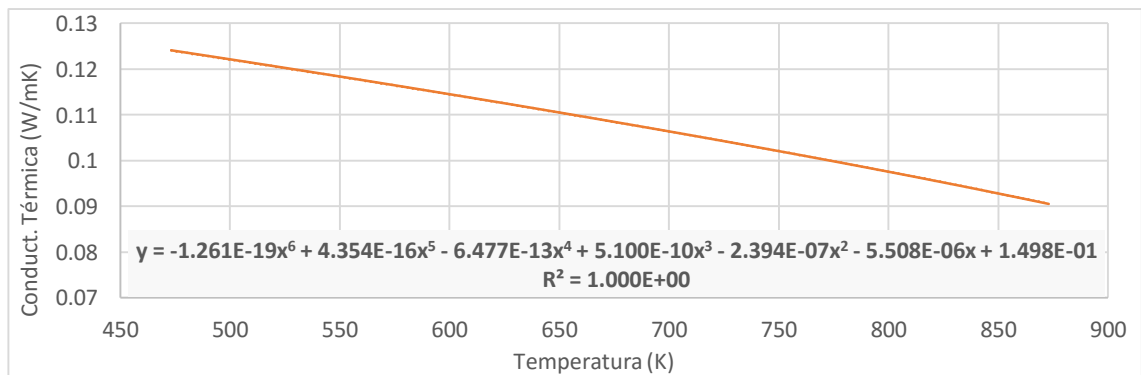
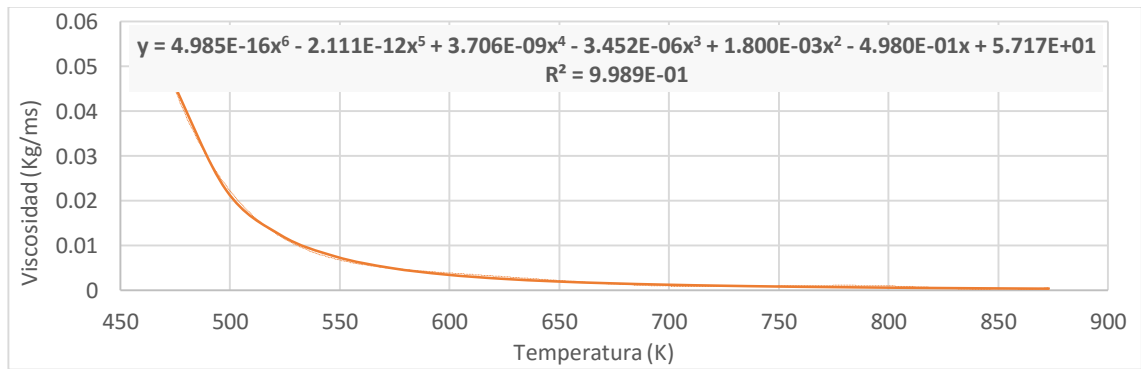
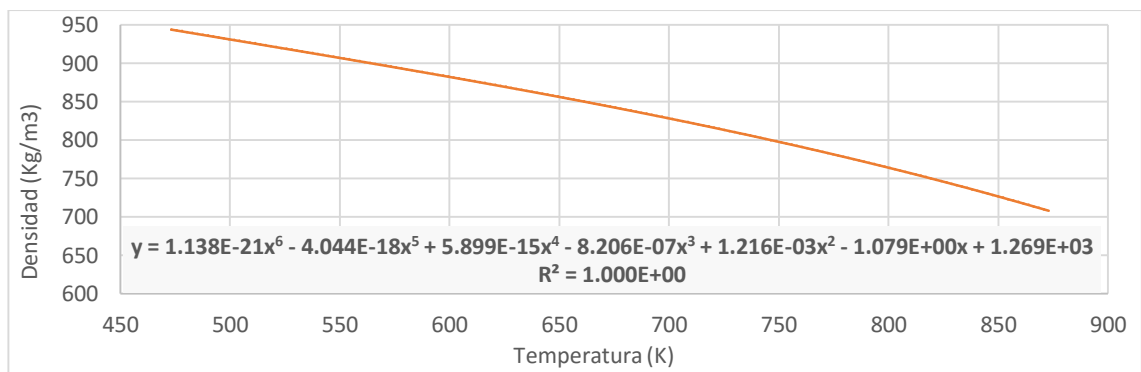


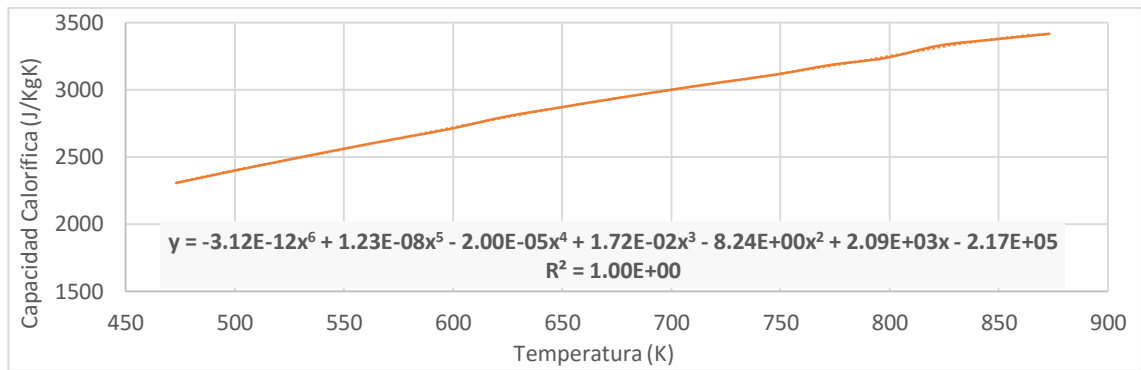
Residuo 3



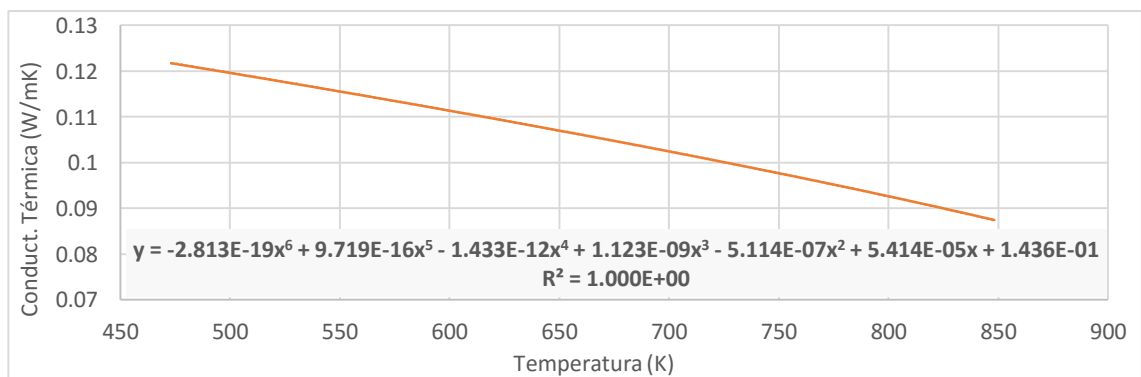
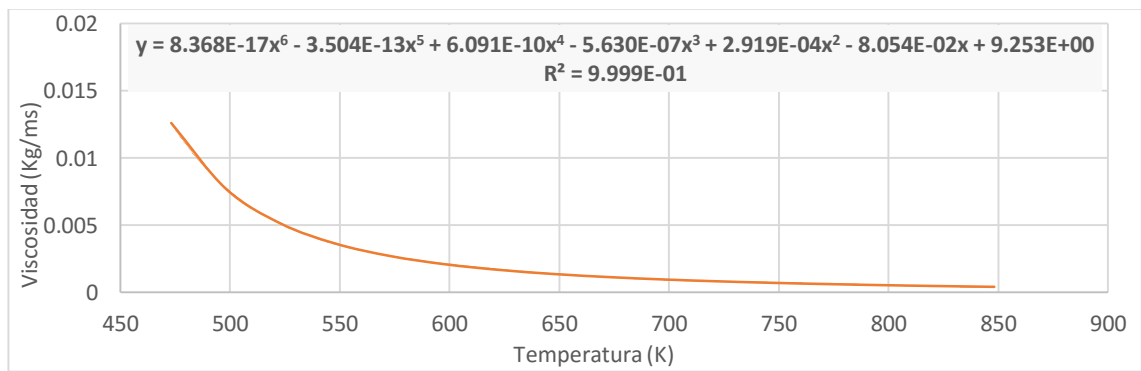
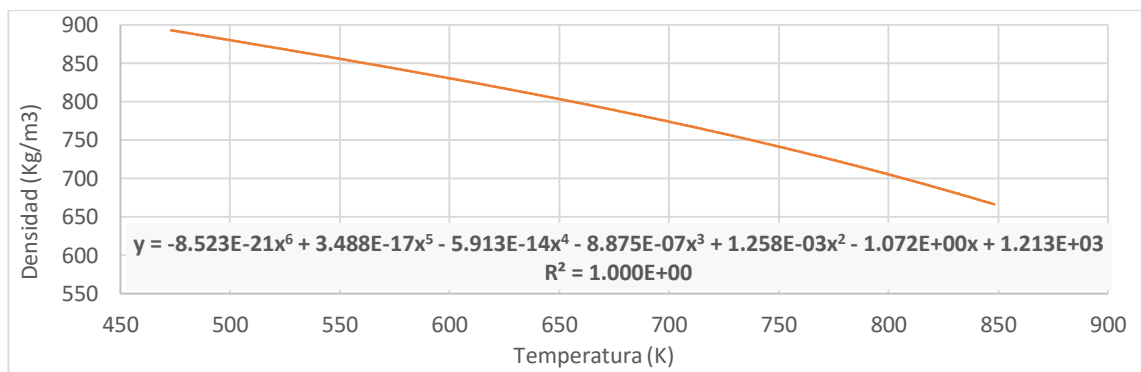


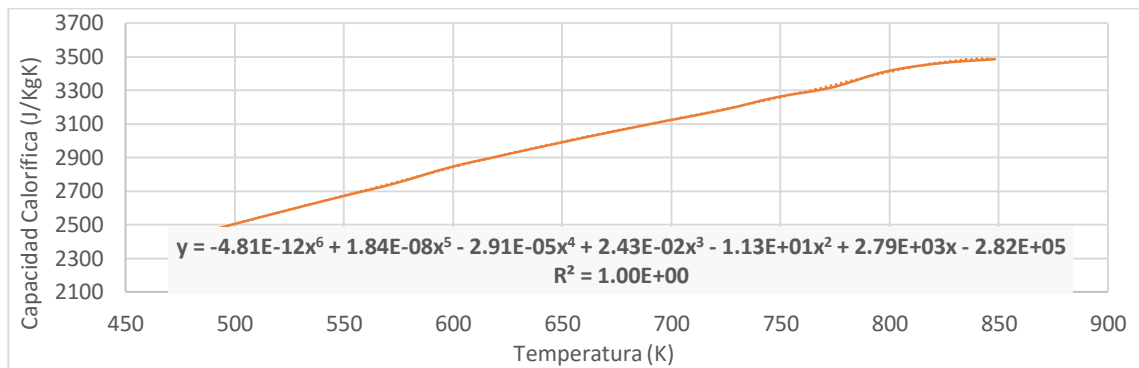
Residuo 4





Residuo 5

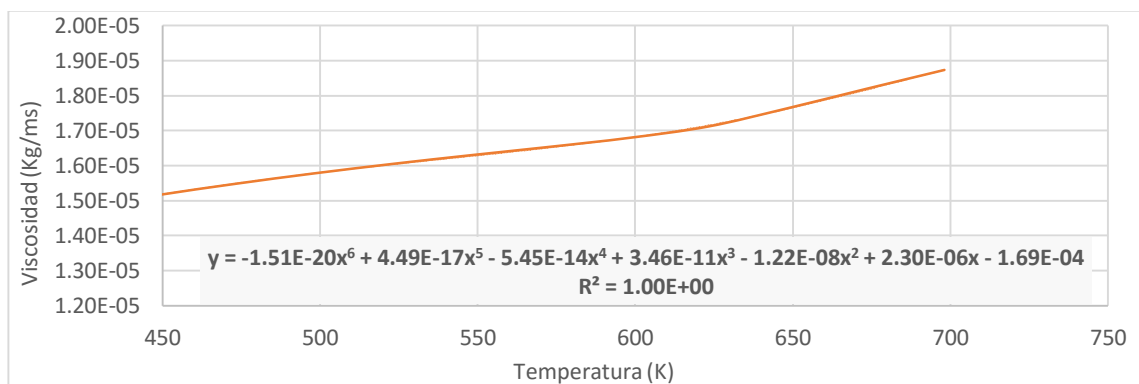
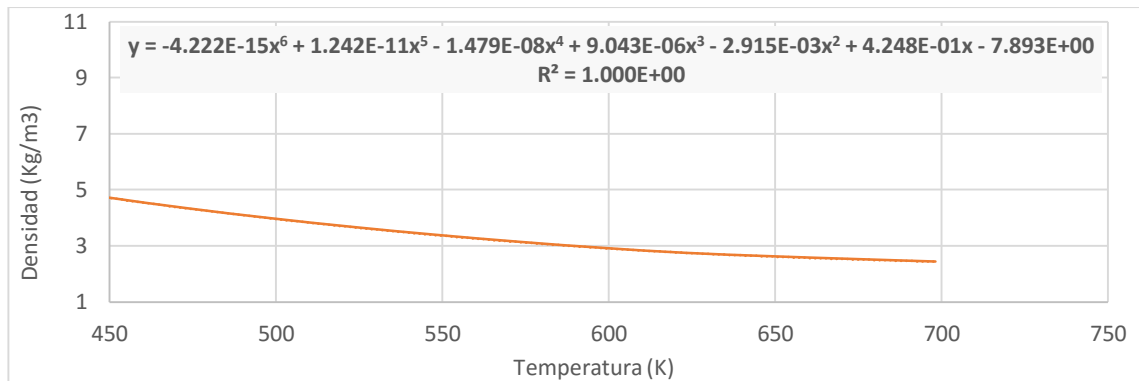


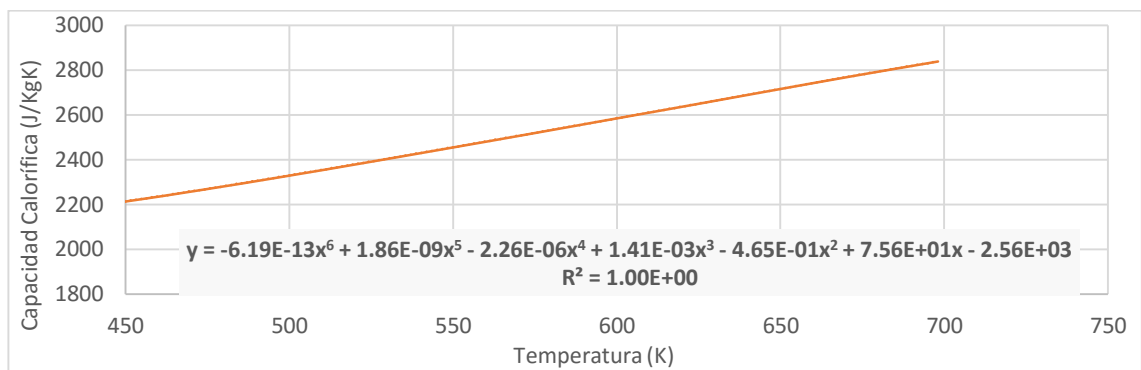
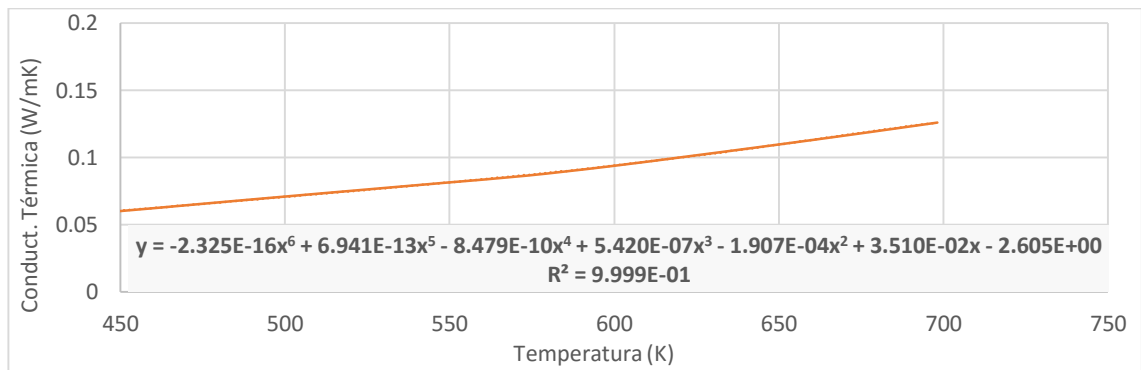


ANEXO D. PROPIEDADES FISICAS DE LOS DESTILABLES

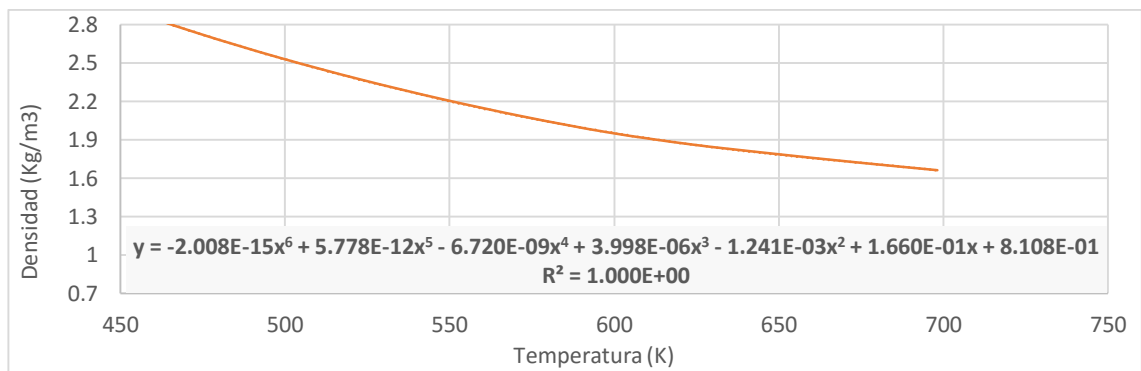
Las propiedades de los destilables fueron calculadas en el simulador de procesos PRO/II a partir de propiedades medidas directamente en los productos de la planta piloto de coquización retardada del ICP, para el cálculo de estas propiedades solo se contaron con datos completos para los productos de los residuos 1, 2 y 3.

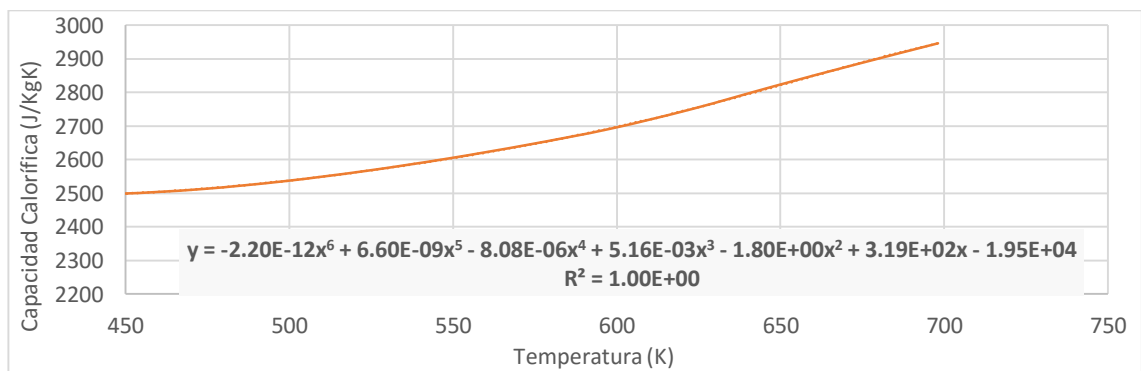
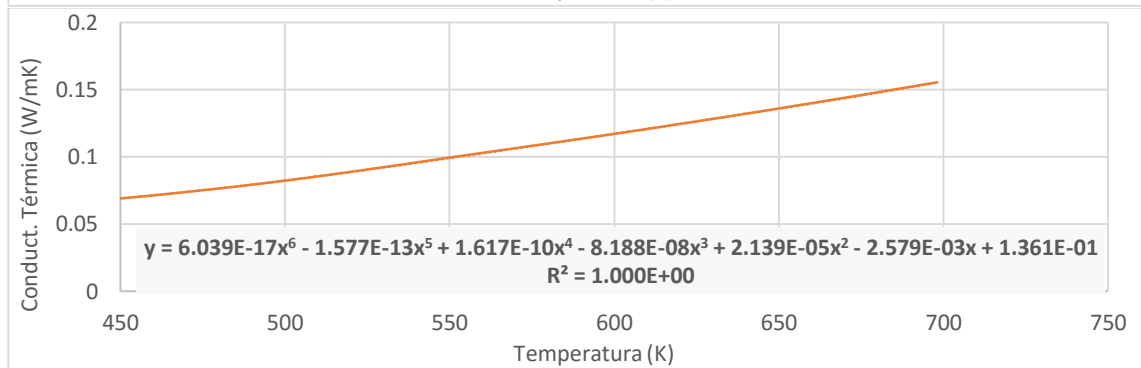
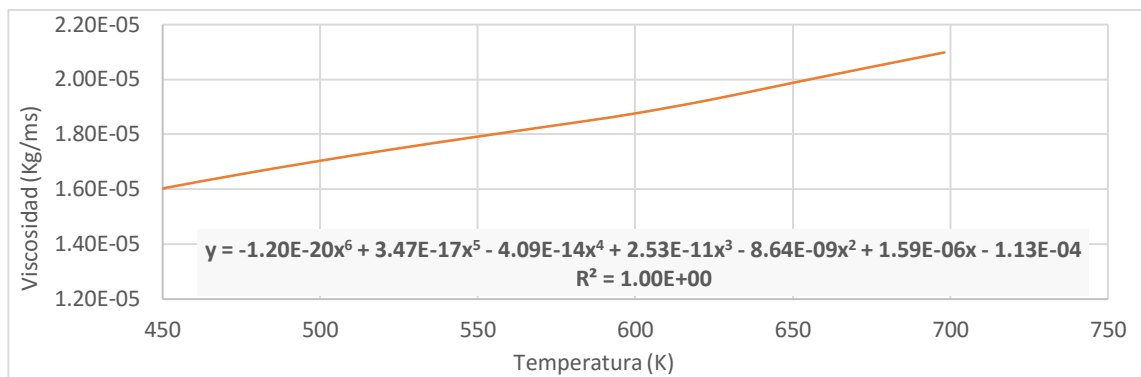
Propiedades de los destilables producto del residuo 1





Propiedades de los destilables producto del residuo 2





Propiedades de los destilables producto del residuo 3

