



**Universidad**  
Zaragoza

## Proyecto Fin de Carrera

Optimización del mejoramiento de  
crudos pesados mediante simulación  
fluidodinámica en condiciones de cavitación  
ultrasónica.

Autor

Fernando Gracia Guinaldo

Director

Dr. Javier Blasco Alberto

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2012







# **OPTIMIZACIÓN DEL MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS MEDIANTE SIMULACIÓN FLUIDODINÁMICA EN CONDICIONES DE CAVITACIÓN ULTRASÓNICA.**

## **RESUMEN**

En la industria petrolera, la demanda de productos ligeros va en aumento, ya que las necesidades requeridas por los mercados de estos productos son cada vez mayores. Para satisfacer estas necesidades, las refinerías deben convertir sus residuos pesados en fracciones ligeras, por tanto, el conocimiento del craqueo térmico de estos residuos pesados para conseguir esas fracciones ligeras demandadas es de particular importancia.

En este Proyecto se diseñó y desarrolló un programa de simulación numérica que simuló la implosión de una burbuja de cavitación, generada ésta por ultrasonidos en el seno de crudo pesado, teniendo en cuenta los parámetros físicos de la dinámica de burbujas de cavitación. Arrojando dicho programa, datos de picos de presión y temperatura típicos de la implosión de una burbuja de cavitación, entre otros datos, se introdujo estas condiciones en ecuaciones cinéticas de craqueo de petróleo rico en fracciones pesadas, estudiándose las variables más importantes del proceso para la optimización del craqueo térmico en condiciones de cavitación ultrasónica.

En primer lugar, partiendo de estudios científicos sobre cavitación ultrasónica, que indican la evolución de las condiciones del medio en el fenómeno de cavitación ultrasónica, se comprobó que el programa de simulación daba estos mismos resultados.

Posteriormente, del conocimiento de las ecuaciones cinéticas de craqueo térmico de crudo, se estudió el comportamiento de las fracciones pesadas del crudo en condiciones de cavitación ultrasónica arrojadas por el programa informático diseñado, haciendo un análisis de sensibilidad de las variables más relevantes del sistema



# Índice

Introducción.....	1
Motivaciones.....	3
Objetivos.....	4
Descripción.....	4
Desarrollo.....	5
Antecedentes bibliográficos.....	7
Aplicación informática.....	8
Resultados.....	11
Temperatura inicial del líquido.....	14
Frecuencia de ultrasonido.....	15
Presión inicial del líquido.....	16
Amplitud de presión de ultrasonido.....	17
Caso óptimo.....	17
Análisis de los resultados.....	19
Concentración de fracciones ligeras frente a la temperatura media de simulación.....	21
Concentración de fracciones ligeras frente a la temperatura media de la cinética química.....	22
Análisis del tiempo característico de la cinética química.....	23
Análisis espectral del radio de la burbuja.....	24
Análisis espectral de la temperatura de la burbuja.....	25
Conclusiones.....	29
ANEXOS.....	33
Anexo I. Bibliografía.....	35
Anexo II. Código fuente de la aplicación informática diseñada.....	37

Anexo III. Variables utilizadas en las ecuaciones del modelo de dinámica de la burbuja.....	51
Anexo IV. Ecuaciones que describen el modelo matemático, cinética química y método numérico.....	55
Anexo V. Resultados del programa de simulación numérica para el caso base.....	61
Anexo VI. Evolución del radio de burbuja, picos de presión, picos de temperatura del análisis paramétrico de temperatura inicial del líquido.....	63
Anexo VII. Evolución de la temperatura de burbuja para el estudio paramétrico de la presión inicial del líquido.....	75
Anexo VIII. Evolución de la temperatura de burbuja para el estudio paramétrico de la amplitud de presión de ultrasonido....	81
Anexo IX. Tablas de datos de los estudios paramétricos.....	89
Anexo X. Evolución del radio de la burbuja, picos de presión, picos de temperatura para el caso óptimo.....	93
Anexo XI. Tabla de datos para la gráfica del estudio concentración versus temperatura de la constante cinética media.....	95
Anexo XII. Estudio de la transformada rápida de Fourier para la temperatura de burbuja del análisis para frecuencias intermedias.....	99



# **INTRODUCCIÓN**



## MOTIVACIONES

No hace pocos años, las empresas petroleras desechaban las fracciones más pesadas del crudo, resultantes de sus procesos de refinación, por la facilidad y el relativo bajo precio de extracción del petróleo.

El aumento del precio, tras la primera crisis del petróleo (octubre-1973), la reducción de las reservas mundiales, unido a la gran dependencia que tiene el mundo industrializado del petróleo ha provocado la necesidad de desarrollo de nuevas tecnologías para el aprovechamiento de este residuo de las refinerías de crudo, además de políticas de mantenimiento y reducción de la demanda, desarrollo de tecnologías de optimización, eficiencia e integración energética y nuevos esfuerzos por abrir nuevos pozos de extracción, o volver a explotar pozos ya cerrados.

En diciembre de 2006, el Área de Mecánica de Fluidos del Centro Politécnico Superior de la Universidad de Zaragoza realizó un informe a petición de la empresa REPSOL YPF que tiene por título "OBTENCIÓN DE DATOS TÉCNICOS BÁSICOS PARA EL MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS Y RESIDUOS DE REFINERÍA, BASADOS EN CAVITACIÓN ULTRASONICA E HIDRODINÁMICA.FASE I", donde se realizó una búsqueda bibliográfica detallada de publicaciones y patentes relacionadas con la utilización de los fenómenos de la cavitación, hidrodinámica y ultrasónica, para el mejoramiento de productos petrolíferos pesados. En este proyecto se analizaron en profundidad tanto documentos encontrados como los suministrados por REPSOL YPF donde se sugería la existencia de una base científico/técnica que comprendida rigurosamente y explotada, podría ser aplicada con éxito.

Después para terminar el trabajo empezado, en septiembre de 2008, se realizó el informe final de este primer proyecto que lleva por título "EVALUACIÓN DE TECNOLOGÍAS BASADAS EN CAVITACIÓN HIDRODINÁMICA Y ESTIMULACIÓN MEDIANTE ULTRASONICOS PARA EL MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS Y RESIDUOS DE REFINERÍA" donde se exponen los resultados del diseño y construcción de cámaras de cavitación ultrasónica para visualización y ensayo, ensayos de tratamiento ultrasónico en cámaras con fluido estático, y diferentes grados de agitación y resultados del diseño y construcción de una instalación de inyección de muestra con sistemas de recirculación, calentamiento y refrigeración, para tratamientos a temperatura y presión controlada.

Tras la estela de este trabajo, se pensó en desarrollar un programa de simulación numérica de cavitación ultrasónica con un sistema cinético de craqueo de crudo integrado para poder cuantificar ese craqueo térmico de crudo rico en asfaltenos y ver qué resultados mostraba dicho programa.

## OBJETIVOS

Una vez descritas las motivaciones del proyecto, se va a dar paso a la descripción de los objetivos del mismo:

- Seleccionar un modelo que describa la cavitación ultrasónica a partir de artículos científicos.
- Seleccionar una cinética química reducida de craqueo térmico para crudos ricos en fracciones pesadas (asfáltenos) a partir de estudios científicos.
- Diseñar un programa informático de simulación fluidodinámica cuyos resultados fuesen coherentes con el sistema a estudio.
- Analizar la influencia de cada parámetro relevante de la cavitación ultrasónica en el craqueo térmico de crudo.

## DESCRIPCIÓN

Antes de describir el desarrollo del proyecto se debe especificar que éste se desarrollo en el Área de Mecánica de Fluidos del Centro Politécnico Superior de la Universidad de Zaragoza.

En primer lugar se realizó un estudio exhaustivo de la bibliografía existente en materia de cavitación ultrasónica y de procesos de craqueo térmico de fracciones pesadas de crudo. Se pretendía conocer los modelos que tuvieran una aplicación relativamente sencilla en programas informáticos.

Tras este estudio se diseñó el programa informático y se comprobó que los resultados típicos de la cavitación eran los calculados por el programa. Una vez realizadas estas comprobaciones, las variables necesarias fueron introducidas en ecuaciones cinéticas de craqueo térmico de crudo y se analizó que variables fundamentales de la cavitación afectaban a los resultados de las ecuaciones de craqueo térmico, haciéndose un análisis de sensibilidad de las mismas.

Tras la realización de los análisis paramétricos, se analizaron los resultados y se procedió a justificarlos desde el punto de vista de la cavitación.

Por último, en las conclusiones del Proyecto se resumen los principales hallazgos de los análisis realizados, además de sugerir posibles nuevas vías de estudio relacionadas con la simulación numérica para crudos ricos en asfáltenos.

## **DESARROLLO**



## ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Para el desarrollo del proyecto se llevó a cabo una exhaustiva recopilación bibliográfica, con la intención de identificar los modelos teóricos existentes en la literatura sobre cavitación ultrasónica y conocer a fondo la cinética química de craqueo térmico de crudo, con el fin de desarrollar una aplicación informática consistente. Seguidamente se mencionan las referencias de la bibliografía de los artículos científicos más relevantes utilizados para este fin.

Referente a la cavitación ultrasónica, se empezó estudiando artículos científicos, donde se estudia la dinámica de las burbujas en cavitación con métodos numéricos. Las ecuaciones empíricas que tratan Kanthale y cols. [8] demuestran que los efectos físicos y químicos producidos por la cavitación no solo depende la presión de colapso. Posteriormente se estudió las condiciones extremas que producen las implosiones de las burbujas, donde Kenneth y cols. [10] explican las ecuaciones de Rayleigh-Plesset, con fotos muy descriptivas. Se dan órdenes de magnitud de temperaturas y presiones del colapso de nubes de burbujas de cavitación y del colapso de una sola burbuja, utilizando técnicas espectroscópicas, que servirán para comprobar los resultados dados tras la implementación del código fuente, objetivo del proyecto. Los efectos físicos y químicos de la cavitación ultrasónica y de diferentes condiciones de operación (adicción de conservadores de radicales, presión exterior, saturación del medio) son tratados por Kuppa y cols. [9]. Además, Kuppa y cols. [9] en este caso muestran en el artículo que los datos proporcionados en el mismo, son arrojados por un programa de simulación numérica indicando las ecuaciones que resuelve dicho programa.

También se estudiaron artículos sobre diseño de reactores de cavitación que dieron información para el diseño posterior del programa de simulación. Moholkar y cols. [13] [14] describen las ecuaciones que aproximan las condiciones de cavitación y dan resultados, también realizados con programas de simulación numérica.

Con relación a la cinética química del craqueo térmico de crudo pesado se estudiaron multitud de artículos donde se daban modelos cinéticos para el craqueo de este tipo de crudo, Dunn y cols. [3], Martínez y cols. [11], Murugan y cols. [16], Souza y cols. [17] y Zhao y cols [21], además en todos ellos se dan las constantes cinéticas necesarias para dichas ecuaciones.

Una vez elegidas las ecuaciones que describirán la dinámica de la burbuja de cavitación en el programa de simulación, se consultaron ciertas propiedades de gases y líquido y teorías complementarias necesarias como son las de Hirshfelder y cols. [6] y Reid y cols [19].

Tras este primer paso fundamental, se procederá al diseño del programa de simulación.

## Aplicación informática

Diseñar una aplicación informática que simule con éxito la cavitación, provocada ésta con ultrasonidos, y que ésta lleve acoplado un sistema de ecuaciones cinéticas que use los valores dados por la simulación de la cavitación, es el principal objetivo de este Proyecto.

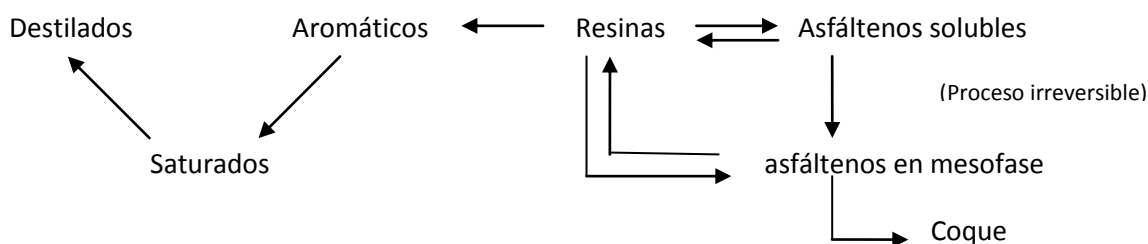
Como ya se ha comentado, para el diseño del programa de simulación se han recopilado modelos matemáticos que describen la cavitación ultrasónica, técnicas matemáticas para la resolución de estos modelos y ecuaciones de cinéticas de craqueo térmico de crudo. Una vez elegido el modelo y la técnica para su resolución, se programó en lenguaje C++ una aplicación informática, que cumpliera con éxito los objetivos marcados anteriormente. A continuación, se va a describir el modelo elegido, su funcionamiento y las hipótesis utilizadas en el programa.

El programa de simulación desarrollado simula la evolución temporal de una burbuja sometida a un ultrasonido. En la simulación de la dinámica de una burbuja se ha tenido en cuenta los efectos de transferencia de masa y calor, para conocer la velocidad de la microturbulencia generada por la burbuja de cavitación, el pico de temperatura y el pico de presión producidos durante el colapso transitorio de la burbuja. Los efectos tenidos en cuenta son los siguientes:

- Movimiento de la burbuja descrito por la ecuación de Keller-Miksis.
- Flujo másico (vapor agua) a través de interfase.
- Conducción de calor a través de interfase.
- Balance global de energía

La ecuación de Keller-Miksis, y el resto de balances utilizados se detallan en el anexo IV. La termodinámica de la burbuja se resuelve mediante el cálculo de la difusividad térmica, el coeficiente de transferencia de calor y coeficiente de difusión. Estos parámetros de transporte para la transferencia de calor y masa (conductividad térmica y el coeficiente de difusión) se determinan mediante la teoría de Chapman-Enskog utilizando los potenciales de Lennard-Jones donde se utiliza la temperatura en el medio líquido. La profundidad de penetración térmica y difusiva se calcula a través del análisis dimensional.

Para la cinética química del proceso se tomó un sistema basado en el modelo modificado de Köseoglu y Phillips donde se supone que el crudo está formado por siete pseudo-componentes, sus ecuaciones son descritas en el anexo IV, y tiene el siguiente esquema:





El funcionamiento del programa de simulación se basa en la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias del modelo mediante el método numérico Runge-Kutta-Fehlberg (4º-5º orden), cuyos coeficientes se encuentran en el anexo IV. El propio programa selecciona un paso temporal variable para la correcta resolución de las ecuaciones, por lo que el usuario debe limitarse a introducir los parámetros que definan el estudio.

Son varios los parámetros necesarios para la solución numérica del modelo:

- Temperatura inicial del líquido.
- Datos físicos del fluido (densidad, tensión superficial, viscosidad, presión de vapor...).
- Frecuencia del ultrasonido.
- Amplitud de la onda acústica.
- Radio inicial (o de equilibrio) de la burbuja.
- Concentraciones del crudo a tratar en el programa.

Una vez convergido el método numérico según los parámetros de errores fijados en el programa de simulación se obtiene:

- La evolución temporal de la presión, la temperatura, el radio, la concentración de agua.
- La intensidad del colapso de la burbuja (caracterizada por el pico de temperatura y pico de presión alcanzados en el momento del colapso de la burbuja).
- La intensidad de la micro-turbulencia, indicado por la velocidad media de micro turbulencia.

En el anexo V se muestran gráficas que representan los resultados arrojados por el programa de simulación para un caso base, donde los valores de las variables más relevantes del sistema se indican en la tabla nº1 en el apartado de resultados.

En este programa se toman unas series de hipótesis que son descritas a continuación:

- Sistema referido para una burbuja de aire unidimensional.
- Equilibrio de fase, es decir,  $T_{\text{supf-burbuja}} = T_{\text{líquido}}$ .
- Condiciones isoterma en la pared de la burbuja
- Se ignora la difusión de gases a través de la pared de la burbuja, ya que la escala de tiempo para la difusión de los gases es mucho mayor que la escala del tiempo para el movimiento radial de la burbuja.
- Sistema en emulsión de agua-crudo, en el cual el movimiento radial de la burbuja se produce en el agua, no interfiriendo el crudo en dicho movimiento.
- El crudo es afectado por las condiciones de cavitación pero éste no tenido en cuenta en el cálculo de las propiedades físicas de la emulsión.
- El crudo está formado por 7 pseudocomponentes.

Las entalpías de reacción de los componentes que forman el crudo no son tomadas en cuenta el balance global de calor, debido a que se consideran estos componentes como mezclas de compuestos cuyas entalpías no están reflejadas en tablas.

## **Resultados**



Los resultados que se van exponer son las representaciones gráficas de los análisis paramétricos realizados para las variables relevantes del sistema expuesto con anterioridad. Estas variables son:

- Temperatura inicial del líquido.
- Frecuencia de ultrasonido.
- Presión inicial del líquido.
- Amplitud de presión de ultrasonido.

Todos los resultados están en función de los productos del craqueo térmico de crudo, ya que para medir los efectos químicos de la cavitación ultrasónica en el sistema a tratar, se debe conocer la evolución de los productos resultantes del craqueo para los distintos valores de las variables relevantes del sistema. Por tanto, cada variable relevante será representada frente a la concentración de destilados ( $C_{dest}$ ) y de coque ( $C_{coque}$ ) obtenidos para cada caso.

Partimos de un crudo con altas concentraciones de fracciones pesadas, cuyas concentraciones son las expuestas en la tabla nº1, que tras el proceso de craqueo pasarán a fracciones más ligeras (destilados y coque), por consiguiente, a mayor concentración de las especies producto, el craqueo se habrá llevado con más éxito, respecto a menores concentraciones de destilados y coque.

**Tabla nº1: Valores de las concentraciones de los distintos pseudo-compuestos del crudo para todos los casos**

Compuestos destilados [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	0,001
Compuestos saturados [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	0,166
Compuestos aromáticos [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	0,166
Compuestos resinas [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	0,166
Compuestos asfáltenos [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	0,250
Compuestos asfáltenos en mesofase [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	0,250
Coque [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	0,001

Los destilados serán aprovechados como materia prima de otros procesos, dentro de las refinerías, sin embargo, el coque se intentará eliminar de la mezcla de productos, ya que interviene de forma negativa en el resto de procesos siguientes.

Para los siguientes estudios que se van a mostrar a continuación, se parte de unos ciertos valores para las variables relevante, que a partir de ahora, denominaremos caso base. Estos valores son:

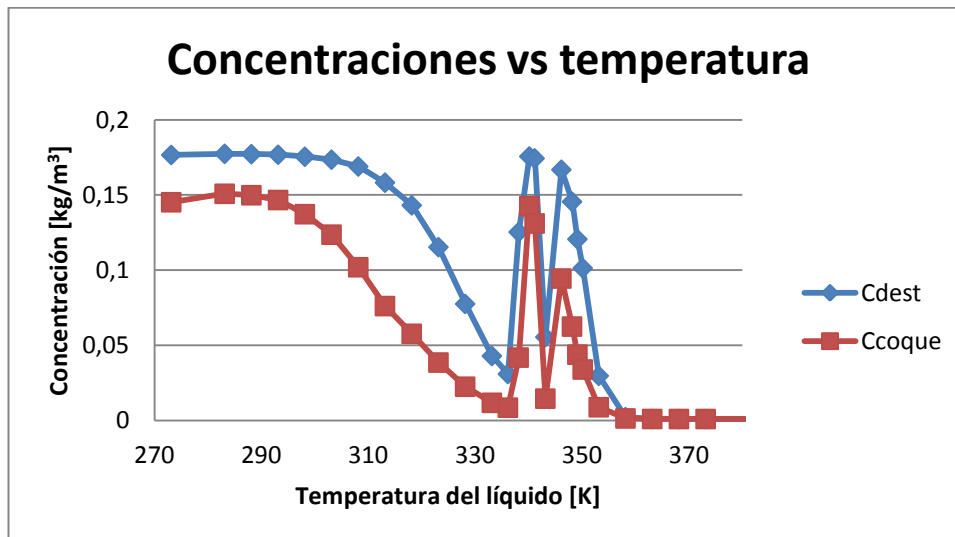
**Tabla n°2: Valores de variables relevantes para el caso base**

Frecuencia [kHz]	150
Presión inicial del líquido[bar-a]	1
Amplitud del ultrasonido [bar]	1
Temperatura inicial del líquido [K]	313,15
Número de ciclos acústicos [adimensional]	5000

Todos los datos, a partir de los cuales, se han elaborado las siguientes gráficas se encuentran en el anexo IX.

## Temperatura inicial del líquido

El análisis posterior corresponde al estudio de la variación de la temperatura inicial del líquido en el rango 273,15-373,15 K respecto al caso base, descrito anteriormente.



**Gráfica n°1: Evolución de las concentraciones de destilado y coque respecto a la variación de temperatura inicial del líquido.**

Como se puede observar en la gráfica n°1, las concentraciones finales de fracciones ligeras van disminuyendo conforme la variable de la temperatura inicial del

líquido va aumentando, excepto para un intervalo de temperaturas que no siguen esta tendencia, este intervalo va desde 336,15 K hasta 353,15 K.

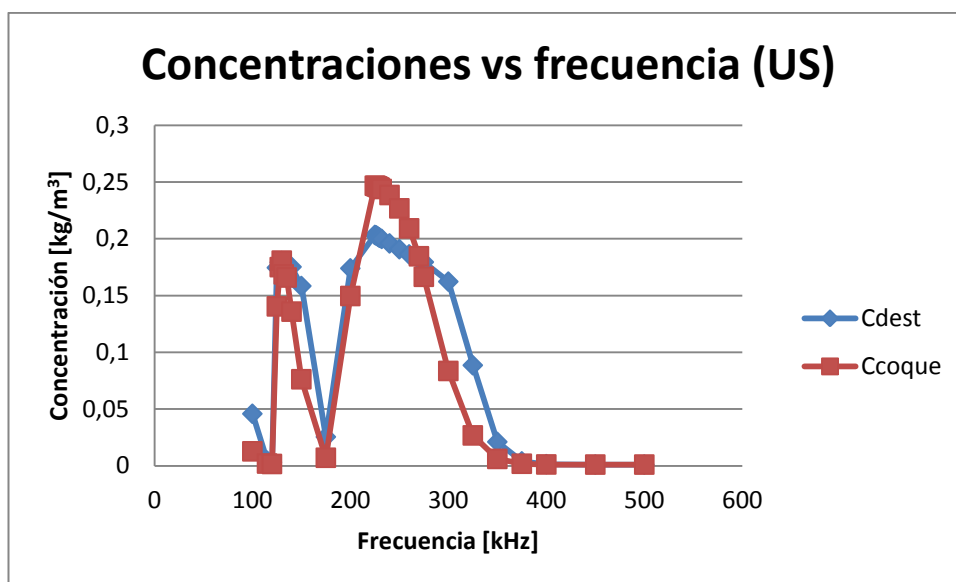
La teoría de cavitación dice que cuando la temperatura del líquido aumenta los picos de temperatura y presión de la burbuja durante la implosión disminuyen. Estos picos de temperatura y presión durante la implosión son menos relevantes a mayor temperatura debido a que conforme aumenta la temperatura, la presión de vapor del líquido también aumenta, y, por tanto, la diferencia entre la presión de vapor del líquido y la presión de referencia (en nuestro caso, la presión atmosférica) es menor, implicando esto que la onda de presión efectiva sea menor y, por consiguiente, las implosiones de burbuja más débiles. Este hecho sucede para todo el rango de temperatura inicial del líquido del estudio como se puede observar en el anexo VI.

Por tanto, cabe esperar que conforme aumente de temperatura del líquido, la concentración de productos sea menor, ya que a menores picos de temperatura más difícil será vencer las altas energías de activación de las reacciones de craqueo térmico.

Tras el resto de los análisis de las distintas variables, se procederá al estudio de estos puntos que se apartan de lo esperado.

## Frecuencia de ultrasonido

Para este caso, el estudio corresponde al de variación de la frecuencia de ultrasonido en el rango 100-500 kHz respecto al caso base.



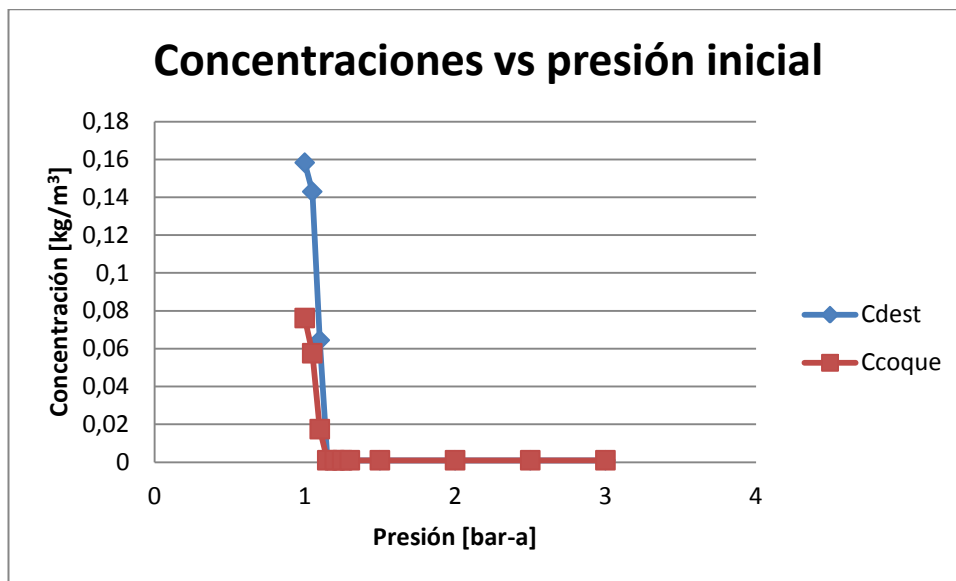
**Gráfica nº2: Evolución de las concentraciones de destilado y coque respecto a la variación de la frecuencia de ultrasonido**

Para este caso se ve como la concentración de destilados y de coque formados sigue una tendencia oscilatoria alcanzando máximos para dos frecuencias, estas frecuencias son 130 kHz y 225 kHz.

El hecho de que el craqueo se maximice en torno a unos valores muy particulares de frecuencia de ultrasonido hace pensar que se pueda estar produciendo un fenómeno de resonancia. Para estas frecuencias óptimas es probable que los tiempos característicos de la dinámica de la burbuja sean justo del orden de los tiempos característicos de la cinética química, lo cual maximizarían la tasa de producción de fracciones ligeras.

## Presión inicial del líquido

En el análisis paramétrico se representa la variación de la presión inicial del baño en el rango 1-3 bar respecto al caso base.



**Gráfica n°3: Evolución de las concentraciones de destilado y coque respecto a la variación de la presión inicial del líquido**

Como se puede ver en la gráfica n°3 la concentración de fracciones ligeras aumenta conforme la presión inicial del líquido aumenta hasta presiones cercanas a la presión atmosférica, cayendo a cero para presiones superiores a este valor.

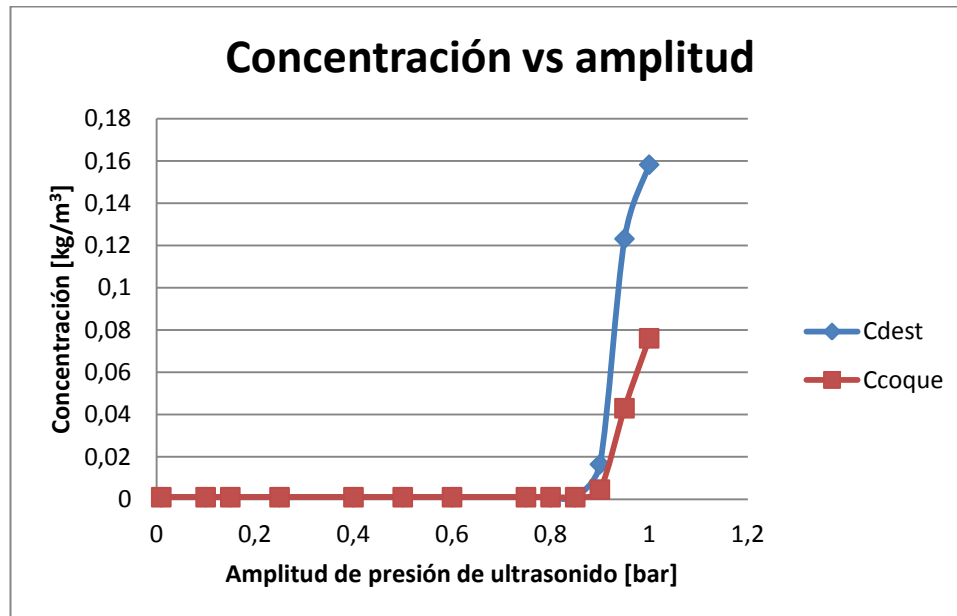
Esto es debido a que para presiones del líquido elevadas, la presión de la burbuja inicial también se incrementa, y esto hace que disminuya el radio máximo durante la expansión de la burbuja y, en consecuencia, la intensidad de la implosión. A menor intensidad de implosión, menores picos de temperatura y presión, por tanto, menor cantidad de craqueo de las fracciones pesadas.

La evolución de la temperatura de burbuja para este análisis se muestra en el anexo VII.



## Amplitud de presión de ultrasonido

Por último, se representa la variación de la amplitud de presión de ultrasonido en un rango de 0-1 bar respecto al caso base.



**Gráfica n°4: Evolución de las concentraciones de destilado y coque respecto a la variación de la amplitud de presión del ultrasonido**

La gráfica n°4 muestra que cuanto mayor sea la amplitud de la onda, mayor es la cantidad de productos resultantes del craqueo térmico.

Esto es debido a que el aumento de la amplitud de onda lleva a expansiones y compresiones más rápidas, que hacen la implosión de la burbuja sea más acusada, produciendo aumentos de temperatura y presión máximas. Estos picos de presión y temperatura mayores hacen que las concentraciones de productos evolucionen como se puede observar en la gráfica n°4.

La evolución de la temperatura de burbuja para este análisis se muestra en el anexo VIII.

## Caso óptimo

Por último, se ha estudiado la combinación de los valores óptimos de las variables anteriores. Las gráficas que muestran estos resultados se encuentran en el anexo X. Para este caso se puede observar que la concentración de productos finales es la mayor de todos los estudios anteriores (tabla 3).

**Tabla nº3: Concentraciones finales de productos para el caso óptimo.**

Concentración destilados final [kg/m <sup>3</sup> ]	0,232929
Concentración coque final [kg/m <sup>3</sup> ]	0,250899

Al combinar los valores de las variables relevantes que dan mayor concentración de productos para cada estudio se observa en las gráficas como los picos de presión y temperatura son más numerosos que en cualquier otra gráfica de los estudios anteriores, además de ser más numerosos se alcanzan mayores valores de presión y temperatura, respectivamente. Esto es debido a que la burbuja de cavitación se comprime-expande muchas más veces y de forma más brusca que el resto de situaciones.

## **Análisis de los resultados**



Los análisis paramétricos anteriores han mostrado la influencia que tiene cada variable sobre el grado de craqueo de crudo.

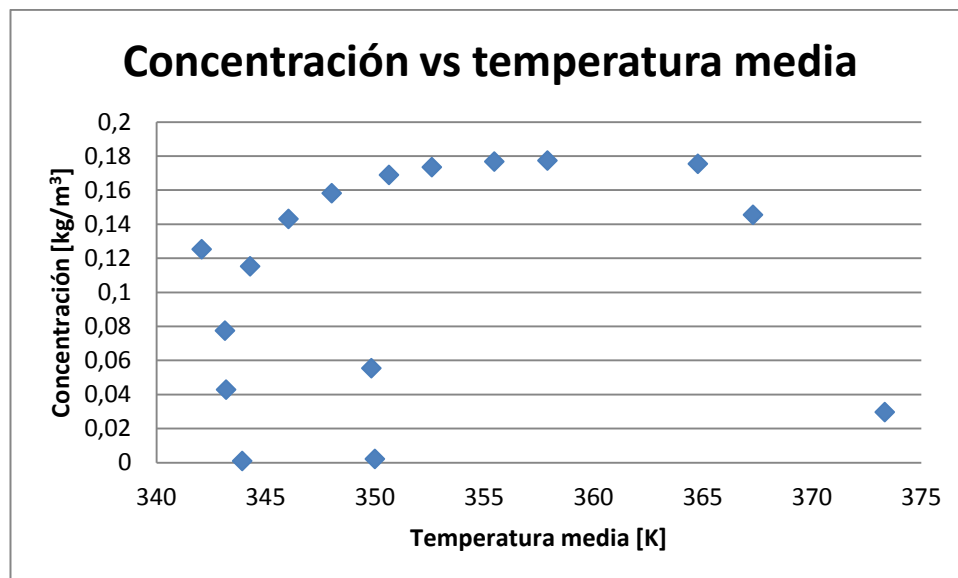
Algunas variables, por ejemplo, presión inicial en el líquido y amplitud de presión de ultrasonido presentan tendencias explicables para las concentraciones de fracciones ligeras desde el punto de vista de la dinámica de la burbuja de cavitación, sin embargo, otras variables (temperatura inicial del líquido y frecuencia de ultrasonido) arrojan resultados, que siguen la dinámica de la burbuja de cavitación, pero que no siguen la tendencia para las concentraciones finales de producto.

Para buscar explicación de los resultados de los análisis paramétricos se han estudiado la influencia de las siguientes variables:

- Concentración de fracciones ligeras frente a la temperatura media de simulación.
- Concentración de destilados frente a la temperatura media de la cinética química (se explicará más adelante).
- Análisis del tiempo característico de la cinética química.
- Análisis espectral del radio de la burbuja.
- Análisis espectral de la temperatura de la burbuja.

## Concentración de fracciones ligeras frente a la temperatura media de simulación.

Para el primer caso, se representó gráficamente las concentraciones de destilados frente a la temperatura media de simulación, obteniéndose la siguiente gráfica:



**Gráfica n°5: Evolución de las concentraciones de destilado respecto a la temperatura media de simulación para la variable de temperatura inicial del líquido**

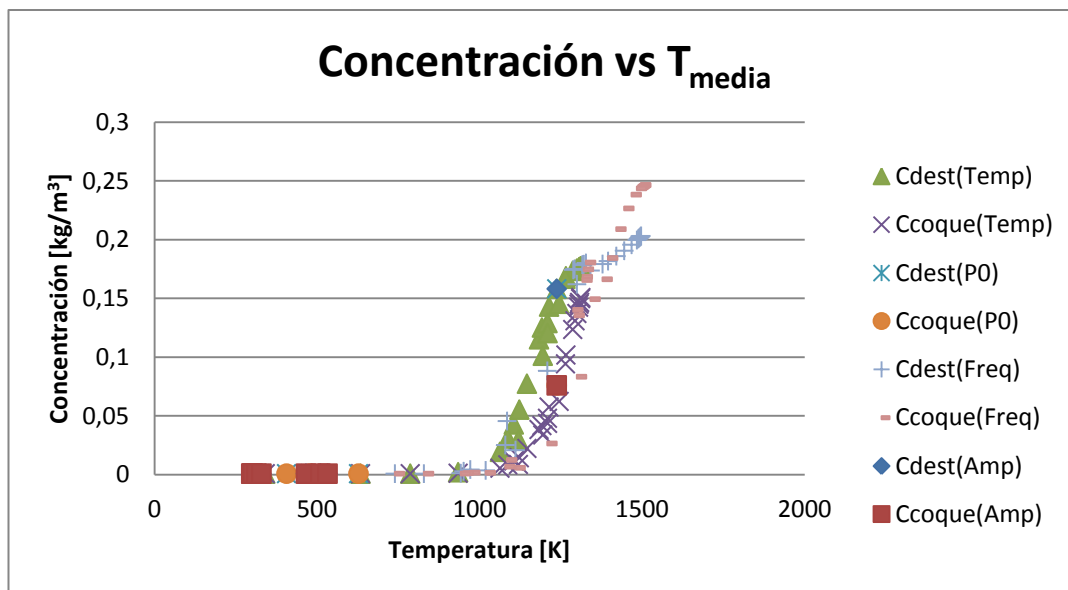
Como se puede ver en la anterior gráfica, no existe relación entre ambas variables, por tanto, se descartó esta forma de análisis de resultados.

## **Concentración de fracciones ligeras frente a la temperatura media de la cinética química.**

Tras este primer intento fallido de justificación de los datos, se intentó buscar la razón del porqué la temperatura global media no podía explicar los resultados, porqué en un primer momento, se pensó que a mayor temperatura global media, mayor concentración pero el estudio rechazaba esta opción. Y se llegó a la conclusión de que el motivo de que no se explicaran los datos con este método era que la formación de productos crece de forma exponencial con la temperatura, y no de forma lineal como queríamos explicar con la temperatura global media.

Con esta conclusión se observó que aunque los picos de temperatura de la burbuja son menores para los puntos anómalos respecto a puntos con temperaturas inferiores, como explica el fenómeno de cavitación, son suficientes para hacer que aumente la concentración de productos finales respecto a puntos con temperaturas inferiores por la definición exponencial de la constante cinética de formación de destilados y de coque.

Por este motivo se realizó un segundo estudio, donde se calculó la constante cinética media de formación de destilados, y, posteriormente, se halló la temperatura que daba esa constante cinética media. Tras estos cálculos se comparó esta temperatura con la concentración final de productos, y se vio que explicaba las concentraciones de todos los puntos del estudio para la temperatura inicial del líquido. En la siguiente gráfica se observa como la concentración de fracciones ligeras aumenta para todos los estudios realizados conforme aumenta la temperatura de la constante cinética media. Al representar todos los estudios en una misma gráfica, se pretende ver que la dependencia de la concentración respecto de la temperatura de la constante cinética media es real.

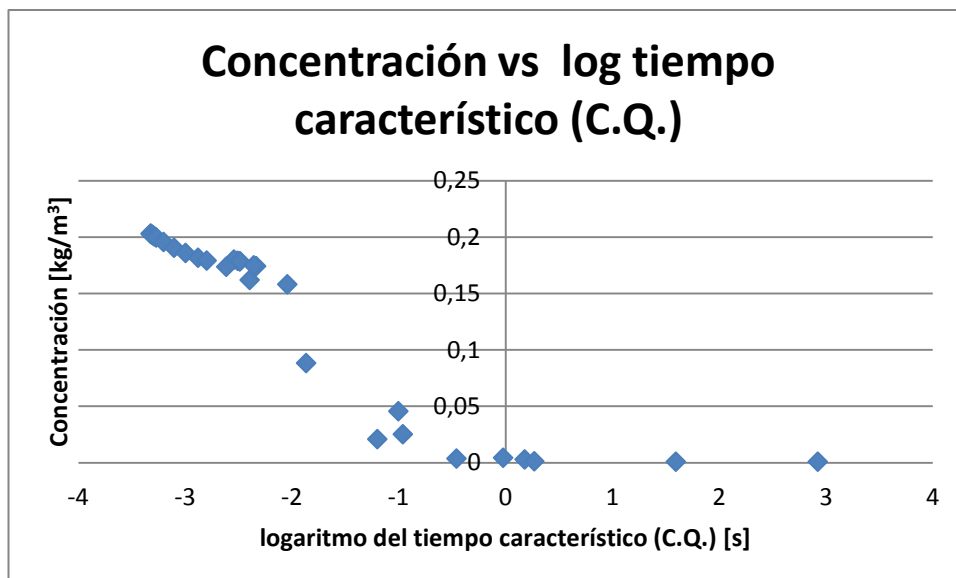


**Gráfica nº6: Evolución de las concentraciones de destilado y coque respecto a la temperatura de la constante cinética media de formación de destilado para todos los estudios realizados.**

Las tablas con los datos necesarios para la elaboración de la gráfica nº6 están en el anexo X.

## **Análisis del tiempo característico de la cinética química.**

El estudio del tiempo característico de la cinética química se realizó, sacando el promedio del tiempo de variación de la fracción másica de destilados respecto de sus velocidades para todas las frecuencias de ultrasonido del estudio. En la siguiente gráfica se muestra la evolución de dicho parámetro.



**Gráfica n°7: Evolución de las concentraciones de destilado respecto al logaritmo del tiempo promedio de formación de destilados para el estudio de frecuencia de ultrasonido.**

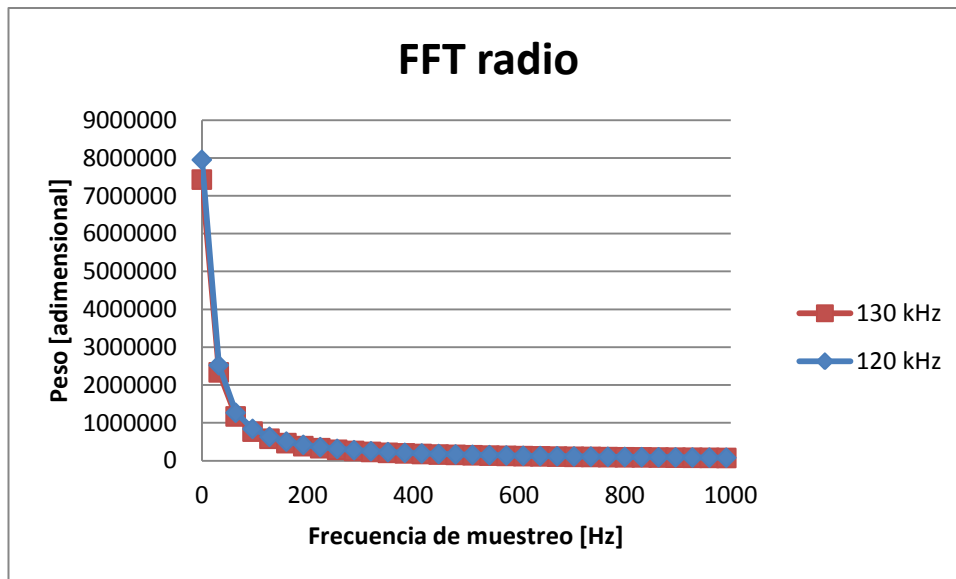
Los tiempos característicos de la cinética química de la especie química elegida (destilados) se encuentran en el rango  $10^{-4}$  s (reacciones rápidas) a  $10^4$  s (reacciones congeladas). Se puede observar que la mayor tasa de craqueo (es decir, alta concentración de destilados) corresponde a reacciones rápidas ( $10^{-4}$  s). Más adelante se dará una explicación a este valor.

## Análisis espectral del radio de la burbuja.

Para la justificación de los datos del análisis de la frecuencia de ultrasonido, en primer lugar, se pensó que para las frecuencias resonantes de la gráfica n°2, debían de acoplarse a la cinética química del proceso con la onda de oscilación del radio de la burbuja que hace que los picos de temperatura y presión sean más bruscos y aumente así la concentración final de productos. Por tanto, se realizó el estudio del tiempo característico de la cinética química para la formación de destilados, mostrado anteriormente, y en segundo lugar, un estudio de la transformada rápida de Fourier (FFT) del radio de burbuja de cada señal del análisis paramétrico, para que con ambas informaciones ver si, las frecuencias que dan las máximas concentraciones de productos se acoplaban los fenómenos de cavitación y las condiciones cinéticas del sistema y se demostraba que los resultados de la simulación tenían sentido.

Tras representar las FFT de todas las señales del estudio paramétrico se vio que no guardaban relación con los datos obtenidos. Para mostrar este estudio se muestra una gráfica para una frecuencia que ofrece altas concentraciones de destilado (130 kHz) y otra de bajas concentraciones (120 kHz).





**Gráfica n°8: Representación de la transformada rápida de Fourier para el primer pico de resonancia de la gráfica n°2**

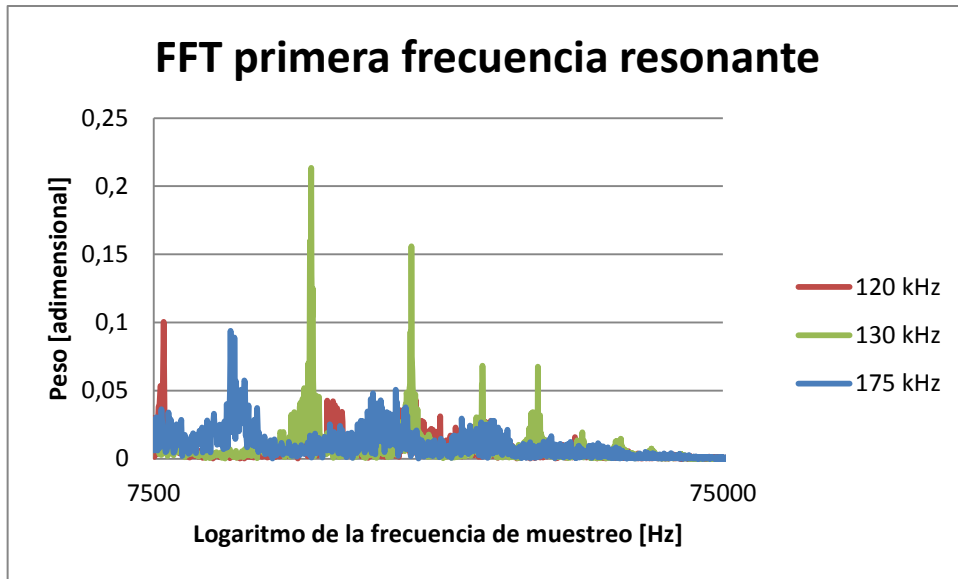
Claramente se ve que para dos frecuencias que muestran altas diferencias respecto a la concentración de destilados y coque finales tiene prácticamente la misma señal de FFT para el radio de burbuja.

Entonces se pensó en hacer también el estudio de la transformada rápida de Fourier para la temperatura de la burbuja y ver si, se acoplaba con el estudio del tiempo característico de la cinética química.

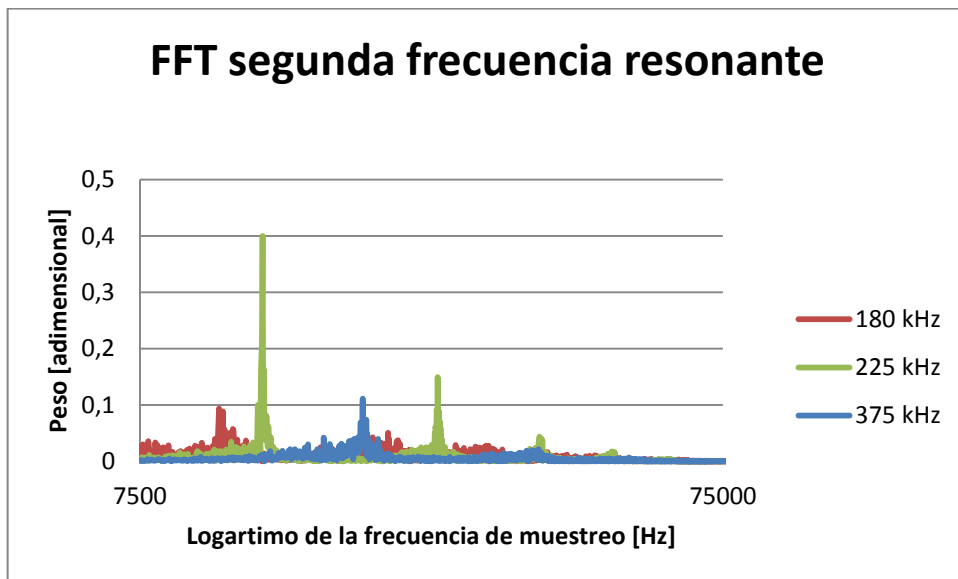
## Análisis espectral de la temperatura de la burbuja.

Al representar la transformada de la temperatura de burbuja se vio como, ahora sí, las frecuencias que más se acercaban a la inversa del tiempo cinético característico daban una mayor concentración, concluyendo que cuando los fenómenos de cavitación y cinética química se aproximan más a acoplarse se producen mayores concentraciones.

A continuación, se muestran las representaciones gráficas de la FFT para las dos situaciones de resonancia vistas en la gráfica n°2, comparadas en ambos casos con las frecuencias adyacentes en el estudio paramétrico. Para el primer caso se representan las frecuencias 120-130-175 kHz, y para el segundo caso 175-225-375 kHz. Las representaciones gráficas de las situaciones intermedias se adjuntan en el anexo XII.



**Gráfica nº9: Representación de la transformada rápida de Fourier para el primer pico de resonancia de la gráfica nº2**



**Gráfica nº10: Representación de la transformada rápida de Fourier para el segundo pico de resonancia de la gráfica nº2**

De los espectros de la temperatura se pueden hacer las siguientes observaciones:

- Los casos resonantes muestran unas frecuencias características muy específicas que sobresalen respecto de las demás, como se puede ver en la siguiente tabla.
- Estas frecuencias son parecidas, para ambos casos resonantes y muy distintos para los casos que no son resonantes
- Además, para el caso resonante de mayor craqueo (225 kHz) existe una frecuencia muy mayoritaria, aproximadamente para 10 kHz que coincide con el inverso del tiempo característico de la cinética química ( $10^{-4}$  s) para el que se produce mayor craqueo.

Por tanto, se concluye que en este caso los fenómenos físicos de la cavitación ultrasónica y la cinética química tienen tiempos característicos del mismo orden, lo cual hace que se maximice el craqueo del crudo.



## **Conclusiones**



- Se ha diseñado un programa informático para simular la evolución temporal de una burbuja sometida a cavitación ultrasónica para estudiar su aplicación al craqueo térmico de crudo a temperatura ambiente.
- Dicho programa informático incluye reacciones químicas de craqueo, transferencia de calor, flujo difusivo, balance de calor y movimiento radial de burbuja de cavitación.
- Se ha realizado un análisis paramétrico para determinar la influencia de las variables más importantes: temperatura inicial del líquido, frecuencia de ultrasonido, presión inicial del líquido y amplitud de ultrasonido.
- También se ha llevado a cabo un análisis espectral de la evolución temporal del radio y la temperatura de la burbuja, así como un análisis de los tiempos característicos de la CQ.
- Los principales resultados obtenidos son:
  - La frecuencia de US presenta dos valores óptimos (130 kHz y 225 kHz) para los que el craqueo del crudo es mucho mayor que en el resto de frecuencias.
  - El análisis espectral de las oscilaciones de la temperatura de burbuja muestra que el craqueo se maximiza cuando las frecuencias de oscilación del radio son en torno a 10 kHz.
  - El tiempo característico de la CQ del craqueo que genera mayor concentración de destilados ( $10^{-4}$  s) coincide con el orden de magnitud de la frecuencia característica de oscilaciones de la burbuja.
- Las principales conclusiones son:
  - La frecuencia del US juega un papel clave para craquear el crudo, mostrando valores de resonancia.
  - Por tanto, cuando se aplique cavitación US para craquear crudo se deberá hacer un barrido de frecuencias del US hasta localizar las óptimas.
  - La resonancia se ha producido para los casos en los que los tiempos característicos de la CQ se acoplan con la dinámica de oscilación de la burbuja.





