



**Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Iztapalapa**

Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica

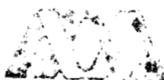
CBI

**“COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES DE
FCC EN UN REACTOR DE MICROACTIVIDAD “**

“Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias
en Ingeniería Química”

Presenta:

I. Q. Miriam Noemi Moreno Montiel



COORDINACIÓN DE SERVICIOS
DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

98381114

Asesor:

Dr. Hector Felipe López Isunza

Sinodales:

Dr. Francisco Hernández Beltrán
Dr. José Antonio de los Reyes Heredia
M. en C. Roberto Quintana Solórzano

Octubre 2000

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para estudios de posgrado.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo brindado durante la realización del presente trabajo. En especial al Dr. Francisco Hernández Beltrán por sus sugerencias y comentarios, así como al M. en C Roberto Quintana Solórzano y al Ing. Juan Carlos Moreno por su valiosa colaboración.

A la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa y a todos los Académicos que han sido parte importante de mi formación.

Un agradecimiento muy especial a mi Asesor el Dr. Héctor Felipe López Isunza, por todos los conocimientos que comparte conmigo y por la dedicación y el gran apoyo brindado en la elaboración de la presente Tesis.

Con todo mi cariño a Rosy por ser mi ejemplo y por motivarme siempre a seguir adelante.

A Hugo, Eli, Moy, Hiram, Benja y Víctor por su apoyo incondicional y gran comprensión.

A todas las personas que han sido parte importante en mi vida y que en su tiempo han sido el impulso para dar el siguiente paso.

IT 1112/02-16/0

ÍNDICE

	Página
Índice de figuras y tablas.	vi
Lista de Símbolos	xi
Resumen	xiv
Objetivos	xv
Introducción	xvi
Hipótesis	xviii
<u>1. LA DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA</u>	1
1.1 Descripción e importancia del proceso	1
1.2 Historia del proceso de desintegración catalítica	4
<u>2. REACCIONES QUÍMICAS</u>	8
2.1 Reacciones químicas	9
<u>3. CATALIZADORES DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA</u>	13
3.1 Antecedentes	13
3.2 Silicoaluminatos amorfos	13
3.3 Silicoaluminatos cristalinos (zeolitas)	14
3.4 Características de las zeolitas tipo Y	15
3.5 Características de la matriz	16
3.5.1 Sitios ácidos en catalizadores de sílice-alúmina	18
3.6 Preparación de catalizadores	19
3.7 Desactivación de catalizadores	20
<u>4. MODELOS CINÉTICOS Y DESACTIVACIÓN</u>	22
4.1 Modelos de desactivación de catalizadores de FCC.	22
4.2 Los modelos cinéticos	28

4.2.1 Modelo cinético de Blanding	29
4.2.2 Modelo de 3 <i>lumps</i>	30
4.2.3 Modelos de 4 <i>lumps</i>	31
4.2.4 Modelos de 5 <i>lumps</i>	32
4.2.5 Modelos de 6 y mas <i>lumps</i>	35
4.3 Modelo cinético propuesto	37
<u>5. EVALUACIÓN DE CATALIZADORES</u>	41
5.1 Reactores usados en la evaluación de catalizadores de FCC	41
5.1.1 Reactores de lecho fijo: prueba de microactividad	42
5.1.2 Reactores de lecho fluidizado	45
5.1.3 Reactor tipo Riser	50
<u>6. MODELO MATEMÁTICO</u>	52
6.1 Descripción del modelo	52
6.2 Reactor empleado	54
6.3 Balances de masa en el sistema	55
6.4 Adimensionalización de ecuaciones	60
6.5 Solución numérica	63
<u>7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	64
7.1 Distribución de productos	65
7.1.1 Validación de resultados	67
7.2 Parámetros cinéticos de transporte en el comportamiento del sistema y en la desactivación	68
7.2.1 Transporte de masa	69
7.2.1.1 Coeficiente de transferencia de masa interfacial	70
7.2.1.2 Coeficiente difusivo de transporte de masa intrapartícula	72
7.2.2 Características del catalizador	82
7.2.2.1 Radio promedio de poro	83
7.2.2.2 Longitud de poro promedio – tamaño de partícula	84
7.2.2.3 Concentración de sitios activos	87
7.2.2.4 Fracción de espacios vacíos	89
7.2.3 Flujo de gasóleo alimentado	90

7.3 Reacción superficial y reacción en los poros	92
7.3.1 Distribución de productos dentro y fuera de los poros	92
7.4 Discusión de resultados	100
<u>8. CONCLUSIONES</u>	103
8.1 Trabajo futuro	105
<u>REFERENCIAS</u>	106
<u>APÉNDICES</u>	113
A: Datos experimentales del reactor ACE-R™	112
B: Evaluación de parámetros cinéticos	117

ÍNDICE DE FIGURAS, Y TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS	Página
1.1 Principales características de una unidad de FCC	2
1.2 Producción y elaboración de productos petrolíferos y gasolina	4
1.3 Formulación típica de gasolinas en México	4
3.1 Estructura del catalizador a base de sílice alúmina	14
3.2 Distribución de tamaño de poro en un catalizador con matriz de sílice-alúmina	16
3.3 Influencia de la relación Si/Al en la acidez de un catalizador de desintegración catalítica	18
4.1 Modelo cinético de 3 <i>lumps</i> (Weekman)	30
4.2 Modelo cinético de 4 <i>lumps</i> (Lee, Yen)	31
4.3 Modelo de 5 <i>lumps</i> (Corella, Maya)	32
4.4 Modelo de 5 <i>lumps</i> (Ancheyta)	33
4.5 Modelo de 5 <i>lumps</i> (López-Isunza)	34
4.6 Esquema cinético para el modelo de 5 <i>lumps</i> que considera adsorción-desorción y reacción (López-Isunza)	34
4.7 Comparación de los modelos de 6 y 10 <i>lumps</i> en el rendimiento de gasolina	37
4.8 Modelo propuesto de 6 <i>lumps</i>	37
4.9 Esquema cinético considerando adsorción-desorción y reacción superficial	38
5.1 Esquema típico de una unidad de microactividad	42
5.2 Porcentaje de coque producido en función del tiempo de contacto	44
5.3 Comparación de rendimientos de ACL obtenidos comercialmente y en un reactor de lecho fluidizado con tecnología ACE-R™	46
5.4 Comparación de rendimientos de gasolina obtenidos comercialmente y en un reactor de lecho fluidizado con tecnología ACE-R™	46
5.5 Rendimiento de productos de desintegración catalítica en función del flujo de gasóleo alimentado, obtenidos en pruebas realizadas en un reactor con tecnología ACE-R™.	47

5.6 Rendimiento de productos de desintegración catalítica en función del tiempo de inyección de gasóleo para tamaños de partícula entre 0.250mm–0.150mm, obtenidos en pruebas realizadas en un reactor con tecnología ACE-R™	48
5.7 Rendimiento de productos de cracking catalítico en función de tiempo de inyección de gasóleo para tamaños de partícula entre 0.150mm–0.074mm, obtenidos en pruebas realizadas en un reactor con tecnología ACE-R™	49
5.8 Rendimiento de productos de cracking catalítico en función de tiempo de inyección de gasóleo para tamaños de partícula entre 0.150mm–0.074mm, obtenidos en pruebas realizadas en un reactor con tecnología ACE-R™	49
5.9 Diagrama esquemático de la unidad con reactor de lecho fijo fluidizado	50
5.10 Representación esquemática de un <i>micro-riser</i>	51
6.1 Diagrama simplificado del proceso experimental para la evaluación de catalizadores	54
6.2 Difusividad en función del radio de poro. Regiones clásicas de régimen Knudsen y Global. Adaptados por Weisz (1973).	57
6.3 Convención tomada para la longitud y radio de poro	58
7.1 Distribución de productos, fracción de sitios activos y actividad del catalizador, obtenidos mediante la simulación del modelo con un tiempo de reacción de 60 s.	65
7.1a Distribución de productos y fracción de sitios activos ocupados por coque en función del tiempo de reacción	66
7.2 Comparación entre los rendimientos obtenidos experimentalmente y mediante el modelo propuesto (A: gasóleo, B: aceite cíclico ligero, G: gasolina, D: olefinas, E: gases ligeros, C: coque y CS: coque adsorbido en el catalizador.	68
7.3 Transferencia de masa y reacción en el proceso de desintegración catalítico	69
7.4 Distribución de productos, fracción de sitios ocupados por coque y actividad para valores de coeficiente de transferencia de masa k_g .	71
7.5 Diferencias entre las concentraciones de gasóleo en el gas y en la superficie externa del catalizador	72
7.6 Distribución de productos, fracción de coque y actividad en función del coeficiente de difusión efectiva.	74

7.7 Comparación de la concentración adimensional de gasóleo para valores seleccionados de difusividad, a lo largo del poro.	75
7.8 Comparación de la fracción de sitios ocupados por gasóleo para valores seleccionados de difusividad a lo largo del poro.	76
7.9 Fracción de sitios ocupados por gasóleo para valores seleccionados de difusividad.	76
7.10 Fracción de sitios ocupados por coque a lo largo del poro catalítico para valores seleccionados de difusividad.	77
7.11 Fracción de sitios ocupados por coque para valores seleccionados de difusividad efectiva	78
7.12 Rendimiento de gasolina para valores seleccionados de difusividad y longitud de poro	79
7.13 Comparación de rendimiento de olefinas para valores seleccionados de difusividad efectiva y longitud de poro	80
7.14 Fracción de sitios ocupados por GOV a lo largo del poro ($Deff_A=10^{-6}cm^2/s$).	81
7.15 Fracción de sitios ocupados por GOV a lo largo del poro ($Deff_A=10^{-4}cm^2/s$)	81
7.16 Comparación de fracción de sitios ocupados por coque para valores seleccionados de difusividad efectiva y longitud de poro.	82
7.17 Distribución de productos, fracción de sitios ocupados por coque y actividad en función del radio de poro	84
7.18 Distribución de productos promedio en el poro en función de la longitud de poro.	85
7.19 Distribución de productos promedio en el poro en función de la longitud de poro para un tiempo de reacción de 60 segundos.	86
7.20 Distribución de productos obtenidos experimentalmente en función del tamaño de partícula con un tiempo de reacción de 60 segundos.	87
7.21 Distribución de productos promedio en el poro en función de la concentración de sitios activos.	88
7.22 Distribución de productos promedio en el poro en función de la fracción de espacios vacíos.	90
7.23 Distribución de productos y fracción de sitios activos promedio en el poro	

en función del flujo de gasóleo alimentado.	92
7.24 Comparación de la fracción de sitios ocupados por gasóleo en la superficie externa e interna del poro.	93
7.25 Comparación entre la fracción de sitios ocupados por aceite cíclico ligero en la superficie externa e interna (poro) del catalizador.	94
7.26 Comparación entre la fracción de sitios ocupados por olefinas ligeras en la superficie externa e interna (poro) del catalizador.	95
7.27 Comparación entre la fracción de sitios ocupados por coque en la superficie externa e interna (poro) del catalizador.	95
7.28 Comparación entre la fracción de sitios ocupados por gasóleo en la superficie externa e interna (poro) del catalizador, bajo condiciones de limitaciones difusionales..	97
7.29 Comparación entre la fracción de sitios ocupados por gasóleo a lo largo del poro, en función del tiempo.	97
7.30 Comparación entre la fracción de sitios ocupados por coque en la superficie externa e interna del catalizador	98
7.31 Fracción de sitios ocupados por coque a lo largo del poro, para cada intervalo de tiempo de reacción (2 segundos de reacción, 4 segundos de reacción etc.)	99

ÍNDICE DE TABLAS	Página
1.1 Propiedades de cargas empleadas en el proceso de desintegración catalítica	3
3.1 Distribución de productos para catalizadores con diferentes cantidades de matriz, evaluadas a 482°C.	17
3.2 Efectos en el rendimiento de productos al incrementar la relación Si/Al, la cantidad de sodio y cantidad de tierras raras en el catalizador.	18
3.3 Clasificación típica del Delta Coque para diferentes condiciones de operación	21
5.1 Condiciones de operación de diversas pruebas en reactores MAT	43
5.2 Condiciones de operación empleadas en reactores de lecho fluidizado	45
6.1 Valores de parámetros empleados en el presente estudio	52
6.2 Propiedades del catalizador empleadas en reactores de microactividad	53
6.3 Valores de difusividades calculados mediante la ecuación para cada pseudoespecie	58
7.1 Valores de parámetros empleados en el presente estudio	64
7.2 Desviaciones entre rendimientos experimentales y obtenidos mediante el modelo propuesto	67
7.3 Relación de difusividades calculadas mediante la ecuación 7.2.1.2.1 e intervalo de variación de ésta	73

LISTA DE SÍMBOLOS

Salvo que se indique otra cosa las dimensiones se expresan en función de masa [g], longitud [cm], tiempo [s], temperatura [°C]

A,B,G,D,F y C	Lumps empleados en el modelo gasóleo de vacío, aceite cíclico ligero, gasolina, olefinas, gases ligeros y coque respectivamente.
$a_L = \frac{L_p}{r_p}$	Relación de la longitud y radio de poro
a_v	Área interfacial por unidad de lecho
$Bim_n = \frac{kgL_p}{Def_n}$	Biot de masa
C_n^o	Concentración másica del lump n en la fase gas dentro del poro, al inicio de la reacción
C_n	Concentración másica del lump n en la fase gas dentro del poro
$C_n^o_g$	Concentración másica del lump n en la fase gas del lecho, al inicio de la reacción
C_{ng}	Concentración másica del lump n en la fase gas del lecho
$Da_I = \frac{k_1 N_s L_p}{Def_A}$	Numero de Damkhöler
$Da_{II} = \frac{k_1 N_s r_p}{Def_A} = a_L^{-1} Da_I$	Número de Damkhöler modificado
Def_n	Difusividad efectiva del lump n
$(D_k) = 9.70 \times 10^{-10} r_p \left(\frac{T}{M_n} \right)^{\frac{1}{2}}$	Difusividad de Knudsen para el lump n
F	Flujo total de alimentación
F_{CAo}	Flujo de gasóleo alimentado
k_1, k_7, k_{12} y k_{16}	Constantes de adsorción
k_{1p}, k_{7p}, k_{12p} y k_{16p}	Constantes de desorción
k_j para $j \neq 1, 7, 12$ y 16	Constantes de reacción
Kg	Coefficiente de transferencia de interfacial

Lp	Longitud de poro
Mn	Peso molecular del lump n
Mp	Masa de la partícula
Ns	Concentración de sitios activos
r	Coordenada radial
$(R_1)^\circ = k_1(C_A \theta_s N_s)^\circ$	Tasa de reacción de referencia
$R_n = R_n / (R_1)^\circ$	Tasa de reacción adimensional
R_n	Tasa de reacción másica de la especie n
R	Radio de poro
Sg	Área específica
T	Temperatura
t	Tiempo
$t_{ref} = \frac{Lp^2}{4 Def_A}$	Tiempo de referencia
V	Volumen del lecho
$Vg = (rp * Sg) / 2$	Volumen de poros
$X_n = \frac{C_n}{C_A^\circ}$	Concentración adimensional de la especie n en el gas dentro del poro
$X_{n_g} = \frac{C_{n_g}}{C_A^\circ}$	Concentración adimensional de la especie n en el gas del lecho
yn	Fracción masa de n pseudocomponente
z	Coordenada axial
Letras Griegas	
$\Gamma = \frac{FL_P^2}{\epsilon_L V Def_A}$	Tiempo de residencia promedio en la fase gas
$\gamma_n = \frac{Def_n}{Def_A}$	Relación de difusividades
$\delta = \frac{k_g a_v L_P^2}{Def_A \epsilon_L}$	Relación entre el transporte de masa interfacial y el transporte de masa difusional para el lump A
$\epsilon = \frac{1 - \epsilon_p}{\epsilon_p}$	Relación de espacios sólido y espacios vacíos
ϵ_L	Fracción hueca del lecho
ϵ_p	Fracción hueca de la partícula
θ_n	Fracción de sitios ocupados por el lump n
θ_s	Fracción de sitios activos libres
ρ_p	Densidad de partícula

$$\tau = \frac{t}{t_{ref}}$$

$$= \frac{z}{L_p}$$

$$\zeta = \frac{r}{r_p}$$

$$\Gamma = \frac{FL_p^2}{\epsilon_L VDef_A}$$

Tiempo adimensional

Coordenada axial adimensional

Coordenada radial adimensional

Tiempo de residencia promedio en la fase gas

RESUMEN

En este trabajo se estudian las reacciones de desintegración catalítica de un gasóleo de vacío en un reactor de microactividad, que consiste en un lecho fluidizado confinado que es supuesto como un reactor de tanque continuo idealmente mezclado. Para ello se propone un modelo basado en una cinética de agrupamientos de pseudocomponentes (lumps) en el cual se incluyen: gasóleo de vacío, aceite cíclico ligero, gasolina, olefinas, gases ligeros y coque que se deposita sobre el catalizador.

El modelo cinético está dado en términos de expresiones de Langmuir-Hinshelwood, y se considera una partícula catalítica porosa esférica de $70\mu\text{m}$ de diámetro promedio, con poros de 35×10^{-6} m ($35\mu\text{m}$) de longitud y 30\AA de radio. Se analizan las contribuciones relativas de diferentes parámetros en el comportamiento dinámico del reactor y en la desactivación por depósito de coque. Los parámetros considerados son: la longitud y el radio de poro promedio, el coeficiente de transferencia de masa interfacial, la difusividad efectiva, los números de Damköhler, los flujos de gas, concentración de sitios activos y fracción vacía de la partícula catalítica. Los rendimientos de productos obtenidos mediante el modelo desarrollado tienen desviaciones menores al 3% con respecto a los que datos experimentales obtenidos en el reactor de microactividad.

OBJETIVOS

Objetivo General

Desarrollar un modelo mecanístico para reacciones de desintegración catalítica de gasóleos, basado en el agrupamiento de pseudocomponentes, que permita estudiar el comportamiento dinámico de un reactor de microactividad en lecho fluido confinado.

Objetivos Particulares

Evaluar y analizar las contribuciones en el comportamiento del reactor y en la desactivación del catalizador por depósito de coque de diversos parámetros involucrados en el proceso de desintegración catalítica tales como los coeficientes de transporte de masa tanto interfacial como intrapartícula, así como las características propias del catalizador como son tamaño de poro, concentración de sitios activos y fracción hueca.

INTRODUCCIÓN

Desde los años cuarenta, el proceso de desintegración catalítica ha sido uno de los procesos más importantes y rentables en la industria de refinación del petróleo. La desintegración catalítica es un proceso en el cual se lleva a cabo la conversión de destilados atmosféricos de vacío y residuos sobre un catalizador ácido, hacia la producción de olefinas ligeras, aceite cíclico y principalmente, gasolinas de alto octanaje. La producción de estas últimas es la razón de su importancia y vigencia.

Uno de los productos inevitables en dicho proceso es el coque, el cual tiene diversos orígenes y en gran parte es producido por reacciones secundarias a partir de los hidrocarburos condensados y polimerizados, principalmente aromáticos. El coque es un material que se adsorbe en el catalizador y no puede desorberse por un purgado simple. Su acumulación en las partículas catalíticas conduce a la desactivación del catalizador por bloqueo de poros y sitios activos. Al mismo tiempo proporciona hidrógeno para la saturación de olefinas, lo que representa una pérdida de octano, y por lo tanto, una disminución en la calidad de las gasolinas. Ambos efectos son indeseables, de ahí el interés en analizar el mecanismo por el cual se forma. Entre los factores que tienen una influencia en la naturaleza y cantidad de coque formado en una reacción dada, se encuentran: las condiciones de operación, el tipo de carga y el tipo de catalizador empleado.

Debido a la continua explotación del petróleo, las cargas ligeras son cada vez más escasas por lo cual las mezclas más pesadas que incluyen residuos de destilación atmosférica son alimentadas a las unidades de FCC. Este tipo de cargas contiene altas concentraciones de materiales policíclicos ricos en carbón (asfaltenos) junto con estructuras que contienen nitrógeno y azufre. Estos materiales son muy difíciles de volatilizar y tienden a depositarse en la superficie externa e interna del catalizador como coque y por su naturaleza básica, desactivan el catalizador.

En México, actualmente se emplean porcentajes entre 30-35% vol de cargas pesadas (obtenidas de crudo Maya) en los procesos de refinación de petróleo y dicha proporción deberá incrementarse en el futuro próximo. Por lo anterior, es importante seleccionar un catalizador cuyas propiedades permitan disminuir el depósito de coque, así como aumentar la selectividad hacia la producción de gasolinas y olefinas.

Para poder analizar los aspectos anteriores, es necesario evaluar el desempeño de diferentes catalizadores empleados en el procesamiento de cargas con diferentes porcentajes de crudo Maya. Este tipo de evaluaciones se basan en gran medida en pruebas realizadas en reactores de microactividad y en plantas piloto.

Hasta hace unos años, las pruebas de microactividad se realizaban en reactores de lecho fijo de acuerdo al procedimiento estandarizado ASTM-D3907. Sin embargo, hoy en día, también se ha optado por emplear reactores de lecho fluidizado como es el caso de la Tecnología ACE-RTM.

Las ventajas que este tipo de reactores presentan sobre los reactores de lecho fijo son la rápida circulación del catalizador, el depósito uniforme del coque sobre el catalizador y una distribución de productos similares a los obtenidos en el ámbito industrial.

Este tipo de pruebas acopladas con el desarrollo de modelos mecanísticos en donde se incorpore el transporte de masa, la geometría de la partícula y la cantidad de sitios activos, permitirá una mejor evaluación y por ende una comparación más objetiva de catalizadores para el procesamiento de cargas que contengan mayores porcentajes de crudo Maya.

HIPÓTESIS

En el presente trabajo se desarrollará un modelo basado en principios fundamentales, como son los balances de masa, que permita representar el comportamiento dinámico de un reactor de lecho fluidizado, el cual se emplea para la evaluación de catalizadores de desintegración catalítica. El modelo considerará una partícula única en cuya superficie tanto externa como interna, se llevan a cabo las reacciones de rompimiento. Se propondrá una cinética de agrupamientos en la cual se consideran seis *lumps*: *gasóleo de vacío*, *aceite cíclico ligero*, *gasolina*, *olefinas ligeros*, *gases ligeros* y *coque*, y mediante la incorporación de un mecanismo de adsorción y desorción (mecanismo de Langmuir-Hinshelwood) de cada uno de las pseudoespecies se pretende obtener una función de desactivación, relacionada directamente con la cantidad de coque adsorbido en el catalizador. Una vez establecido el modelo, se estimarán los parámetros cinéticos, mediante el ajuste de los datos (distribución de productos) obtenidos teóricamente con aquellos encontrados experimentalmente.

Con la intención de que el modelo permita evaluar el desempeño de diversos catalizadores mediante la manipulación de algunas características como son la fracción hueca, la cantidad de sitios activos y el tamaño de partícula del catalizador. Además se espera analizar la contribución del transporte de masa, tanto en la dinámica del reactor como en la desactivación del catalizador.

LA DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA

1.1 Descripción e importancia del proceso.

La desintegración catalítica es un proceso de conversión de hidrocarburos pesados (C_{12} - C_{40} , $T_{eb} \cong 200$ - 540°C) presentes en los destilados de vacío, destilados atmosféricos y residuos, que permite producir gasolina (C_5 - C_{12} , $T_{eb} = 35$ - 221°C), y en consecuencia, aumentar el rendimiento de este combustible en las refinerías, disminuyendo la producción de residuales.

En este proceso se producen, además de gasolina, productos más ligeros como gas seco (C_1 , C_2 , $C_2^=$, H_2S y H_2) y gas LP (C_3 , $C_3^=$, $C_4^=$ y C_4) y fracciones de 3 a 5 átomos de carbono, de carácter olefinico, que se utilizan como materia prima en la producción de éteres y gasolina alquilada en procesos subsecuentes de la refinería. También se genera un producto pesado rico en aromáticos, conocido como aceite cíclico ligero, que se procesa en las hidrotratadoras de la fracción diesel, y otro denominado aceite decantado que se incorpora al combustóleo. En menor proporción se produce gas seco.

Los hidrocarburos presentes en la carga de alimentación al proceso son esencialmente parafinas (predominantemente de cadenas lineales), naftenos (alquil-cicloparafinas) y aromáticos [2] que pueden variar en su proporción y complejidad en un intervalo de puntos de ebullición entre $300 - 520^\circ\text{C}$ aproximadamente.

El diagrama de un sistema reactor-regenerador comercial de FCC se muestra en la figura

1.1

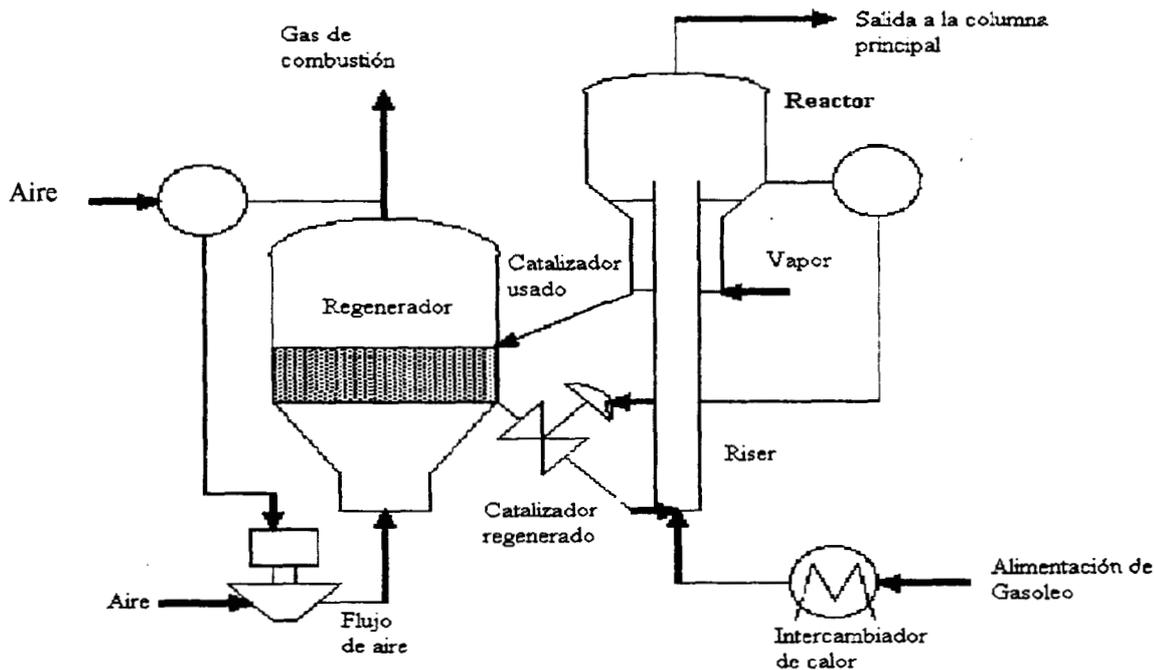


Figura 1.1 Principales características de una unidad de FCC

El proceso FCC se basa en la descomposición o rompimiento de moléculas de alto peso molecular; este tipo de reacciones se promueven por un catalizador sólido ácido a base de zeolitas, que se pone en contacto con los hidrocarburos de la alimentación en un reactor de tipo tubular (riser) con flujo ascendente, a una temperatura entre 480-540°C a presiones manométricas entre 0.5 y 1.5 kg/cm². Las reacciones de desintegración son de carácter endotérmico y los mecanismos de reacción han sido explicados mediante la teoría de carbocationes [3].

Las reacciones de desintegración catalítica están acompañadas por la formación de coque, el cual se deposita sobre la superficie externa e interna del catalizador, y provoca pérdida de actividad debido al bloqueo de poros y de sitios activos. A la salida del reactor, el catalizador se separa de los productos de reacción a través de ciclones y de un paso de inyección de vapor de agua (despojamiento) que separa del catalizador algunos de los productos que aún permanecen adsorbidos en éste.

1.- La desintegración catalítica

El coque que se deposita en el catalizador, se quema en otro reactor (regenerador) antes de recircularse al reactor; el calor producido en la combustión del coque suministra la energía necesaria para llevar a cabo las reacciones de desintegración en el reactor. En la etapa de regeneración se producen esta etapa se generan gases que son emitidos al medio ambiente como CO, CO₂ y H₂O además de SO_x y NO_x los cuales eventualmente pueden producir problemas de contaminación ambiental, sobre todo al emplear cargas de alimentación pesadas.

En la tabla 1.1 se muestran las propiedades de los algunos tipos de cargas, que difieren por su contenido de compuestos parafínicos, nafténicos y aromáticos. Cabe mencionar que entre más pesada es la carga mayor es también la proporción de compuestos aromáticos que contiene.

Tabla 1.1
Propiedades de cargas empleadas en el proceso de desintegración catalítica[4, 5]

Propiedades	Carga I	Carga II	Carga III	Carga IV
Peso molecular promedio g/mol	363	377	381	386
Gravedad API	26.3	24.0	22.9	20.3
Azufre, %peso	0.53	1.98	2.10	2.56
Nitrógeno, % peso	0.0580	0.0877	0.0915	0.1340
Níquel, ppm	<0.01	0.10	0.11	0.15
Vanadio, ppm	0.03	0.80	0.84	0.95
Curva de destilación, °C				
TIE	232	235	238	270
10 % vol	327	346	365	373
30 % vol	393	409	410	418
50% vol	427	433	436	448
70% vol	461	467	469	473
90 % vol	518	517	516	511
TFE	554	568	562	557
Distribución por tipo de compuesto				
Parafínicos, % peso	62.7	61.0	60.5	60.3
Nafténicos, % peso	20.1	19.3	19.2	13.9
Aromáticos, % peso	17.2	19.6	20.3	25.8

1.- La desintegración catalítica

La importancia principal del proceso de desintegración catalítica radica en su enorme producción de gasolina. En la figura 1.2 se puede observar que en México, la producción total de gasolina de los últimos años equivale aproximadamente al 30% de la producción total de petrolíferos. Si bien la gasolina es obtenida a partir de diversos procesos de refinación (destilación, desintegración térmica y catalítica, reformación catalítica, alquilación, e isomerización) la desintegración catalítica aporta aproximadamente el 43% en volumen de la producción total (figura 1.3).

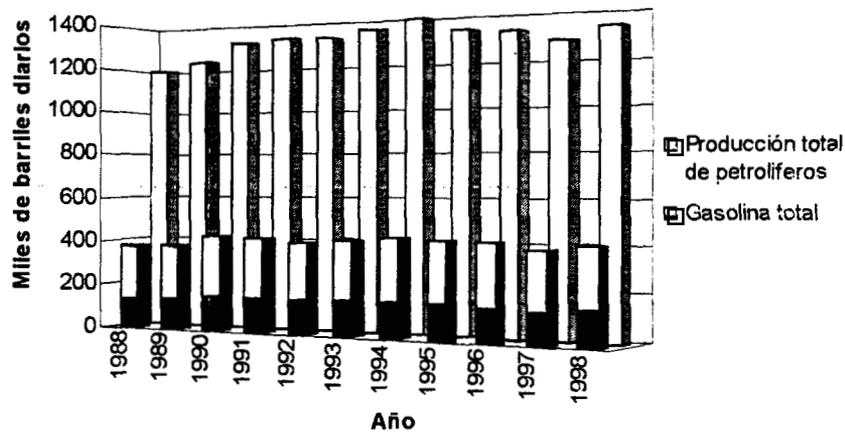


Figura 1.2 Producción y elaboración de productos petrolíferos y gasolina en México [6]

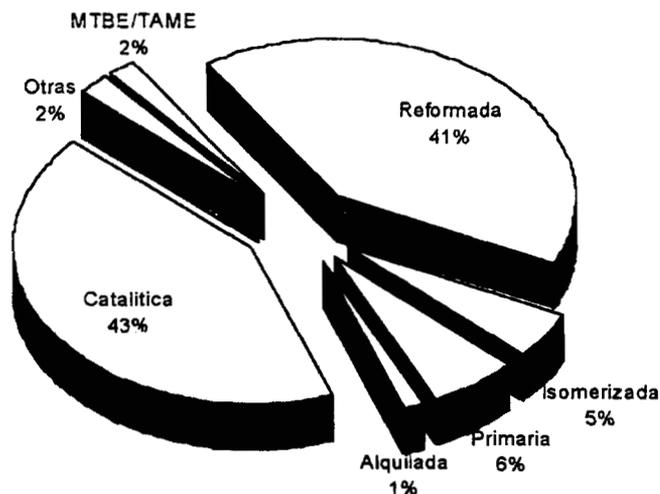


Figura 1.3 Formulación típica de gasolinas en México [6].

1. - La desintegración catalítica

Es importante señalar que la carga de alimentación al proceso de alquilación así como las corrientes empleadas en los procesos de producción del metil-terbutil-éter y del teramil-metil-éter (MTBE Y TAME), son productos de la desintegración catalítica.

1.2 Historia del proceso de desintegración catalítica [7]

Hacia 1940 en los procesos de refinación de petróleo se incrementó el empleo de catalizadores y como consecuencia de la Segunda Guerra Mundial, surgió la necesidad de producir gasolinas con alto octanaje para los aviones, lo cual propició un aumento de la producción de diversos procesos de refinación tales como la desintegración catalítica, polimerización, alquilación y reformación.

La primera prueba comercial de desintegración catalítica se llevó a cabo en 1915 por la Compañía Gulf Refining, donde se descubrió que el cloruro de aluminio podía desintegrar los gasóleos pesados logrando incrementar el rendimiento de gasolina hasta en un 20- 30% de los obtenidos con otros catalizadores. Sin embargo, los altos costos que generaba la recuperación del catalizador impidieron la comercialización de este proceso.

A principios de los años treinta, la desintegración térmica era el principal proceso para la producción de gasolinas de calidad superior a las que se tenía en las gasolinas naturales. Uno de los procesos térmicos más populares era el Proceso de Dubbs de la Compañía UOP. El proceso Dubbs garantizaba 23 % de rendimiento de gasolina para una unidad con capacidad de 250 BPD. Otros procesos de este tipo fueron el Proceso Burton y el Proceso Cross, los cuales fueron desarrollados y empleados por la compañía Standard Oil.

Más tarde, la invención de la desintegración catalítica por Eugene Houdry revolucionó por completo la refinación de petróleo. Este proceso, utilizaba reactores de lecho fijo y catalizadores ácidos a base de sílice-alúmina, los cuales llevaban a cabo el rompimiento de residuos con formación de gasolina. Puesto que estos catalizadores se desactivaban rápidamente, Houdry estableció un proceso de regeneración *in situ* para quemar el coque depositado sobre ellos, mediante una operación cíclica realizada manualmente. En 1931 la Compañía Vacuum Oil en sociedad con Houdry, crean la Compañía Houdry Process

1.- La desintegración catalítica

(HPC), y comienzan a trabajar en la fabricación de una unidad de 70 BPD en la Refinería de Paulsboro N.J. en Estados Unidos. En este mismo año, se forma el consorcio Socony-Vacuum como resultado de la unión de Vacuum y la Compañía Standard Oil de New York.

Superando las expectativas, el 6 de Abril de 1936, se puso en marcha la primera unidad comercial de desintegración catalítica en Paulsboro. Esta unidad estaba formada por tres reactores y operaba en forma cíclica y bajo control manual. Para 1938 otras dos unidades fueron puestas en marcha, la primera en la refinería Sun's Markus Hook, la cual ya contaba con válvulas operadas automáticamente y la segunda, en la refinería SV's Naples. Ya en 1940, se contaba con mas de 40 plantas con capacidades de 140,000 BPD.

Se requerían dos innovaciones para vencer las deficiencias de los reactores de lecho fijo, un método para circular el catalizador entre la zona de reacción y la de regeneración; y una disminución en el tamaño de partícula sin aumentar las caídas de presión. La primera innovación se dio con el empleo de reactores de lecho fluidizado. El primer reactor de tubo elevador semicomercial de 500 BPD conocido como Thermoform Catalytic Cracking (TCC) fue empleado en una refinería de Paulsboro N.J. en 1941, y la primera unidad con capacidad de 10,000 BPD fue construida y empleada por la Compañía Beaumont en 1943. Sin embargo a finales de la Segunda Guerra Mundial se alcanzó una producción de casi 300,000 BPD. A diferencia del proceso en reactores de lecho fijo, el proceso TCC contaba con una zona de reacción y una de regeneración.

Aún cuando el desarrollo de catalizadores sintéticos fue un avance importante para el proceso TCC, todavía se tenían algunas desventajas, las cuales propiciaron el desarrollo de nuevos conceptos como el FCC (Fluid Cracking Catalytic) a finales de la segunda Guerra Mundial. Debido a que en el proceso TCC la circulación del catalizador estaba limitada a una relación catalizador-aceite de 1.5, solo se podían tratar alimentaciones vaporizadas, mientras que en el FCC se usaban alimentaciones parcialmente vaporizadas.

1.- La desintegración catalítica

En 1947, HPC desarrolla el proceso HoudryFlow, pudiéndose alcanzar relaciones catalizador-aceite de 4. Para 1956 ya existían 22 unidades HoudryFlow con capacidades de 280,000 BPD.

A estas alturas, el proceso de desintegración catalítica era el motivo de estudio de diversas compañías, tales como la UOP (Universal Oil Products) y Kellogg. La primera de éstas, puso en marcha en 1947 en Detroit, la primera unidad con el reactor y el regenerador paralelos, lo cual eliminaba las líneas de transferencia y reducía el costo de fabricación. Esta unidad tenía una capacidad de 3,000 BPD, pero al igual que otras unidades de FCC, su capacidad se incrementó a 10,000 BPD (1953). Otro de los desarrollos realizados por UOP junto con Mobil fue la construcción de un sistema riser-regenerador de alta eficiencia.

Por su parte, Kellogg diseñó 47 unidades reactor-regenerador paralelos de 1944 a 1945. Estas unidades operaban en un intervalo de capacidad de 4,000 a 60,000 BPD. En 1951 pone en operación la primera unidad Orthoflow, donde las zonas de regeneración y reacción se encontraban superpuestas, lo cual permitía evitar el intermezclado del combustible y la corriente de aire. De 1951 a 1960 año en el cual comienzan a emplearse catalizadores zeolíticos, Kellogg construyó más de 70 unidades Orthoflow. Para 1977 el proceso contaba ya con un reactor de lecho transportado (*riser*) el cual reducía los tiempos de contacto entre el catalizador y la carga que permitía reducir la sobredesintegración producida por la introducción de zeolitas en los catalizadores. Dicho proceso se conoce hasta hoy como Ultra Orthoflow y es en la actualidad, muchas de las unidades de desintegración catalítica FCC operan bajo este diseño.

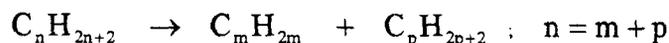
REACCIONES QUÍMICAS

En el proceso de desintegración catalítica se llevan a cabo un gran número de reacciones químicas debido principalmente a la enorme cantidad de especies presentes en las cargas de alimentación, así como a que gran parte de los productos primarios reaccionan para formar productos secundarios. Todas estas reacciones, se explican con la química de los carbocationes e involucran el rompimiento de enlaces carbono-carbono. Debido a su naturaleza endotérmica las reacciones de desintegración se favorecen a altas temperaturas.

El paso esencial en la química de los carbocationes es la activación electrolítica de las ligaduras C-H y C-C [8]. Este tipo de reacciones involucran como intermediario carbocationes trivalentes (iones carbenio) así como carbocationes coordinados (iones carbonio). El mecanismo involucra también pasos de ruptura β (ruptura de la molécula en la posición β respecto a la carga de carbocatión), transferencia de hidrógeno (lo que implica el carácter autocatalítico de la desintegración) y oligomerización [9]. La importancia relativa de estos pasos depende de las condiciones de reacción y nivel de conversión.

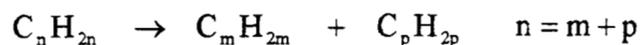
Las principales reacciones que ocurren en el proceso de desintegración catalítica son las siguientes:

a) Desintegración de parafinas



Los principales productos obtenidos de estas reacciones son olefinas y parafinas ligeras de menor peso molecular que la molécula reaccionante. El carbocatión adsorbido puede desintegrarse posteriormente o desorberse por transferencia de hidrogeno.

b) Desintegración de olefinas



En este caso los productos de la reacción son olefinas de menor peso molecular.

c) Desintegración de cicloparafinas

En el rompimiento de naftenos, alquilciclohexanos, dialquilciclohexanos, ciclohexano y metilciclopentano se obtienen como productos una gran cantidad de compuestos aromáticos así como una mayor cantidad de hidrogeno comparada con la obtenida en las parafinas correspondientes.

d) Desalquilación de alquilaromáticos y reacciones de las cadenas lineales de los anillos aromáticos.

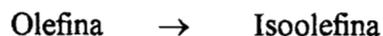
En el rompimiento de alquilaromáticos el anillo bencénico permanece inalterado mientras el grupo alquil -en la mayoría de los casos excepto el tolueno- es craqueado para producir olefinas.



Otras reacciones que se llevan a cabo durante la desintegración catalítica son:

e) Isomerización

Durante la desintegración catalítica de hidrocarburos, las olefinas formadas son isomerizan hacia la correspondiente cadena ramificada y hacia una gran variedad de olefinas lineales. Dichos procesos de isomerización permiten la formación de carbonos terciarios los cuales a su vez incrementan el rompimiento de productos isomerizados.



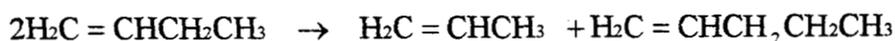
f) Desproporciónación

Se ha propuesto que la desproporciónación involucra la formación de un enlace carbono-carbono, siguiendo un rearrreglo del alquilo resultante y por último la β -incisión de una molécula de mayor tamaño.

La desproporciónación es tanto monomolecular como bimolecular la diferencia entre los dos eventos es la siguiente:

- ◆ La desintegración monomolecular produce olefinas y parafinas en una relación 1:1
- ◆ La desproporciónación bimolecular produce únicamente moléculas parafinicas, no importa cuantas veces se repita en un sitio dado, ninguna olefina es producida.

Por ejemplo:



g) Ciclización

La ciclización es el proceso inverso de la desintegración catalítica de cicloparafinas. La formación de hidrocarburos cíclicos se debe a que las olefinas en la mezcla reaccionante, permiten -vía deshidrogenación- la formación de aromáticos.

h) Transferencia de hidrógeno

Esta reacción tiene lugar entre los carbocationes y algunos hidrocarburos reaccionantes. Dicho fenómeno se representa mediante la transferencia de hidruros de nafteno a una olefina altamente reactiva para dar una parafina y un aromático, los cuales son compuestos más estables.

2.- Reacciones químicas

Se sabe que este tipo de reacciones reduce la cantidad de olefinas provocando una pérdida neta de octano y contribuyendo a la formación de coque.

i) Formación de coque

En todas las reacciones de hidrocarburos sobre catalizadores ácidos existe una producción neta de coque. El coque es un material que no puede desorberse por un purgado simple con algún fluido como nitrógeno o aire. Dichos residuos generalmente tienen una relación hidrógeno/carbono entre 0.3 y 1.0. Además de azufre y oxígeno, con un peso molecular entre 940 y 1010. Sus características espectroscópicas sugieren que los enlaces de este material son similares a los enlaces de los aromáticos [5,10,11].

Tanto los naftenos como las parafinas producen menos coque que los aromáticos y las olefinas. Estas últimas forman coque vía un intermediario de naturaleza aromática.

Reacciones como condensación, alquilación, ciclización y aromatización de materiales presentes en el catalizador durante la desintegración catalítica, conducen a la formación de coque por transferencia de hidrógeno. Sin embargo, el mecanismo de formación de coque no está bien definido, no sólo debido a que éste surge de una variedad de reacciones sino también porque el nombre “coque” abarca una diversidad indeterminada de especies no desorbibles que aparecen en el catalizador.

De manera general, se puede decir que la formación de coque involucra la transferencia de hidrógeno de las especies en la superficie hacia las olefinas en la fase gas. Donde las olefinas son las especies dominantes las cuales se adsorben en la superficie y son la fuente de hidrógeno usada en la saturación de otras olefinas y la fuente de coque el cual permanece en el catalizador.

Los aromáticos polinucleares y otras especies pesadas no desorbibles también contribuyen a la formación de coque. Los aromáticos ligeros tales como el benceno o cumeno no contribuyen de manera significativa a la producción de coque [12].

2.- Reacciones químicas

Por otro lado, las propiedades del catalizador como la distribución porosa y geometría de poro tienen una influencia en la naturaleza y cantidad de coque formado en una reacción dada. Un ejemplo son los catalizadores a base de zeolita ZSM-5 los cuales forman pequeñas cantidades de coque debido a que la estructura de los poros es tal que las moléculas más grandes no pueden ser formadas en el interior de los cristales.

En resumen, el coque es un producto inevitable en el proceso de desintegración catalítica. La acumulación de éste en el catalizador conduce a la desactivación y al mismo tiempo, proporciona hidrógeno para la saturación de olefinas. Ambos efectos son completamente indeseables y por ello el interés de analizar la formación de coque. La única utilidad de la formación de coque, es que en la práctica, combustión en el regenerador provee el calor de reacción para que se lleven a cabo las reacciones de desintegración en el proceso comercial. [4]

CATALIZADORES DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA

3.1 Antecedentes

Para poder llevar a cabo el rompimiento de hidrocarburos, se debe emplear un catalizador ácido que sea capaz de generar carbocationes en la superficie. Aún cuando se pueden emplear soluciones ácidas, los problemas técnicos como corrosión, separación de fases y recuperación del catalizador, hacen que los catalizadores líquidos para la desintegración catalítica sean imprácticos.

Los catalizadores homogéneos como el tricloruro de aluminio se probaron comercialmente, sin embargo debido a la dificultad de operación, así como a las grandes pérdidas de catalizador en los residuos alquitranados producidos, fueron abandonados.

Como alternativa a los catalizadores homogéneos, se emplearon catalizadores de desintegración heterogéneos los cuales estaban hechos a base de arcillas naturales. Aún cuando se alcanzaron importantes avances mediante el empleo de este tipo de catalizadores, muy pronto se encontró que algunas arcillas artificiales, como las combinaciones sintéticas de sílice-alúmina, sílice-magnesia y sílice-circonia, tenían propiedades catalíticas importantes. Dichas arcillas presentaban mayor actividad y selectividad, por lo que se tenía una mejor distribución de productos. De todos los sílice-aluminatos analizados, los sílice-aluminatos amorfos mostraron un mejor comportamiento.

3.2 Sílicoaluminatos amorfos [12]

Por sí misma, la sílice no presenta actividad catalítica o acidez. Sin embargo, tan pronto como pequeñas cantidades de alúmina son añadidas, la acidez se incrementa y la actividad

del material se mejora.

Los silicoaluminatos están caracterizados por el hecho de no tener estructuras con cadenas muy largas. Su estructura consiste de una cadena aleatoria de forma tridimensional de tetraedros formados por aluminio y sílice interconectados mediante átomos de oxígeno. Una posible estructura para este material se muestra en la figura 3.1.

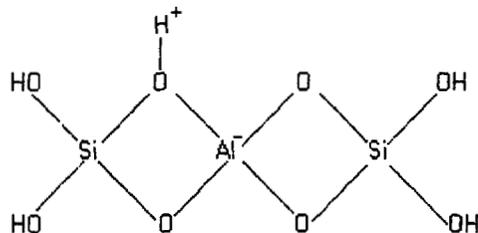


Figura. 3.1 Estructura del catalizador a base de sílice-alúmina [13]

3.3 Silicoaluminatos cristalinos (zeolitas)

A mediados de los años 60's se comenzaron a usar los silicoaluminatos cristalinos comúnmente llamados zeolitas. Estos materiales presentan altas capacidades de adsorción, áreas superficiales relativamente grandes y además poseen sitios activos de gran fuerza ácida. Una fórmula de la composición de las zeolitas puede representarse de la siguiente forma. $M_x D_{y/2} \cdot Al_m Si_n O_{2(m+n)} \cdot pH_2O$. Donde M y D representan los cationes monovalentes y divalentes los cuales balancean las cargas del aluminio en la estructura cristalina. Estos cationes pueden ser intercambiados mediante el contacto de la zeolita sólida con soluciones de otros cationes. El intercambio de iones ocasiona cambios en la acidez de los sitios activos del material.

Aún cuando se conocen más de 40 zeolitas naturales y existen más de 150 zeolitas sintéticas sólo una pequeña fracción es utilizada comercialmente [8]. Actualmente las zeolitas tipo Y (HY, US-Y, CREHY, CREY, REY etc.) son utilizadas como catalizadores en las reacciones de desintegración catalítica.

3.4 Características de las zeolitas tipo Y.

Actualmente, las zeolitas tipo Y son las más usadas en la preparación de catalizadores de FCC. Estas zeolitas también se conocen como Faujasitas sintéticas y constituyen del 10-30% en peso del catalizador.

La incorporación de tierras raras, vía el intercambio de iones en la formulación de dichos catalizadores, incrementa la actividad. Por otro lado, la selectividad aumenta hacia la producción de gasolina y disminuye hacia la formación de gases y coque.

Los catalizadores que producen alto octanaje, no solo producen mas olefinas sino también en algunos casos, mayor cantidad de aromáticos en las gasolinas, dependiendo de la carga de alimentación.

La baja actividad hacia la transferencia de hidrógeno de catalizadores que producen gasolinas de alto octanaje, disminuye la condensación de los anillos aromáticos más pequeños, hacia compuestos poliaromáticos los cuales son precursores de coque.

Las características más importantes de la zeolita son las siguientes.

- a) Tamaño de poro
- b) Acidez (concentración de sitios activos la cual es 5 veces mayor que en una sílice-alúmina amorfa).
- a) Estabilidad térmica e hidrotérmica.
- e) Resistencia al envenenamiento por metales (Ni, V, Na, N, S etc.) provenientes principalmente de cargas de alimentación pesadas.
- f) Tendencia a minimizar el depósito de coque y alta selectividad a la desintegración cuando se procesan residuos.

3.5 Características de la matriz.

La matriz es un componente no zeolítico, que constituye del 70 al 90 % en peso del catalizador. Consiste de una arcilla (silicoaluminatos amorfos) o una mezcla de éstas, puede ser sílice, alúmina o sílice-alúmina. Sus principales funciones son:

- a) Soportar el material activo (zeolita)
- b) Proporcionar el tamaño de partícula y el tipo de catalizador, adecuados para la fluidización.
- c) Minimizar la atrición y la pérdida de zeolita.
- d) Proporcionar un medio de transferencia de calor.
- e) Adsorber los materiales contaminantes presentes en las cargas de alimentación.
- f) Su estructura y tamaño de poro determinan la accesibilidad a la zeolita. Por ejemplo, si el catalizador tiene poros demasiado pequeños, pueden existir limitaciones difusionales que provocarían una disminución en la tasa de reacción.

La figura 3.2 muestra un esquema posible de la accesibilidad a los sitios activos para un catalizador con matriz de sílice-alúmina [12,13].

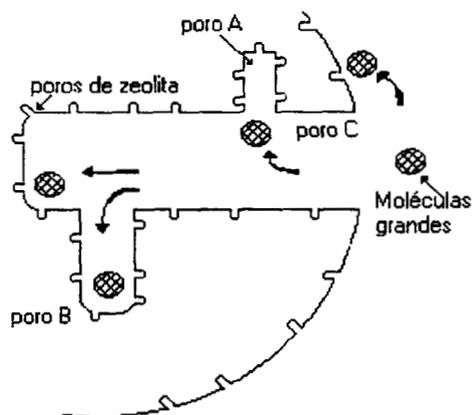


Figura 3.2 Distribución de tamaño de poro en un catalizador con matriz silice-alúmina

Las principales características de la matriz son:

- a) Los sitios activos en la matriz presentan menos actividad y selectividad desintegradora.
- b) Al aumentar la cantidad de alúmina, la actividad se incrementa.
- b) Entre mayor sea el área superficial se incrementa la resistencia al envenenamiento por vanadio y nitrógeno básico.

3.- Catalizadores de desintegración catalítica

Una matriz activa tiene como propósito mejorar la desintegración de fondos. Debido a que la matriz disminuye la selectividad de productos como se observa en la tabla 3.1, la relación zeolita/matriz activa, debe de ser cuidadosamente controlada.

Tabla 3.1

Distribución de productos (% peso) para catalizadores con diferentes cantidades de matriz (tamaños de celdas), evaluados a 482°C. [12]

Distribución de productos	Catalizadores de baja matriz (Si-Al).	Catalizadores de alta matriz (Si-Al).
Alimentación parafínica		
Coque	3.20	4.20
C ₂	2.10	2.20
C ₃ -C ₄	21.8	21.3
Gasolina	59.4	60.7
LCO	12.0	9.50
640° + fondos	1.50	2.10
LCO/fondos	8.00	3.40
Conversión	86.5	88.4
Alimentación aromática		
Coque	2.60	6.30
C ₂	1.10	2.30
C ₃ -C ₄	6.30	10.6
Gasolina	34.7	37.0
LCO	16.9	17.3
640° + fondos	38.4	26.5
LCO/fondos	0.40	0.70
Conversión	44.7	56.2

Un catalizador con mayor contenido de matriz, incrementa la producción de gases y coque, ya que los metales contaminantes pueden interaccionar con la superficie de la matriz dando un catalizador altamente deshidrogenante. Como parte importante del catalizador son las tierras raras (RE), las cuales se intercambian en las zeolitas para modificar la estabilidad y actividad, éstas proporcionan al catalizador mayor estabilidad térmica e hidrotérmica y constituyen aproximadamente del 2 al 5 % del peso de catalizador. Las tierras raras más empleadas comercialmente son: Lantano, neodimio, praseodimio y cerio. La tabla 3.2 muestra los efectos en los rendimientos de gasolina, en el número de octano y en algunas propiedades de los catalizadores, al aumentar la relación sílice/alúmina, la cantidad de sodio y la cantidad de tierras raras presentes en el catalizador.

Tabla 3.2

Efectos en el rendimiento de productos al incrementar la relación sílice alúmina, cantidad de sodio y tierras raras en el catalizador [12]

Parámetros de FCC	Efectos al incrementar		
	Si/Al	Na	RE
RON	Aumenta	Decrece	Decrece
Producción de gasolina	Decrece	-----	Aumenta
Transferencia de hidrógeno	Decrece	Incrementa	Aumenta
Estabilidad Hidrotérmica	Aumenta	Decrece	Aumenta
Actividad catalítica	Disminuye	Disminuye	Aumenta

3.5.1 Sitios ácidos en catalizadores.

En general, se ha establecido que un catalizador de zeolita contiene tanto sitios ácidos de Brönsted como de Lewis y que ambos están involucrados en la gran variedad de reacciones que ocurren en la desintegración catalítica. Existen diferentes técnicas para medir la acidez [13], las cuales determinan la cantidad de sitios ácidos presentes en los catalizadores de desintegración catalítica. La figura 3.3 muestra la distribución de sitios de Brönsted y Lewis encontrada por Shiba y col [13] en una muestra de sílice-alúmina.

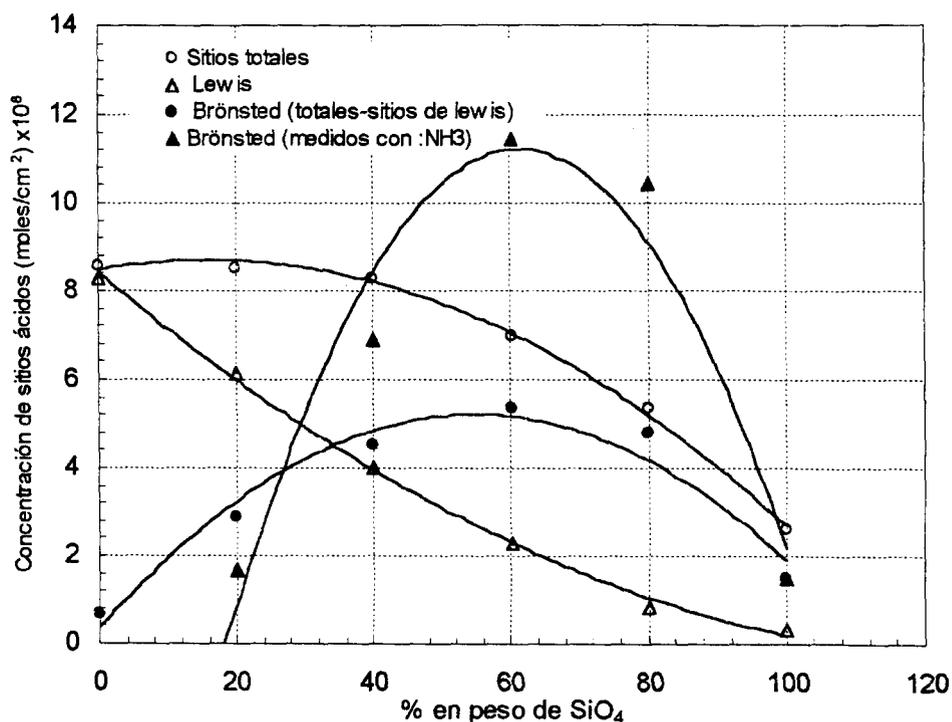


Figura 3.3 Influencia de la relación Si/Al en la acidez de un catalizador de desintegración catalítica.

3. - Catalizadores de desintegración catalítica

Schwraz y colaboradores [13] estimaron que existen 4×10^{12} moles de sitios ácidos de Brönsted por centímetro cuadrado y 2.3×10^{11} moles de sitios de Lewis por centímetro cuadrado, en un catalizador de desintegración catalítica al 10% de sílice, otros estudios mostraron que existen 5×10^{12} sitios ácidos de Lewis para un catalizador similar. Usando diferentes técnicas catalíticas, varios autores han encontrado que la densidad de sitios de Brönsted depende del tipo de la zeolita empleada y proponen un intervalo entre 2×10^5 a 9×10^7 sitios por centímetro cuadrado [12].

3.6 Preparación de catalizadores

La síntesis de un catalizador puede ser mediante dos rutas: integración de zeolita- matriz o cristalización in situ de la zeolita en la matriz. En general, engloba los siguientes pasos: síntesis de la zeolita tipo Y, preparación de un gel de sílice-alúmina, mezcla de la zeolita con la matriz en gel y por ultimo el secado. Actualmente los catalizadores de FCC contienen 5-40% de zeolita, en aglomerados de 1-5 μm de tamaño, mientras que el diámetro promedio de las partículas catalíticas es de aproximadamente 60 μm .

Otra parte importante en la preparación de catalizadores es la adición de aditivos, los cuales se emplean para incrementar la flexibilidad y eficiencia de las unidades de FCC en combinación con el catalizador. La elección y uso de los aditivos depende de la corriente de alimentación empleada así como de la distribución de productos requerida. A continuación se presentan algunos de los aditivos empleados comercialmente [12]

- Aditivos de octano y olefinas ligeras, a base de ZSM-5
- Promotores de combustión de CO
- Aditivos para reducir SOx
- Pasivadores de metales
- Aditivos reductores de azufre en gasolinas
- Desintegradores de fondos

3.7 Desactivación de catalizadores

Los catalizadores de desintegración pierden su actividad tanto física como químicamente. Entre las del primer tipo se encuentran las debidas a sinterización, oclusión y atrición, las cuales en conjunto tienden a disminuir el área superficial y por consecuencia la cantidad de sitios activos. La pérdida de actividad por causas químicas puede clasificarse en dos tipos [2]:

a) Desactivación irreversible.

La mayor pérdida de actividad se da en la desactivación hidrotérmica de los componentes y de la zeolita, la cual ocurre cuando existe un sobrecalentamiento en el regenerador. Además, la presencia de vapor de agua durante la regeneración acelera considerablemente la dealuminación y destrucción de la zeolita.

En menor proporción, también ocurre desactivación irreversible debida al envenenamiento por metales como níquel, vanadio y sodio los cuales están presentes en las cargas de alimentación al proceso de desintegración catalítica y tienden a adsorberse en el catalizador durante la reacción. Debido a la naturaleza deshidrogenante del níquel se produce la conversión de gasolina hacia coque e hidrogeno. Este efecto puede ser anulado al añadir pasivadores comerciales a la carga de alimentación. Tanto el vanadio como el sodio, destruyen la zeolita y por lo tanto disminuyen la actividad del catalizador.

b) Desactivación reversible:

Este tipo de desactivación ocurre rápidamente durante el proceso de desintegración cuando un material carbonáceo denominado coque se deposita sobre la superficie del catalizador, bloqueado los poros y disminuyendo el acceso a los sitios ácidos (inhibición y autoenvenenamiento). Sin embargo este tipo de desactivación es reversible porque el coque es quemado en el regenerador y la actividad se restaura a un nivel un poco más bajo que el inicial pero lo suficientemente alto para poder llevar a cabo las reacciones de

3.- Catalizadores de desintegración catalítica

desintegración. En el proceso de desintegración catalítica existen principalmente cuatro fuentes de producción de coque, las cuales se presentan a continuación [14]:

- a) *Coque catalítico*: El coque catalítico proviene de las mismas reacciones de rompimiento vía un sitio ácido catalítico y depende de manera importante del tipo de catalizador y zeolita.
- c) *Coque de circulación*: Deriva de los hidrocarburos adsorbidos que no son despojados y que permanecen adsorbidos en la superficie del catalizador.
- d) *Coque contaminante*: Se deriva de la acción deshidrogenante de metales contaminantes (V, Ni, Cu, Fe) que se depositan en el catalizador, durante su uso.
- e) *Coque Conradson ó aditivo*: Proviene del carbón residual (Conradson) de la carga y se deposita directamente sobre el catalizador

Es importante señalar que la importancia relativa de cada uno de éstos, depende directamente del tipo de carga alimentada y del catalizador, como se puede observar en la tabla 3.3.

Tabla 3.3

Clasificación típica del Delta Coque para diferentes condiciones de operación [14]

Catalizador	Zeolita-Metales Bajos		Zeolita-Metales Altos	
	Gasóleo		Residuo	
Tipo de carga	%PCat	% Total	%PCat	%Total
Tipos de Coque				
Catalítico	0.52	65	0.40	29
Cat-Aceite	0.12	15	0.10	14
Contaminante	0.12	5	0.40	29
Aditivo-Concarbon	<u>0.04</u>	<u>15</u>	<u>0.50</u>	<u>28</u>
TOTAL	0.80	100	1.40	100

En el presente trabajo , el coque se ha considerado de manera integral estimándose que la mayor contribución se efectúa por el coque catalítico y contaminante.

MODELOS CINÉTICOS Y DE DESACTIVACIÓN

4.1 Los Modelos de desactivación de catalizadores de FCC.

En el modelamiento cinético de las reacciones de desintegración catalítica es importante incluir la desactivación del catalizador (ϕ), la cual se lleva a cabo en segundos (1-10), por lo que influye de manera importante en la predicción adecuada de rendimientos, selectividades a productos y conversión de reactivos.

De manera paralela a la evolución del proceso, se han realizado un gran número de trabajos y estudios, con objeto de evaluar y describir la desactivación del catalizador. Algunos de éstos basados en los tiempos de contacto y otros directamente con la cantidad de coque depositado sobre el catalizador. A continuación se presentan los más significativos.

- Modelo de Voorhies [15].

Uno de los primeros estudios que se realizaron para evaluar el funcionamiento de catalizadores de desintegración se llevó a cabo en 1945 por *Voorhies*. El estudio se realizó tanto en reactores de lecho fijo como fluidizado, con diferentes cargas de alimentación y con dos tipos de catalizadores (arcillas naturales y sintéticas). Los tiempos de contacto empleados se encontraban en un intervalo de 10 a 300 minutos. La formación del coque se determinó midiendo y analizando los gases de regeneración. Este modelo sólo considera la carga de alimentación y la producción de coque:



4.- Modelos cinéticos y de desactivación

Se encontró que la cantidad de coque (C_c) depositada sobre el catalizador es una función directa del tiempo de contacto t_c , de acuerdo a la ecuación 4.1.1, donde A y n son constantes que dependen de la temperatura, tipo de catalizador y carga empleada.

$$C_c = At_c^n \quad \text{con } 0.5 < n < 1 \quad (4.1.1)$$

En este estudio se supone que la cantidad de coque depositado sobre el catalizador es dependiente de la conversión de la carga, tanto para reactores de lecho fijo como fluidizado pero independiente de flujo de alimentación (espacio velocidad). Además, este modelo ignora completamente el origen del coque, por lo cual no existe dependencia con la composición de la alimentación.

▪ Modelos de desactivación de Froment y Bischoff [16]

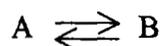
Froment y Bischoff (1962), fueron los primeros en relacionar el origen del coque con la actividad catalítica, considerando que este se forma tanto en las reacciones paralelas a la reacción principal:



como aquéllas que ocurren de forma consecutiva:

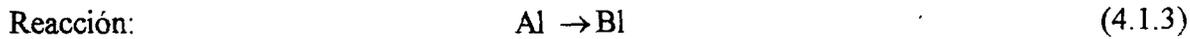
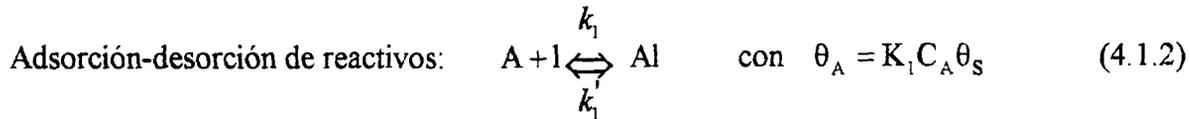


Para evaluar la desactivación catalítica, debida solamente al bloqueo de sitios activos, consideran una reacción simple de la forma:



Basándose en el mecanismo de Langmuir de adsorción en sitios activos, proponen las siguientes etapas:

4.- Modelos cinéticos y de desactivación



en donde el paso controlante esta dado por la reacción (4.1.3), de modo que la tasa de reacción de A esta dada por la siguiente expresión.

$$r_A = k_{\text{reacción}} K_1 \theta_s \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right) \quad (4.1.5)$$

Ahora considerando que la concentración total de sitios disponibles esta dada por siguiente relación

$$\theta_t - \theta_c = \theta_s (1 + K_1 C_A + K_2 C_B) \quad (4.1.6)$$

Y sustituyendo en (4.1.5) se llega a la siguiente expresión:

$$r_A = \frac{k_{\text{reacción}} K_1 \theta_s \varphi_A \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right)}{1 + K_1 C_A + K_2 C_B} \quad (4.1.7)$$

donde

$$\varphi_A = \frac{(\theta_t - \theta_s)}{\theta_t} \quad (4.1.8)$$

La función dada en la ecuación 4.1.8 representa la desactivación del catalizador y esta dada en función de la fracción de sitios activos con actividad remanente. Si bien esta expresión proporciona un modelo con un significado físico, la imposibilidad de una medición directa de la concentración de coque en los sitios activos, obligó a expresar la desactivación de una manera empírica como función del contenido total de coque en el catalizador (C_c). En base a observaciones experimentales, Froment y Bischoff proponen las siguientes expresiones:

4. - Modelos cinéticos y de desactivación

$$\varphi = 1 - \alpha C_c \quad (4.1.9)$$

$$\varphi = \frac{1}{1 + \alpha C_c} \quad (4.1.10)$$

$$\varphi = \exp(1 - \alpha C_c) \quad (4.1.11)$$

Es importante notar que las expresiones anteriores son función directa del coque contenido en el catalizador y no del tiempo. En diversos trabajos realizados por Froment se demostró que la desactivación del catalizador no puede ser una función directa del tiempo, a menos que la formación de coque no dependa de la concentración de las especies reactivas. También se encontró que para una modelo de desactivación $\varphi = f(\alpha, t_c)$ la constante de desactivación α en realidad es una función de las condiciones de operación las cuales determinan el deposito de coque, por lo tanto la aplicación de expresiones del tipo $\varphi = f(t_c)$ están estrictamente limitadas a las condiciones que prevalecieron durante su determinación [16].

Algunos autores, basándose en el trabajo hecho por Froment, propusieron sus propios modelos, como es el caso del trabajo presentado por Ying-Xun (1991), se establece una función de desactivación en base a la concentración de coque en el catalizador:

$$\varphi = (1 - \beta C_c)^{-M} \quad (4.1.12)$$

Donde β y M son constantes empíricas que fueron obtenidas utilizando diferentes residuos atmosféricos como carga de alimentación. Los valores reportados para β y M , están en el intervalo de 0.23-0.51 y 2.5-2.94 respectivamente [4].

- Modelo de Weekman [14-15].

Basados en el trabajo realizado por Voorhies (1945), Weekman y Nace (1979) desarrollaron un modelo para representar la desactivación del catalizador como función directa del deposito de coque, de acuerdo a la ecuación 4.1.13. la cual a su vez depende del

4.- Modelos cinéticos y de desactivación

tiempo de contacto al considerar la expresión de Voorhies (4.1.1) como se observa en la ecuación 4.1.14.

$$\varphi = C_c^{-q} \quad (4.1.13)$$

$$\varphi = At_c^{-m} \quad (\text{ley de potencias}) \quad (4.1.14)$$

donde m es el orden de desactivación.

Sin embargo, se probó que dicha relación sólo es válida para tiempos menores a 20 s, debido a que la desactivación durante este período es mucho más rápida. Y ya que la mayoría de las pruebas realizadas en este estudio superaba los 20 s de tiempo de contacto, se propuso una expresión más simple, para describir la desactivación del catalizador:

$$\varphi = \exp^{k_d t_c} = \exp^{-\alpha t_c} \quad (4.1.15)$$

Dicha expresión se obtiene mediante la integración de la ecuación general (4.1.16), propuesta para representar la rapidez de desactivación, donde el orden de desactivación, m, es igual a 1.

$$-\frac{d\varphi}{dt_c} = k_d \varphi^m \quad (4.1.16)$$

Debido a su sencillez la desactivación exponencial, ha sido la más utilizada en estudios de simulación y control de procesos.

▪ Modelos basados en la expresión general

Corella y colaboradores [4] propusieron diversos modelos de desactivación, los cuales fueron obtenidos al integrar la ecuación general (4.1.16) con órdenes de desactivación diferentes a la unidad [19].

4.- Modelos cinéticos y de desactivación

$$\text{Modelo de orden cero: } \phi = \phi_o - k_d t_c = 1 - k_d t_c \quad (4.1.17)$$

$$\text{Modelo de segundo orden: } \phi = \frac{1}{1 + k_d t_c} \quad (4.1.18)$$

$$\text{Modelo de tercer orden: } \phi = \frac{1}{(1 + 2k_d t_c)^{0.5}} \quad (4.1.19)$$

Jacob y cols (1976) propusieron un modelo basado en la presión parcial de la carga el cual fue empleado por Weekman para el desarrollo de modelos cinéticos más complejos (10 *lumps*):

$$\phi = \frac{\alpha}{(P^m)(1 + \beta t_c^\gamma)} \quad (4.1.20)$$

Otros autores como Maya y López-Isunza (1993) proponen modelos en función del rendimiento de gasóleo (μ) y de la fracción crítica de coque que desactiva al catalizador (ω):

$$\theta = \exp\left[\frac{\alpha(\mu - 1)}{\omega - \mu}\right] \quad (4.1.21)$$

■ Modelo de desactivación de López-Isunza [20]

Entre los últimos estudios que se han realizado para evaluar el funcionamiento del catalizador y por lo tanto la desactivación de éste, se encuentra el trabajo presentado por López-Isunza (1999). En este trabajo la actividad catalítica esta expresada como la fracción de sitios libres (θ_s), la cual a cualquier tiempo esta dada directamente en términos del numero total de especies adsorbidas (N_s):

$$\theta_s = 1 - \sum_{n=1}^{N_s} \theta_n \quad (4.1.22)$$

Como se verá más adelante en este modelo se considera la adsorción y desorción de especies, por lo cual la velocidad de depósito de coque, así como de cada una de las especies adsorbidas, están dadas mediante las siguientes relaciones:

$$\frac{d\theta_n}{dt} = Da\mathcal{R}_{\theta n} \quad (4.1.23)$$

donde Da_s es el número de Damköhler referido a la superficie catalítica.

Cabe agregar que este estudio describe la desactivación debido al depósito irreversible de coque y al crecimiento de este en la superficie catalítica de acuerdo a la tasa de crecimiento dada por:

$$\frac{d\lambda_c}{dt} = \left(\frac{N_s M_c}{\rho_c r_p} \right) \frac{d\theta_c}{dt} \quad (4.1.24)$$

donde N_s es la concentración de sitios activos, M_c y ρ_c peso molecular y densidad de coque respectivamente y r_p es el radio de poro.

4.2 Los Modelos Cinéticos

Las cargas de alimentación procesadas en el proceso de desintegración catalítica consisten de un gran número de especies reactivas, por lo que la descripción cinética a nivel molecular de cada una de ellas es una tarea difícil y compleja. Es por eso que la descripción de estas mezclas complejas es estudiada mediante el agrupamiento de pseudocomponentes (*lumps*). En la mayoría de los casos se toma como criterio para establecer los agrupamientos, las temperaturas de ebullición y en algunos casos los pesos moleculares. Los factores que se consideran al seleccionar el esquema de agrupamientos para describir un sistema reaccionante de la mejor manera posible, según trabajos realizados por Kramberk [21], son:

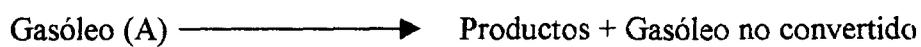
- a) Capacidad analítica: Esto implica considerar agrupamientos que puedan ser medidos, a costos razonables y con suficiente detalle para determinar su composición.
- b) Número de agrupamientos: Se deben seleccionar los productos de interés, para así poder predecir su comportamiento en el proceso (rendimientos y propiedades) [21].

4.- Modelos cinéticos y de desactivación

A éstos también se puede añadir la elección de pseudocomponentes en términos de los cortes de una refinería.

4.2.1 Modelo cinético de Blanding.

Uno de los primeros trabajos en el cual se emplea directamente la técnica de agrupamientos en FCC, fue realizado por Blanding (1953). En este modelo sólo se consideraban 2 *lumps*: el gasóleo de vacío alimentado y productos de reacción mas el gasóleo no reaccionado [22].



En este estudio se encontró que los moles producidos por mol de reactivo se incrementan considerablemente conforme la reacción avanza, debido a las reacciones secundarias, por lo que se propone la siguiente expresión general para la tasa de reacción de la carga alimentada:

$$R_A = -\frac{dy_A}{dt} = Ky_A^2 \quad (4.2.1.1)$$

El gasóleo de vacío es una mezcla de hidrocarburos muy compleja, con una amplia variedad de tasas de reacción de desintegración, las cuales ocurren en paralelo y simultáneamente con diferentes constantes cinéticas. En consecuencia, la reacción que satisface este comportamiento es de segundo orden.

En este trabajo, la contribución de la desactivación del catalizador, se incluye directamente en el valor de **K**, la cual tiende a disminuir con el tiempo de avance de la reacción.

Al igual que el trabajo de Voorhies, en este se emplearon dos tipos de catalizadores (arcillas naturales y sintéticas) en dos tipos de reactores (lecho fijo y fluidizados) con un tiempo de contacto de 200 minutos.

4.2.2 Modelos de 3 lumps (Weekman) [17,18].

Basado en los trabajos realizados por Voorhies (1945) y Blanding (1953), Weekman y Nace (1968) desarrollaron un modelo de tres lumps: Gasóleo, Gasolina ($C_5-221^\circ C$) y Gases Ligeros (C_1-C_4) mas Coque [23].

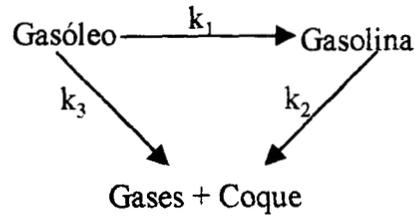


Figura 4. 1 Modelo cinético de tres lumps (Weekman)

En este trabajo se propone una ecuación para representar la desactivación del catalizador para tiempos menores a 20 s y una para tiempos superiores.

$$\varphi = t_c^{-m} \quad (4.2.2.1)$$

$$\varphi = e^{-\alpha t_c} \quad (4.2.2.2)$$

Las ecuaciones cinéticas para cada una de las especies, considerando A: Gasóleo, G: Gasolina y E: Gases mas coque, se muestran a continuación:

$$\frac{dy_A}{dt} = (-k_1 y_A^2 - k_3 y_A^2) \varphi = -(k_1 + k_3) y_A^2 \varphi = k_0 y_A^2 \varphi \quad (4.2.2.3)$$

$$\frac{dy_G}{dt} = (k_1 y_A^2 - k_2 y_G^2) \varphi \quad (4.2.2.4)$$

$$\frac{dy_E}{dt} = (k_3 y_A^2 - k_2 y_G^2) \varphi \quad (4.2.2.5)$$

Como se puede observar en este modelo se suponen reacciones de segundo orden para la desintegración del gasóleo hacia gasolina y hacia gases, lo cual coincide con lo encontrado por Blanding; mientras que se considera reacción de primer orden el de gasolina hacia gases. La principal diferencia entre los órdenes de magnitud puede ser explicada como sigue [23]:

4.- Modelos cinéticos y de desactivación

- ♦ La gasolina es una mezcla de hidrocarburos con variaciones en los puntos de ebullición en un intervalo limite. En este sentido es normal esperar que la gasolina se comporte como un hidrocarburo puro, por lo cual el orden de reacción es igual a 1 (Nace, 1969).
- ♦ Inversamente, el gasóleo de vacío es una mezcla de hidrocarburos mucho más compleja, con una amplia variedad de tasas de reacción de desintegración, las cuales ocurren en paralelo y simultáneamente con diferentes constantes cinéticas, en consecuencia el orden de reacción es mas grande que uno (Blanding, 1953).

225971

Este modelo se ha empleado en muchos estudios cinéticos de FCC, debido a su sencillez y a que contiene el menor número de parámetros cinéticos a estimar, además de proporcionar un razonamiento simple para entender las interacciones entre las variables de operación y los parámetros cinéticos de reacción. Sin embargo tiene la desventaja de agrupar al coque con los gases ligeros, siendo el coque una especie muy importante para determinarse por sí sola ya que éste proporciona el calor requerido para el calentamiento y vaporización de la carga de alimentación y para llevar a cabo las reacciones de desintegración las cuales son altamente endotérmicas.

4.2.3 Modelos de 4 lumps [24].

Considerando lo anterior tanto Yen (1987) como Lee (1989) presentaron un modelo de 4 pseudocomponentes en donde se considera al coque en forma independiente, la principal diferencia entre ambos modelos es la interacción entre los gases y el coque. En el siguiente esquema se observa dicha interacción mediante la nueva constante cinética que introduce la ruta de gases a coque [24,25].

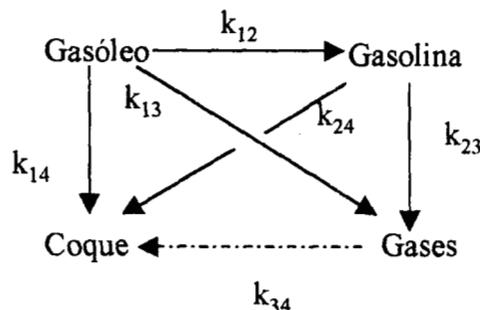


Figura 4.2 Modelo cinético de 4 lumps (Lee Yen).

4.- Modelos cinéticos y de desactivación

En este modelo se retoma la suposición hecha por Blanding y Weekman, en cuanto a órdenes de reacción, incorporando el modelo exponencial de desactivación (4.2.2.2). Las tasas de reacción para el modelo de Yen son las siguientes.

$$\frac{dy_A}{dt} = (-k_{12}y_A^2 - k_{13}y_A^2 - k_{14}y_A^2)\phi = -(k_{12} + k_{13} + k_{14})y_A^2\phi \quad (4.2.3.1)$$

$$\frac{dy_G}{dt} = (-k_{23}y_G - k_{24}y_G + k_{12}y_A^2)\phi = (k_{12}y_A^2 - (k_{23} + k_{24})y_G)\phi \quad (4.2.3.2)$$

$$\frac{dy_E}{dt} = (-k_{34}y_E + k_{13}y_A^2 + k_{23}y_G)\phi \quad (4.2.3.3)$$

$$\frac{dy_C}{dt} = (k_{14}y_A^2 + k_{24}y_G + k_{34}y_E)\phi \quad (4.2.3.4)$$

Para el modelo de Lee las ecuaciones para la tasa de reacción del Gasóleo y la Gasolina son las mismas que para el modelo de Yen (ecuaciones 4.2.3.3 y 4.2.3.4) mientras que para los gases y el coque se tienen las siguientes ecuaciones.

$$\frac{dy_E}{dt} = (k_{13}y_A^2 + k_{23}y_G)\phi \quad (4.2.3.5)$$

4.2.4 Modelo de 5 lumps

- Corella (1991) desarrolla un modelo de 5 lumps en el cual separa el gasóleo en dos fracciones: gasóleo de carga y gasóleo ligero [4].

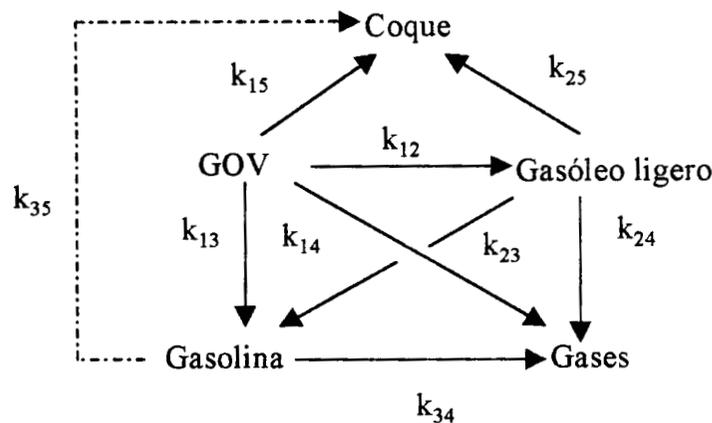


Figura 4.3 Modelo de 5 lumps (Corella, Maya)

4.- Modelos cinéticos y de desactivación

▪ Basados en el modelo anterior Maya y López-Isunza (1993) incorporan la desintegración de gasolina hacia gases y coque. En este modelo se mantiene el mismo criterio establecido por Blanding y Weekman para los órdenes de reacción, sin embargo proponen un modelo de desactivación (4.2.3.1) en donde la actividad del catalizador ésta dada en función del rendimiento de gasóleo (μ) y de la fracción de coque crítica depositada en el catalizador (ω).

$$\theta = \exp\left[\frac{\alpha(\mu-1)}{\omega-\mu}\right] \quad (4.3.4.1)$$

▪ En el modelo de 5 lumps que presenta Ancheyta, se separan los gases en Gas seco y Gas LP, de acuerdo al siguiente esquema cinético [19,4].

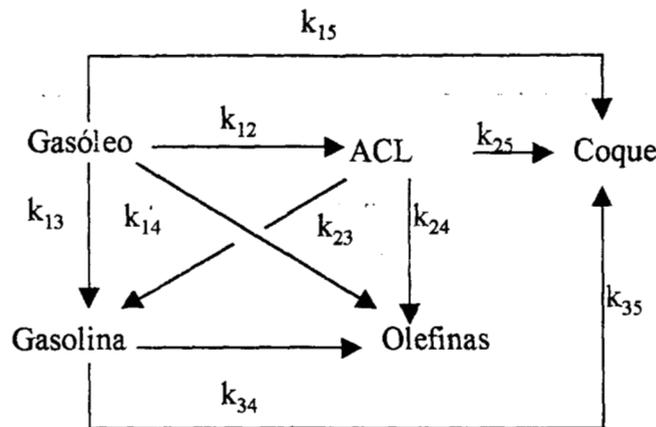


Figura 4.4 Modelo de 5 lumps (Ancheyta) [19,4]

En este modelo se considera una cinética de segundo orden para la desintegración de gasóleo, mientras que la de gasolina y gases se considera de primer orden. Para la desactivación se considera el modelo exponencial.

Este tiene la ventaja sobre los anteriores de predecir el comportamiento del gas LP el cual contiene olefinas C_3 y C_4 que son usadas junto con el isobutano como cargas de alimentación a los procesos de alquilación y producción de MTBE. Otra ventaja es la predicción de manera separada del gas seco el cual se emplea en las refinerías como combustible.

4.- Modelos cinéticos y de desactivación

▪ Otro de los trabajos, con cinco pseudocomponentes fue realizado por López-Isunza [18]. (1999), en este se considera la desintegración de gasóleo de vacío (A) hacia la formación de aceite cíclico ligero (B), gasolina (G), gases (D) y coque (CS). El esquema cinético es el siguiente

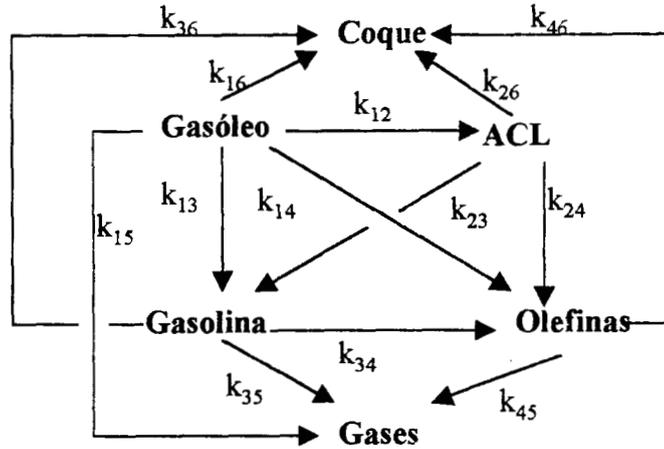


Figura 4.5 Modelo de 5 lumps (López-Isunza) [20].

Este trabajo tiene la ventaja de predecir en forma separada el aceite cíclico ligero, el cual es uno de los principales compuestos que se obtienen en la reacción primaria de Gasóleo de vacío, además de que es el producto intermediario que da origen a la mayor cantidad de gasolina.

A diferencia de los anteriores en este trabajo se considera la adsorción y desorción de las pseudoespecies, así como la reacción entre los sitios activos S y las especies adsorbidas θ_n , de acuerdo al siguiente esquema cinético:

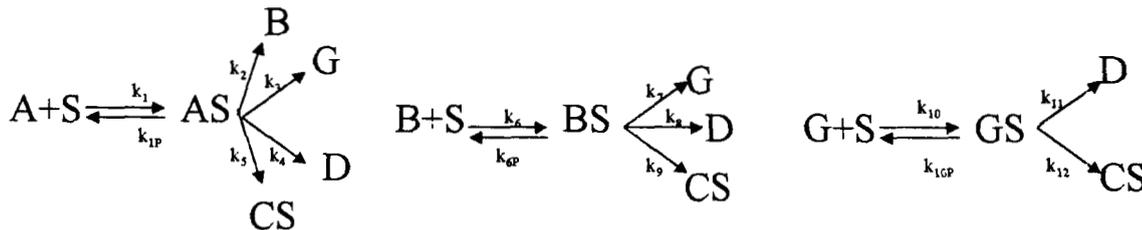


Figura 4.6 Esquema cinético para modelo de 5 lumps que considera adsorción y desorción de especies reaccionantes.

4.- Modelos cinéticos y de desactivación

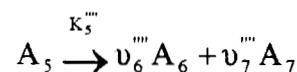
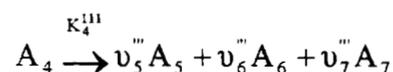
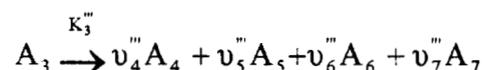
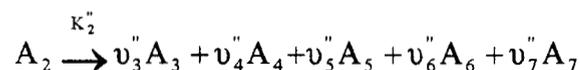
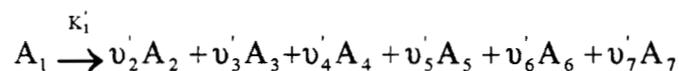
Como ya se ha mencionado, en este trabajo la actividad catalítica se relaciona directamente con la fracción de sitios activos libres de acuerdo a la siguiente expresión.

$$\theta_s = 1 - \sum_{n=1}^{N_s} \theta_n \quad (4.3.4.2)$$

Sin embargo los resultados obtenidos muestran que la fracción de sitios ocupados por cada especie reaccionante es relativamente menor a la fracción de sitios ocupados por coque, por lo que existe una relación lineal entre la actividad del catalizador (fracción de sitios libres) y el coque producido.

4.2.5 Modelos de 6 y más *lumps*.

▪ Sugun y cols. [27] proponen un modelo de 6 *lumps*: gasóleo pesado (A_1), gasóleo ligero (A_2), gasolina (A_3), gases ligeros (A_4 - A_5), gases secos (A_6) y coque (A_7) y representan la cinética del proceso mediante el siguiente esquema.



donde las K_i^j representan la constante de reacción para cada uno de los i -componentes en la etapa j , y ν_i^j representa los coeficientes estequiométricos de cada etapa. Basados en trabajos realizados por Nace y Weekman [17]. En este modelo se considera que los reactivos obedecen la isoterma de adsorción de Langmuir y consideran cinéticas de primer orden para las reacciones de desintegración catalítica, lo cual fue probado por los autores antes mencionados. Además suponen que las especies reaccionantes son adsorbidas

4.- Modelos cinéticos y de desactivación

uniformemente en la superficie del catalizador, la cual tiene centros activos uniformemente distribuidos.

A pesar de que este modelo considera algunos de los *lumps* utilizados en modelos previos, el esquema cinético propuesto difiere en gran medida de los anteriores. No obstante, se ha considerado que los pseudocomponentes son especies químicas lo que en realidad no sucede, por lo que resulta muy aventurado proponer coeficientes estequiométricos, los cuales sólo funcionan para la carga de alimentación empleada y las condiciones de operación a las que fueron obtenidos.

- Oros autores como Weekman (1979), Wociechowsky y cols (1975), Jacob y cols. (1976), Corma y cols. (1984) y Kraemer y cols. (1988) desarrollaron modelos con más de seis *lumps*, separando cada uno de los pseudocomponentes [21] empleados en modelos anteriores, en grupos funcionales de hidrocarburos (alquenos y alcanos principalmente), parafinas (ligeras y pesadas), nafténicos, aromáticos y en algunos casos consideraron parafinicos y nafténicos adheridos a anillos aromáticos.

Sin embargo, ya que estos modelos involucran más *lumps* y por lo tanto una cantidad mayor de parámetros desconocidos, se requiere de una mayor información experimental para evaluar o estimar los parámetros cinéticos.

No obstante, los estudios realizados por Coxson y Bischoff (1987), mostraron que los resultados obtenidos con modelos de seis y diez *lumps* no presentan diferencias significativas ni mejoras en la predicción de rendimientos como se observa en la figura 4.7 Este mismo resultado fue encontrado en trabajos realizados por Ancheyta y López-Isunza [4].

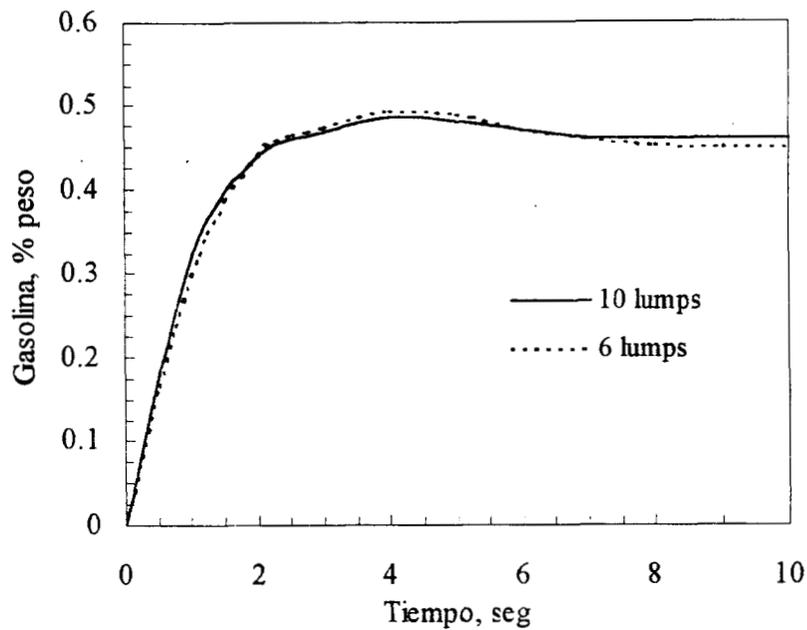


Figura 4.7 Comparación de los modelos de 6 y 10 lumps para el rendimiento de gasolina [4]

4.3 Modelo cinético propuesto.

En este modelo (figura 4.8) se consideran un esquema de seis *lumps*: gasóleo de vacío (A), aceite cíclico ligero (B), gasolina (G), olefinas ligeras (D), gases ligeros (E) y coque (CS) el cual se deposita en el catalizador. La elección de los pseudocomponentes del modelo propuesto, está basada principalmente en los diferentes cortes obtenidos tanto en las refinerías como unidades piloto.

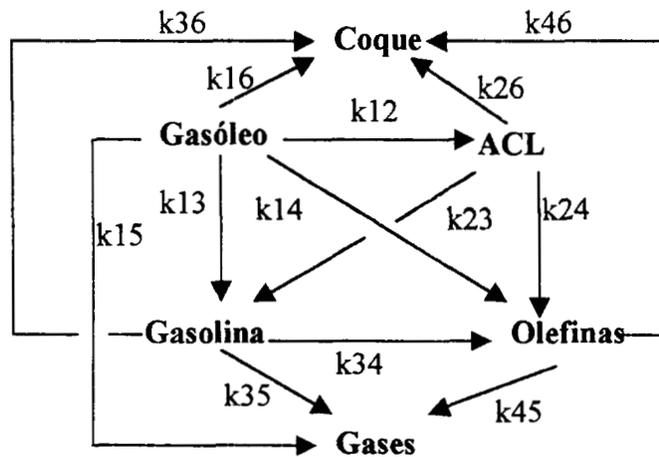


Figura 4.8 Modelo de seis lumps (Moreno Montiel)

4.- Modelos cinéticos y de desactivación

Este modelo tiene la ventaja de predecir el rendimiento de olefinas ligeras de manera separada, ya que éstas tienen una considerable contribución al coque. Además dichos compuestos son empleados en los procesos de producción de MTBE y de alquilación, como cargas de alimentación junto con el isobutano.

Por lo anterior y debido a que la mayoría de las reacciones de desintegración catalítica producen olefinas ligeras, es necesario poder predecir de manera separada su comportamiento en el proceso.

Basando este trabajo en lo establecido por Froment [16] y en el modelo cinético propuesto por López-Isunza [16], se considera adsorción y desorción de pseudocomponentes y reacción entre los sitios activos S y las especies adsorbidas θ_n de acuerdo al siguiente esquema.

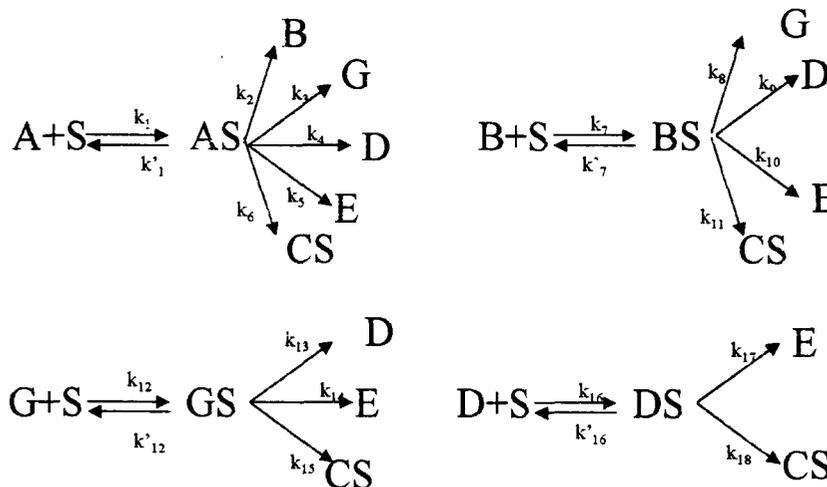


Figura. 4.9 Esquema cinético de reacción considerando adsorción-desorción y reacción

En este modelo se ha supuesto que únicamente los gases ligeros (E) no se adsorben en el catalizador por lo que sólo se encuentran presentes en la fase gas, y contrariamente, el coque sólo se encuentra adsorbido en la superficie catalítica (CS) tanto externa como interna.

Considerando el mecanismo de Langmuir para la adsorción y desorción de las especies y

4.- Modelos cinéticos y de desactivación

suponiendo que todos los pseudocomponentes solo interactúan con un solo sitio (no hay disociación), la tasas de reacción globales para cada especie en la fase gas, así como las tasas de reacción de las especies adsorbidas, son representadas de acuerdo a las siguientes relaciones:

- Tasas globales para las especies en la fase gas.

$$R_A = (-k_1 C_A \theta_s + k'_1 \theta_A) N_s \quad (4.3.1)$$

$$R_B = (-k_7 C_B \theta_s + k'_7 \theta_B + k_2 \theta_A) N_s \quad (4.3.2)$$

$$R_G = (-k_{12} C_G \theta_s + k'_{12} \theta_G + k_3 \theta_A + k_8 \theta_B) N_s \quad (4.3.3)$$

$$R_D = (-k_{16} C_D \theta_s + k'_{16} \theta_D + k_4 \theta_A + k_9 \theta_B + k_{13} \theta_G) N_s \quad (4.3.4)$$

$$R_E = (k'_{17} \theta_D + k_5 \theta_A + k_{10} \theta_B + k_{14} \theta_G) N_s \quad (4.3.5)$$

$$R_{Cs} = (k'_{18} \theta_D + k_6 \theta_A + k_{11} \theta_B + k_{15} \theta_G) N_s \quad (4.3.6)$$

- Tasas de reacción para las especies adsorbidas

$$R_{\theta_A} = [- (k'_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \theta_A + k_1 C_A \theta_s] N_s \quad (4.3.7)$$

$$R_{\theta_B} = [- (k'_7 + k_8 + k_9 + k_{10} + k_{11}) \theta_B + k_7 C_B \theta_s] N_s \quad (4.3.8)$$

$$R_{\theta_G} = [- (k'_{12} + k_{13} + k_{14} + k_{15}) \theta_G + k_{12} C_G \theta_s] N_s \quad (4.3.9)$$

$$R_{\theta_D} = [- (k'_{16} + k_{17} + k_{18}) \theta_D + k_{16} C_D \theta_s] N_s \quad (4.3.10)$$

$$R_{\theta_F} = [k_6 \theta_A + k_{11} \theta_B + k_{15} \theta_G + k_{18} \theta_D] N_s \quad (4.3.11)$$

donde θ_n representa la fracción de sitios ocupados por la especie n, θ_s la fracción de sitios con actividad remanente, C_n la concentración másica de la especie n en la fase gas [g/cm^3] y N_s la concentración de sitios activos totales [moles de sitios totales / cm^2]. La velocidad de reacción para cada una de las pseudoespecies esta basada en el área superficial de sólido por lo cual esta dada en [$\text{g}/(\text{cm}^2\text{s})$].

4.- Modelos cinéticos y de desactivación

La actividad del catalizador esta dada directamente por la fracción de sitios con actividad remanente de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\theta_s = 1 - (\theta_A + \theta_B + \theta_G + \theta_D + \theta_{CS}) = 1 - \sum_{n=A}^{CS} \theta_n \quad (4.3.12)$$

Es importante notar que en este modelo considera cinética de primer orden para el gasóleo considerando que los efectos por la complejidad de la mezcla se verán reflejados en la adsorción [43]. Y puesto que interesa conocer la distribución de productos, y el depósito de coque como función del tiempo, las ecuaciones anteriores se usan en forma dinámica [27].

EVALUACIÓN DE CATALIZADORES

La elección del catalizador es un factor importante en el proceso de desintegración catalítica, ya que un mínimo cambio en la distribución de productos puede tener un gran impacto en la rentabilidad del proceso [28]. Actualmente existen muchas opciones en catalizadores, para una necesidad dada, lo que exige un mayor esfuerzo en el proceso de selección. De ahí la necesidad de contar con pruebas apropiadas para la evaluación del funcionamiento de dichos catalizadores, de manera confiable, donde los principales objetivos de la evaluación son:

- ◆ Pruebas de adaptación para nuevos catalizadores.
- ◆ Evaluación de calidad de desintegración catalítica para diversas cargas de alimentación.
- ◆ Estudio de variables de operación.
- ◆ Evaluación de actividad de catalizadores de equilibrio.
- ◆ Evaluaciones comparativas acerca de: actividad, selectividad y propiedades de productos.

Dichas pruebas se llevan a cabo en una gran variedad de reactores de laboratorio a diferentes condiciones de operación:

5.1 Reactores usados en la evaluación de catalizadores de FCC

Muchos tipos de reactores catalíticos (diseño y operación) actualmente son empleados para la evaluación de catalizadores de desintegración, los cuales pueden ser clasificados como reactores de lecho fijo, reactores de lecho fluidizado y reactores de flujo transportado ó reactores tipo *riser*.

Las ventajas y características de cada uno de ellos se detallan a continuación.

5.1.1 Reactores de lecho fijo: Prueba de microactividad

Los reactores de lecho fijo han sido la principal herramienta en la evaluación a nivel laboratorio de catalizadores de FCC, ya que en estos se basa la prueba MAT (Microactivity Test). La prueba MAT esta descrita por la ASTM con el método D-3907-87, como una herramienta para medir la actividad de los catalizadores de desintegración catalítica. También se utiliza para proporcionar información adicional con respecto a selectividad, variables de operación y efectos relativos a las cargas de alimentación, así como en el análisis cinético de las reacciones de desintegración.

Un esquema típico del proceso se ilustra en la figura 5.1

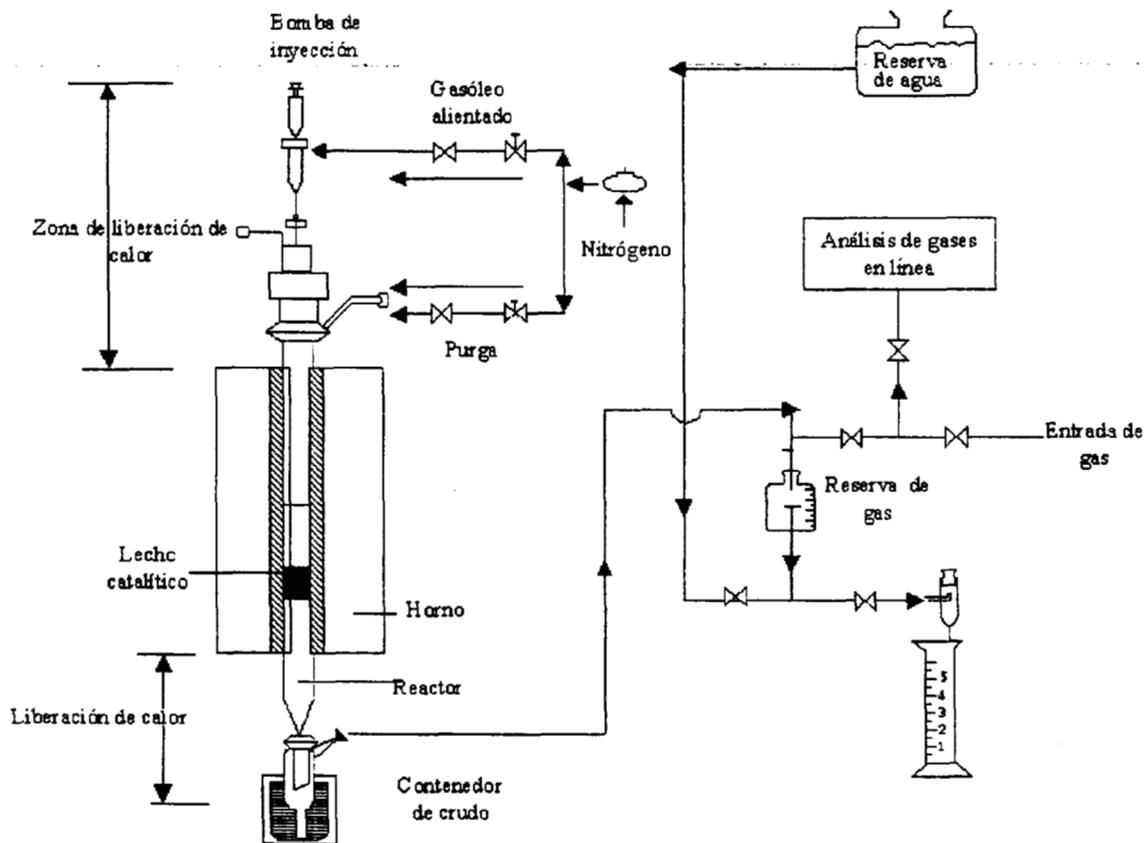


Figura 5.1 Esquema típico de una unidad de microactividad [29].

En una prueba típica de microactividad, el catalizador (4 g) se empaca como un lecho en el reactor, el cual esta contenido en un horno vertical con un controlador de temperatura. El

lecho es purgado con Nitrógeno, hasta alcanzar una temperatura aproximada de 482°C. Es entonces cuando la carga de alimentación después de ser precalentada es inyectada de manera controlada para alimentar 1.33g en 75s lo que equivale a tener un espacio-velocidad de 16 hr⁻¹. Los gases y líquidos son colectados y medidos, y finalmente el catalizador desactivado es regenerado.

Una diversidad de modificaciones a la prueba MAT se han desarrollado en los últimos años, para su adaptación a objetivos específicos, así como a una mejor aproximación de las condiciones de operación industriales.

En la tabla 5.1 se muestra una comparación entre las condiciones de operación empleadas por diferentes grupos de investigación.

Tabla 5.1

Condiciones de operación de diversas pruebas en reactores de microactividad de lecho fijo.

Condiciones	ASTM	Engelhard [29]	Campagna [29]	Ciapetta [30]	Diversos laboratorios [28]
Masa de catalizador, g	4	6	4	5	4-9
Gasóleo alimentado, g	1.33	1.3	1.33	0.86	1.2-3
C/O, g/g	3.0	5	3	5.8	3
WHSV, hr ⁻¹	16	15	32	2-16	6-40, <100
Tiempo de contacto, s	75	48	37.5	38-300	18-300
Temperatura, °C	482	488	516	482	454-550

Si bien la prueba MAT permite una correcta evaluación de catalizadores a nivel laboratorio, esta información no puede ser aplicada directamente para predecir el funcionamiento de catalizadores a nivel industrial, por lo que además de ésta, cada laboratorio debe realizar una serie de pruebas experimentales que permitan establecer un criterio más confiable para la selección del catalizador.

Las prueba MAT, tiene la ventaja de ser una prueba simple, corta y con costos razonables, además de requerir solo pequeñas cantidades de catalizador y gasóleo de carga. Los resultados obtenidos mediante esta son reproducibles y las variables de operación pueden

ser ajustadas. Pese a todo, su uso tiene algunos inconvenientes los cuales se resumen en los siguientes puntos:

Los largos tiempos de contacto (60 s), no son representativos de la operación comercial donde se emplean tiempos entre 1 a 10 s. Aproximadamente a este tiempo ocurre la mayor desactivación del catalizador, como se observa en la figura 5.2. Esto implica que todas las reacciones subsecuentes se llevan a cabo en el catalizador parcialmente desactivado, lo cual aumenta la contribución de las reacciones térmicas. Además de incrementar la importancia de las reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno, lo cual implica una reducción en la producción de olefinas, debido a la saturación de éstas, además de un aumento en el contenido de aromáticos los cuales son precursores de coque.

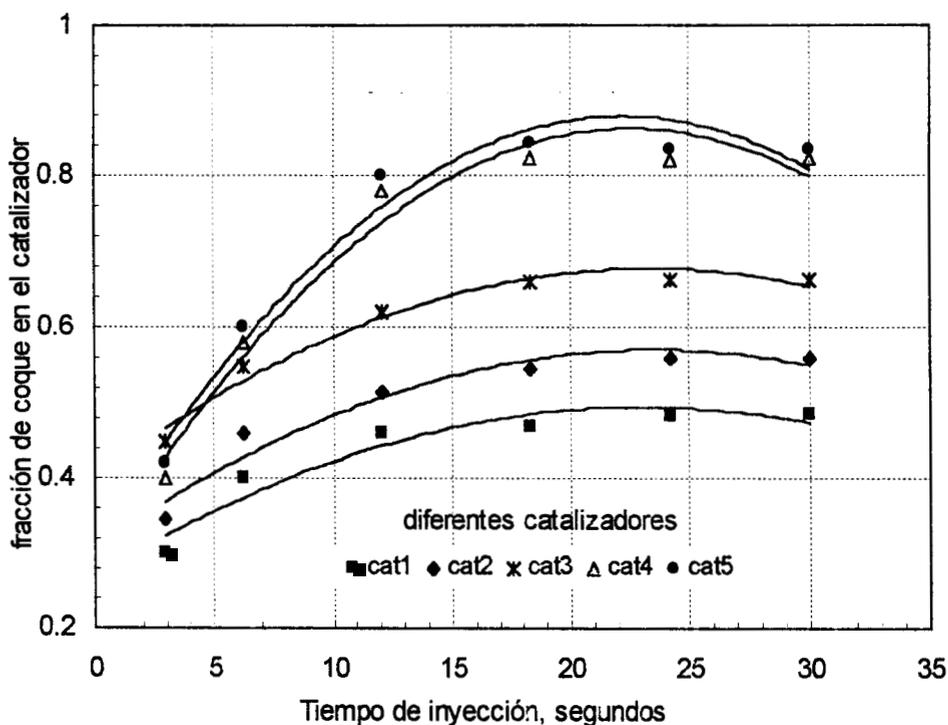


Figura 5.2 *Porcentaje de coque producido en función del tiempo de contacto en pruebas realizadas en reactores de microactividad de lecho fijo[31]*

Otras de las principales características de este tipo de pruebas se listan a continuación:

◆ La presión parcial del reactivo es mucho más baja que en la unidad comercial, principalmente cuando se emplea un gas acarreador.

- ◆ Existen cambios continuos de la conversión y distribución de productos, debido a que estos son colectados durante un periodo de tiempo, donde la influencia de la primera fase de desintegración es muy importante.
- ◆ Posibles reacciones durante el purgado.
- ◆ Ya que el reactor opera isotérmicamente no existe un balance de calor.
- ◆ A diferencia del reactor industrial, el reactor empleado es de lecho fijo.

5.1.2 Reactores de lecho fluidizado [32,33,34].

Este tipo de reactores permite también un mínimo en el consumo de reactivos y de catalizador. En éstos, el gasóleo es alimentado continuamente durante un cierto periodo de tiempo entre 10-300 s. Entre las ventajas que este ofrece se encuentra el excelente control de temperatura por lo que se alcanza un régimen isotérmico, además debido a la fluidización el deposito de coque sobre el uniforme. No obstante, al igual que los reactores de lecho fijo, tienen la desventaja de emplear tiempos de contacto más largos que los empleados comercialmente. De manera similar a los reactores de lecho fijo, existen diferentes pruebas para la evaluación de catalizadores en reactores de lecho fluidizado las cuales varían de acuerdo a los objetivos que se persigan. Algunas pruebas como la ofrecida por Kayser Technology, Inc.* (ACETM), están diseñada para obtener evaluaciones con gasóleos y residuos [35,36]. Las principales características de este tipo de pruebas se resumen en la tabla 5.2. Mediante esta tecnología (ACETM) se obtienen aproximaciones en rendimientos, más cercanas al comportamiento industrial. La graficas 5.3 y 5.4 muestran un comparación entre los rendimientos obtenidos en un reactor de lecho fluidizado con Tecnología ACETM y los obtenidos en reactores industriales [36].

Tabla 5.2

Condiciones de operación empleadas en diversas pruebas en reactores de lecho fluidizado [36]

Condiciones	*ACE TM	**e- μ FFB	IMP
Masa de catalizador, g	9	10	2.25-12.75
Masa de gasóleo, g	1.8	2.0	0.3-3.0
C/O, g/g	5	5	3.0-7.5
Tiempo, s	90	24	60-150
WHSV, h ⁻¹	8	30	8
Temperatura, °C	526	557	520

*ACE Technology es una marca registrada por Kayser Technology, Inc.

**Primer reactor de microescala de lecho fluidizado (e- μ FFB)

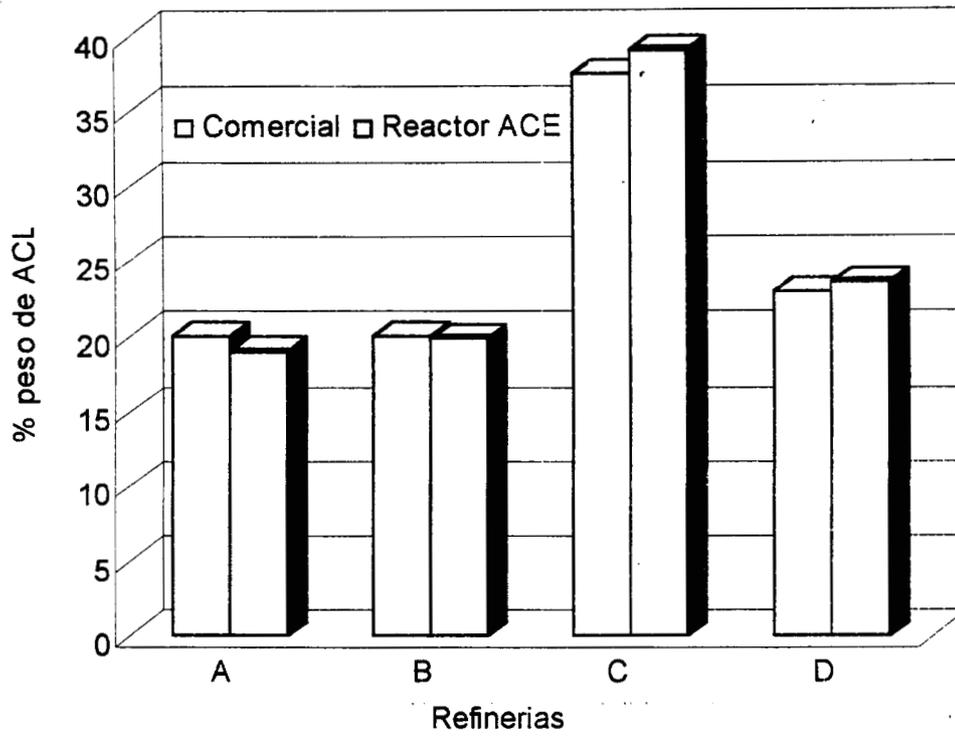


Figura 5.3 Comparación de rendimientos de ACL obtenidos comercialmente y en un reactor de lecho fluidizado con Tecnología ACETM.

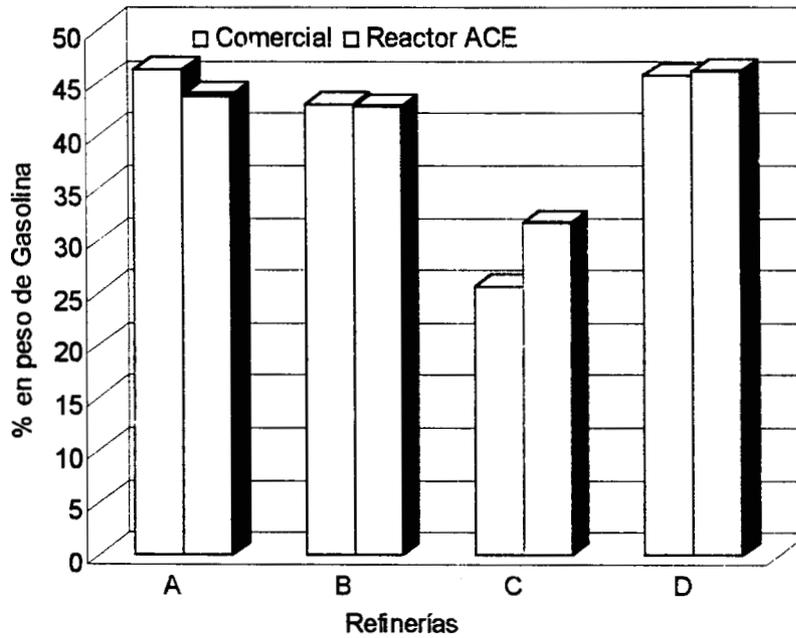


Figura 5.4 Comparación de rendimientos de Gasolina, obtenidos comercialmente y en un reactor de lecho fluidizado con Tecnología ACETM.

La Tecnología ACETM permite obtener los rendimientos del gasóleo no convertido, Aceite Cíclico Pesado y Ligero, Gasolina y Gases como se observa en la figura 5.5.

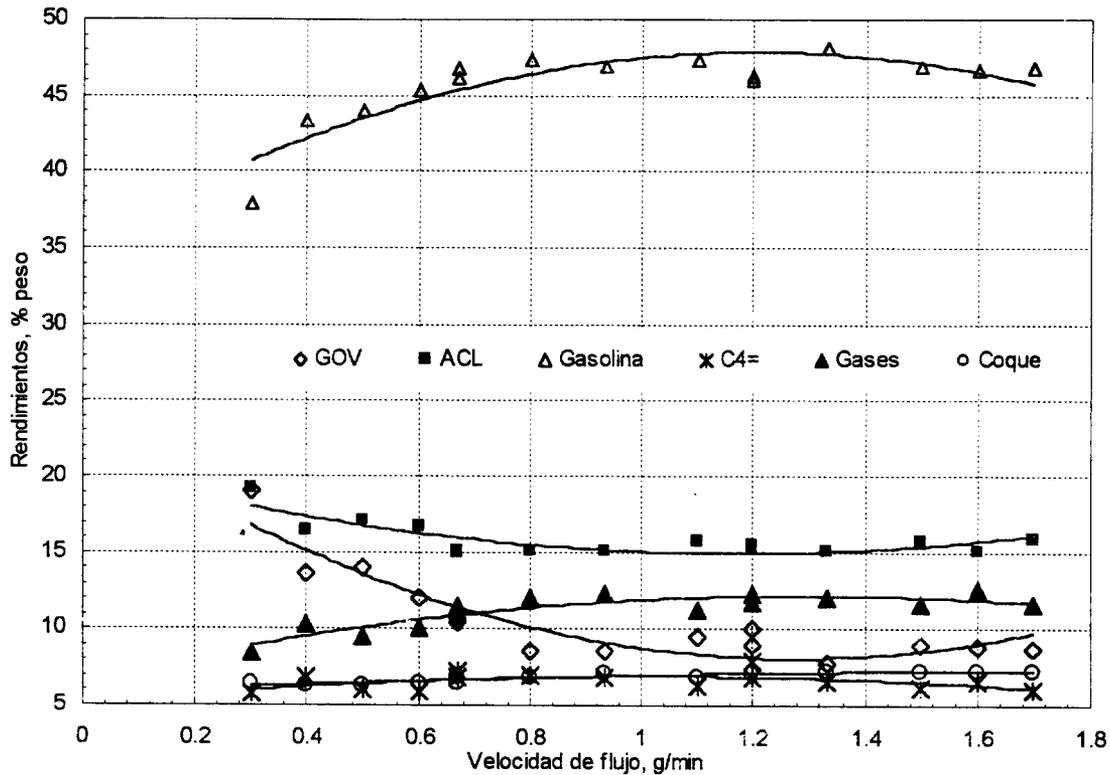


Figura 5.5 Rendimiento de productos en función del flujo de gasóleo alimentado, obtenidos en pruebas realizadas en un Reactor con tecnología ACE-R. (IMP).

Los datos mostrados en la figura anterior fueron obtenidos en un reactor de lecho fluidizado con tecnología ACE-RTM en estudios realizados para evaluar el funcionamiento de un catalizador desarrollado por el Instituto Mexicano del Petróleo [32]. Se emplearon tiempos de contacto de 60 s y una relación constante catalizador/aceite de 7.5 (Apéndice B). La distribución de productos está en función de la velocidad de flujo de gasóleo alimentado, y como se puede observar para valores en el límite inferior, la conversión alcanzada por el gasóleo y el aceite cíclico es mas baja, lo que implica una menor producción de gasolina, olefinas y gases, mientras que la cantidad de coque en este punto es la mínima alcanzada. Por otro lado al aumentar el flujo, la conversión de gasóleo se incrementa lo cual aumenta el rendimiento de gasolina, hasta que se alcanza un máximo aproximadamente a un flujo

5.- Evaluación de catalizadores

entre 0.8 y 1.0 g/min. Es importante notar que dichos datos fueron obtenidos con una relación catalizador/aceite constante. En el reactor ACE-R™ se han realizado pruebas para analizar y evaluar los efectos del tamaño de partícula en los rendimientos de productos del proceso de desintegración catalítica. Las figuras 5.6, 5.7 y 5.8 muestran la distribución de productos obtenida en estas pruebas, para diferentes tamaños de partícula: F1: 0.250 mm - 0.150 mm, F2= 0.150mm - 0.074 mm y F3= 0.074 mm - 0.044 mm. Para cada tamaño de partícula, la masa de catalizador empleada se mantuvo constante en 9 g empleando diferentes tiempos de inyección de gasóleo, para ajustar los valores de la relación catalizador/aceite manteniendo constante el espacio velocidad en 8 hr⁻¹.

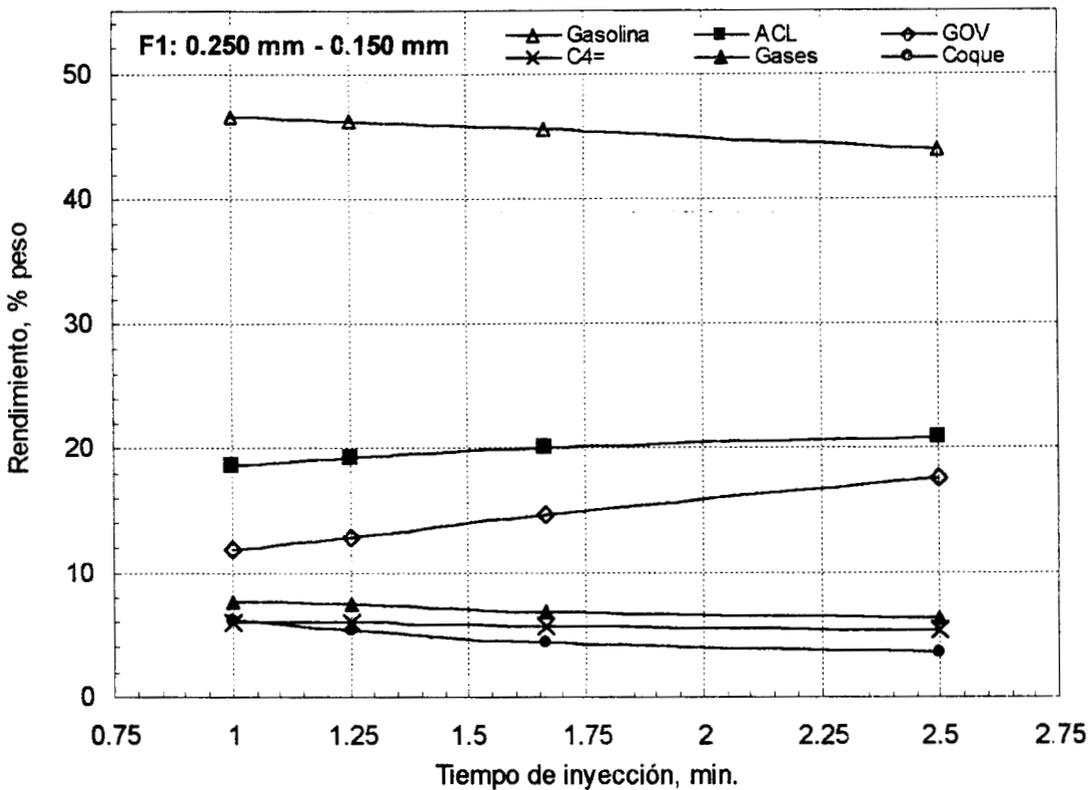


Figura 5.6 Rendimiento de productos en función de tiempo de inyección de gasóleo para tamaños de partícula entre 0.250mm -0.150mm, obtenidos en pruebas realizadas en un reactor con tecnología ACE-R. (IMP)[32].

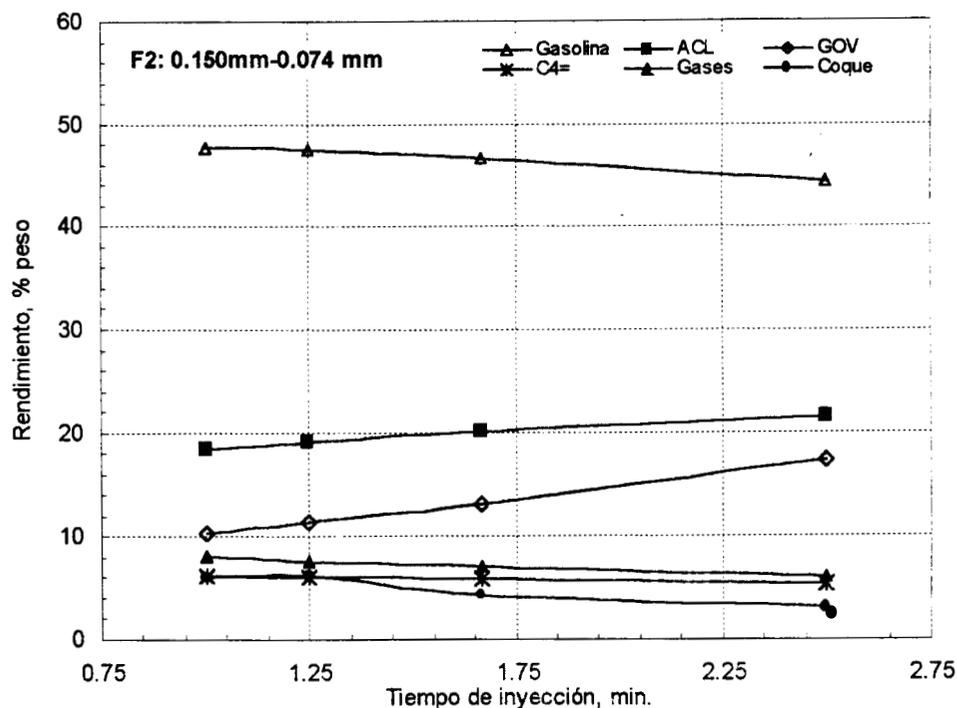


Figura 5.7 Rendimiento de productos en función de tiempo de inyección de gasóleo para tamaños de partícula entre 0.150mm –0.074mm, obtenidos en pruebas realizadas en un reactor con tecnología ACE-RTM. (IMP)[32].

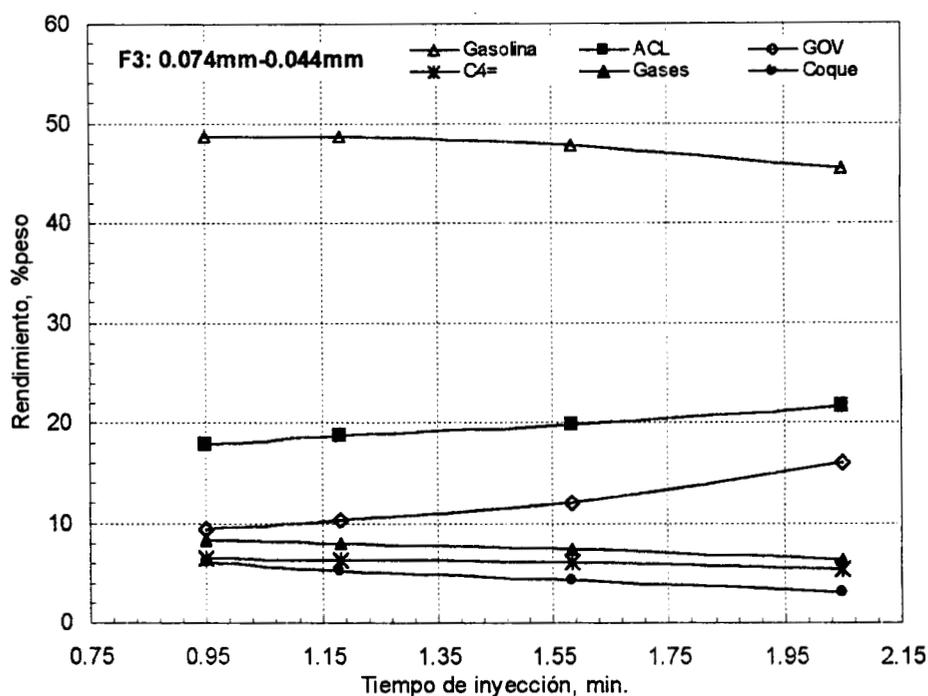


Figura 5.8 Rendimiento de productos en función de tiempo de inyección de gasóleo para tamaños de partícula entre 0.150mm –0.074mm, obtenidos en pruebas realizadas en un reactor con tecnología ACE-RTM. (IMP)[32].

Un esquema simplificado de una unidad con un reactor de lecho fluidizado se muestra a continuación.

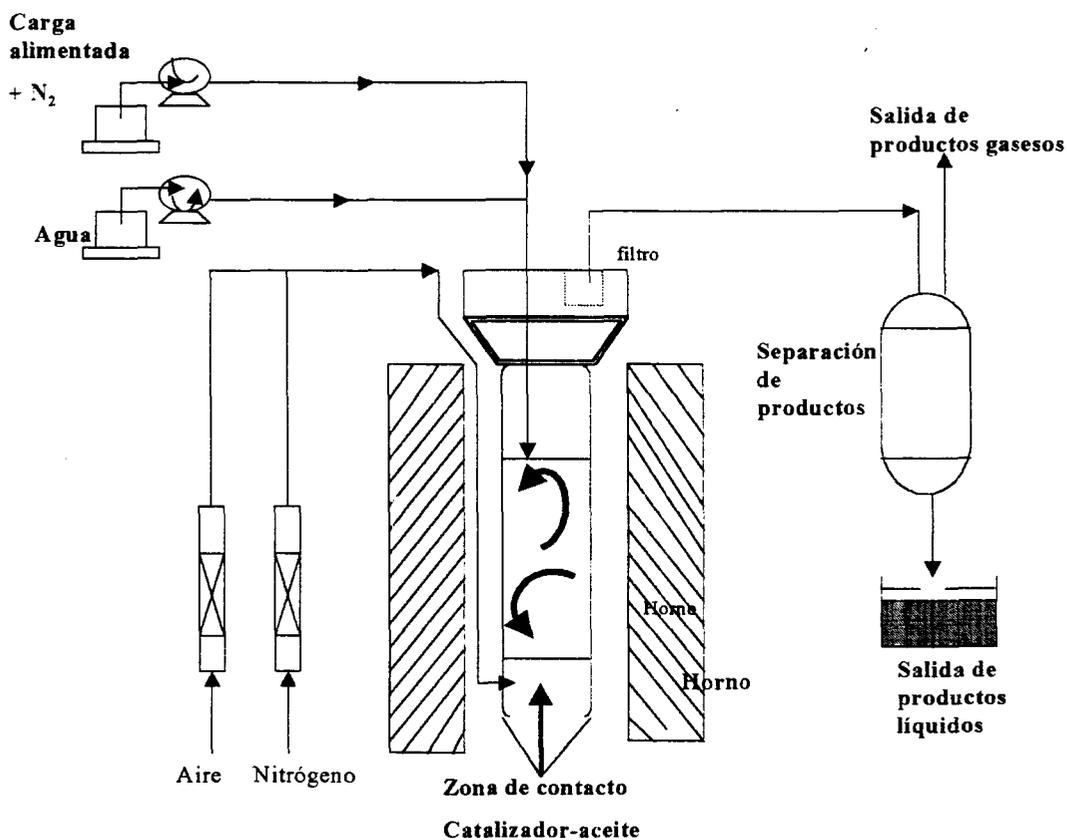


Figura 5.9 Diagrama esquemático de una unidad de microactividad con un reactor de lecho fluido confinado [37].

5.1.3. Reactores tipo riser [38]

Otro tipo de reactores también empleados en la evaluación de catalizadores de desintegración son los reactores tipo *riser*. Estos operan en estado estable con un reemplazo del catalizador de manera continua. La figura 5.10 muestra una unidad en línea. Esta consiste de cinco secciones: zona de alimentación del catalizador, zona de alimentación de la carga, reactor, separador y sección de condensación. El catalizador se alimenta mediante un flujo de nitrógeno (gas acarreador), mientras que una bomba de inyección suministra la carga de alimentación. En este tipo de reactores los tiempos de residencia varían desde 0.1 hasta 10 s, los cuales son obtenidos mediante la variación de la longitud del reactor y el flujo de gas acarreador.

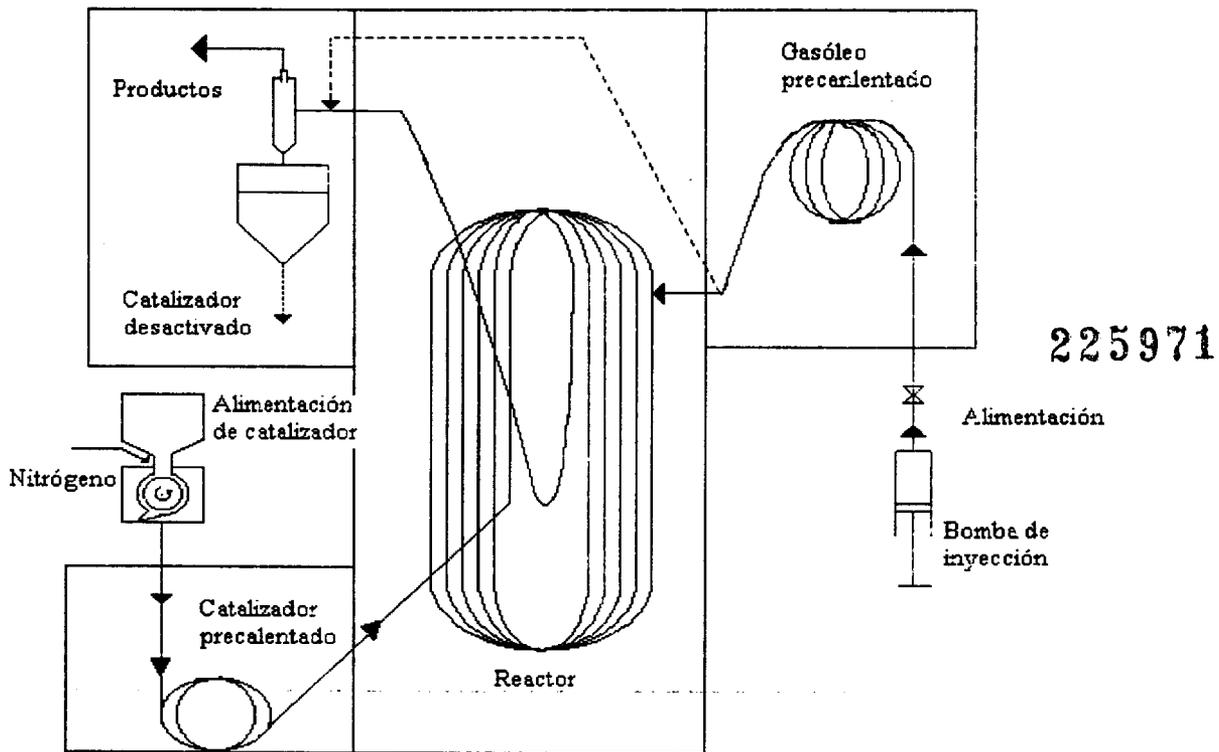


Figura 5.10 Representación esquemática de un microriser [38].

Las temperaturas empleadas fluctúan entre 530-540°C y se emplean relaciones catalizador/aceite entre 5 y 8. Al igual que los reactores de lecho fluidizado y MAT, éstos predicen la distribución productos de algunos de los principales cortes en las refinerías como son gasóleo de vacío, aceite cíclico ligero y pesado, gasolina, gases ligeros y coque [39]. La principal ventaja de éste sobre los anteriores es la capacidad de predicción en tiempos de contacto cortos, equivalentes a los empleados en el ámbito industrial. En algunos estudios realizados en reactores tipo *riser*, se ha evaluado la importancia de la desactivación del catalizador no sólo ocasionada por el coque proveniente de las reacciones de desintegración, sino también por el coque que se deposita en el primer contacto del catalizador con la carga de alimentación la cual contiene precursores de coque. Para poder evaluar la primera formación de coque en el catalizador es necesario emplear tiempos de residencia muy bajos. De hecho, en el estudio antes mencionado [35], se emplearon tiempos entre 0.3 y 4.5 s, los cuales hasta el momento, son imposibles de emplear en reactores de lecho fijo MAT o de lecho fluidizado (Tecnología ACE-R™).

EL MODELO MATEMÁTICO

6.1 Descripción del modelo

En este trabajo se estudian las reacciones de desintegración catalítica de un gasóleo de vacío en un reactor de microactividad de lecho fluidizado, el cual se considera que opera como un tanque continuo idealmente mezclado y un poro de $35\mu\text{m}$ de longitud y 30\AA de radio, dentro de una partícula esférica de $70\mu\text{m}$ de diámetro promedio, en donde se llevan a cabo las reacciones catalíticas.

El objetivo es analizar las contribuciones relativas de parámetros, en el comportamiento del reactor y en la desactivación del catalizador por depósito de coque, por medio de la simulación del modelo. Los parámetros considerados son los coeficientes de difusión intrapartícula, los coeficientes de transferencia de masa interfacial, el número de Damköhler, la fracción hueca de partícula, la longitud y el diámetro de poro promedio, los flujos y la concentración de sitios activos, así como los efectos combinados de algunos de estos parámetros. En la tabla 6.1 se muestran los valores de los parámetros para el caso de referencia, así como el intervalo de variación de cada uno de ellos.

Tabla 6.1
Valores de parámetros empleados en el presente estudio

Parámetros	Referencia*	Intervalo de valores**
Longitud de Poro, L_p (μm)	35	20 – 70
Radio de poro, r_p (\AA)	30	20 – 70
Fracción hueca de partícula, ε_p	0.325	0.10-0.40
Concentración de sitios activos, N_s (mol/cm^2)	5×10^{-9}	$1 \times 10^{-9} - 10 \times 10^{-9}$
Difusividad efectiva, D_{eff} (cm^2/s)	1×10^{-4}	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-6}$
Coefficiente de transferencia de masa interfacial, k_g (cm/s)	0.5	0.5-1
Flujo de Gasóleo de alimentación, $F_{\text{CA}0}$ (g/s)	0.029	0.17 – 1.16

* Evaluado con tiempo de reacción de 60 s

** Evaluado con tiempo de reacción de 10 s

Tanto la longitud como el radio de poro promedio, son valores típicos de partículas empleadas en reacciones de desintegración catalítica en reactores industriales y de laboratorio.

Los valores de fracción hueca de partícula se obtienen mediante el modelo de Wheeler el cual establece las siguientes relaciones [40]:

$$m_p S_g = (2\pi r_p L_p) n \quad (6.1.1)$$

$$m_p V_g = (\pi r_p^2 L_p) n \quad (6.1.2)$$

Donde m_p y n son la masa y el número de poros por partícula respectivamente mientras que S_g y V_g son el área específica y el volumen de poros del catalizador y r_p es el radio de poro. Dividiendo (6.1.1) entre (6.1.2), se tiene:

$$V_g = \frac{r_p S_g}{2} \quad [\text{cm}^3/\text{g}] \quad (6.1.3)$$

Donde la fracción hueca de la partícula esta dada por la siguiente relación:

$$\varepsilon_p = V_g \rho_p \quad (6.1.4)$$

donde ρ_p es la densidad de partícula.

Algunos de los datos que se reportan para el área superficial y el volumen de poro, de catalizadores de desintegración se muestran en la tabla 6.2.

Tabla 6.2

Propiedades del catalizadores empleados en reactores de microactividad [32].

Propiedades del catalizador	Catalizador fresco	Catalizador de equilibrio
$S_g \times 10^{-6}$: Área superficial [cm^2/g]	2.20-2.80	1.20-1.80
V_g : Volumen de poro [cm^3/g]	0.24-0.34	0.17-0.23
ε_p : Fracción hueca	0.21-0.40	0.10-0.20

Las concentraciones de sitios activos que se proponen, como se vio en capítulos previos, son valores típicos reportados en la literatura [13,41].

6.2 Reactor empleado

Como se ha visto anteriormente uno de los avances más importantes en la evaluación de catalizadores de desintegración catalítica a nivel laboratorio se observó en el tipo de reactor empleado, donde se ha dado el cambio de reactores de lecho fijo a reactores de lecho fluidizado. Ya se han mencionado las ventajas de este tipo de reactores en el capítulo anterior, entre las más importantes se encuentran las siguientes: una mejor representación de los rendimientos a productos de los principales compuestos obtenidos en los cortes a nivel industrial, y una depósito de coque más uniforme sobre el catalizador. Un esquema simplificado de un reactor de microactividad de lecho fluidizado se muestra en la figura 6.1

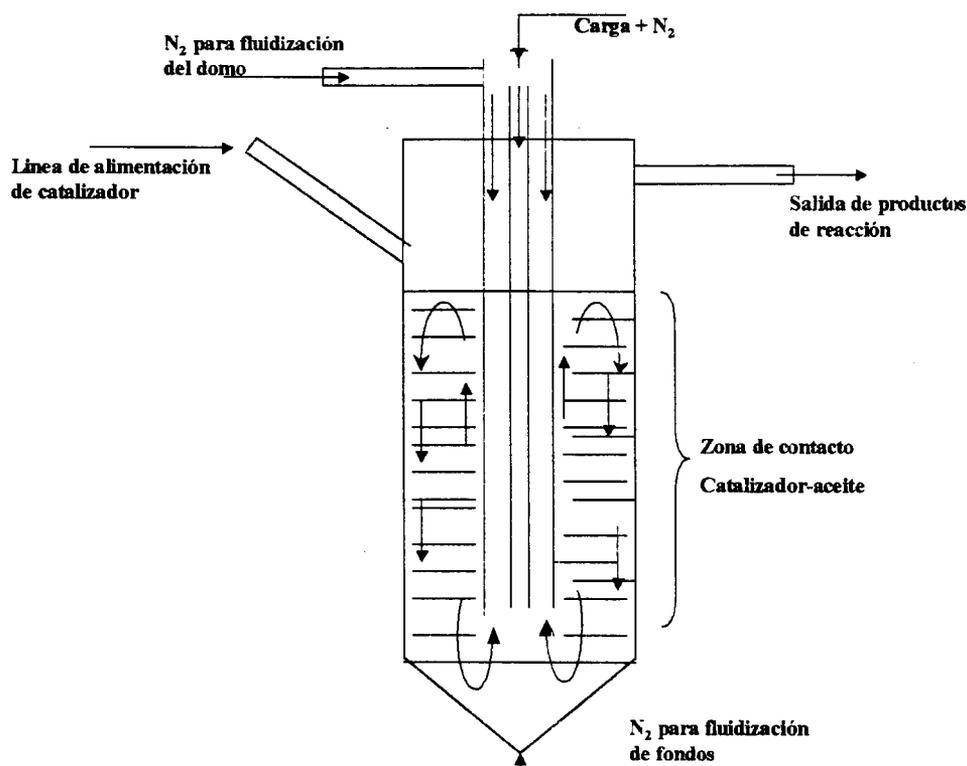


Figura 6.1 Diagrama simplificado del reactor de la unidad ACE-R (reactor de lecho fluido confinado) [32]

Este reactor será modelado como un reactor de tanque idealmente agitado, heterogéneo que opera isotérmicamente.

6.3 Balances de masa en el sistema

El modelo propuesto describe un reactor de lecho fluidizado que opera isotérmicamente donde coexisten 2 fases. La fase gas consiste del gasóleo de vacío (A) el cual se alimenta al reactor, y de los productos de reacción que son aceite cíclico ligero (B), gasolina (G), olefinas ligeras (D) y gases ligeros (E) y la parte sólida la constituye el catalizador, en este caso una partícula esférica porosa. Los balances de masa de cada una de las fases mencionadas se describe a continuación.

i. Fase Gas

El balance está basado en las siguientes consideraciones:

- El reactor opera como un tanque continuo idealmente agitado (TCAI), por lo cual se considera un término de acumulación de reactivos y productos, entradas y salidas, así como la cantidad de masa que se transfiere a la fase sólida a través de la interfase gas-sólido.
- El volumen de la fase gas es menor al volumen del reactor, debido a la existencia de la fase sólida (masa total de catalizador), por lo que se toma en cuenta la fracción hueca del lecho ε_L .
- El gasóleo de vacío se alimenta al reactor completamente vaporizado.

La ecuación de continuidad para cada uno de los n pseudocomponentes en la fase gas es la siguiente:

$$\varepsilon_L V \frac{dC_{n_g}}{dt} = F(C_{n_g}^0 - C_{n_g}) - \varepsilon_L a_v V k_g (C_{n_g} - C_n) \quad (6.3.1)$$

donde las condiciones iniciales son:

$$C_{A_g}(0) = C_{A_g}^0; \quad C_{n_g}(0) = 0 \quad \text{para } n \neq A \quad (6.3.2)$$

La condición anterior se debe a que hemos considerado que sólo se alimenta gasóleo de vacío.

ii. Fase sólida

Como se vio en capítulos previos, la actividad de un catalizador depende, en parte, de su área superficial, la cual en su mayoría es interna, por lo que es deseable conocer la distribución del volumen de espacios vacíos en el catalizador, en base al tamaño y radio de éste. Sin embargo, es poco probable que se cuente con descripciones detalladas de la estructura de los espacios vacíos en los catalizadores de desintegración, ya que éstos no son uniformes en cuanto a tamaño, forma y longitud. Por consiguiente, para explicar en forma cuantitativa las variaciones en la velocidad de reacción con respecto a la localización en una partícula catalítica porosa, es necesario utilizar un modelo simplificado de la estructura de los poros. Este modelo debe permitir la evaluación de las velocidades de difusión de los reactantes a través de los espacios vacíos de la superficie exterior. Al igual que en la mayoría de los estudios sobre el tema, en este trabajo los espacios vacíos se representan como poros cilíndricos.

Y es dentro de éstos y en la superficie externa de la partícula, donde las reacciones se llevan a cabo. Aunque la partícula catalítica está compuesta tanto de macroporos como microporos, en el modelo propuesto sólo se consideran los macroporos.

Algunas de las consideraciones hechas en el modelo propuesto se dan a continuación:

- a) Las reacciones de desintegración tienen lugar tanto en la superficie de la partícula esférica como en los poros. El modelo considera una partícula única, con poros cilíndricos, para la cual se realiza el balance de masa.

- b) Para todas las especies, la difusión tiene lugar en el régimen de Knudsen, debido a que el radio promedio de poro de las partículas catalíticas es pequeño (30Å), por lo cual se puede considerar que las colisiones ocurrirán principalmente entre las moléculas del gas y las paredes del poro, y en mucho menor proporción, entre moléculas. En la figura 6.2 se muestra un estimado de los órdenes de magnitud de la difusividad efectiva en función del

radio de poro [14], donde se puede observar que para radio de poro de 30 Å la difusión controlante es de tipo Knudsen (Weisz 1973) [16]

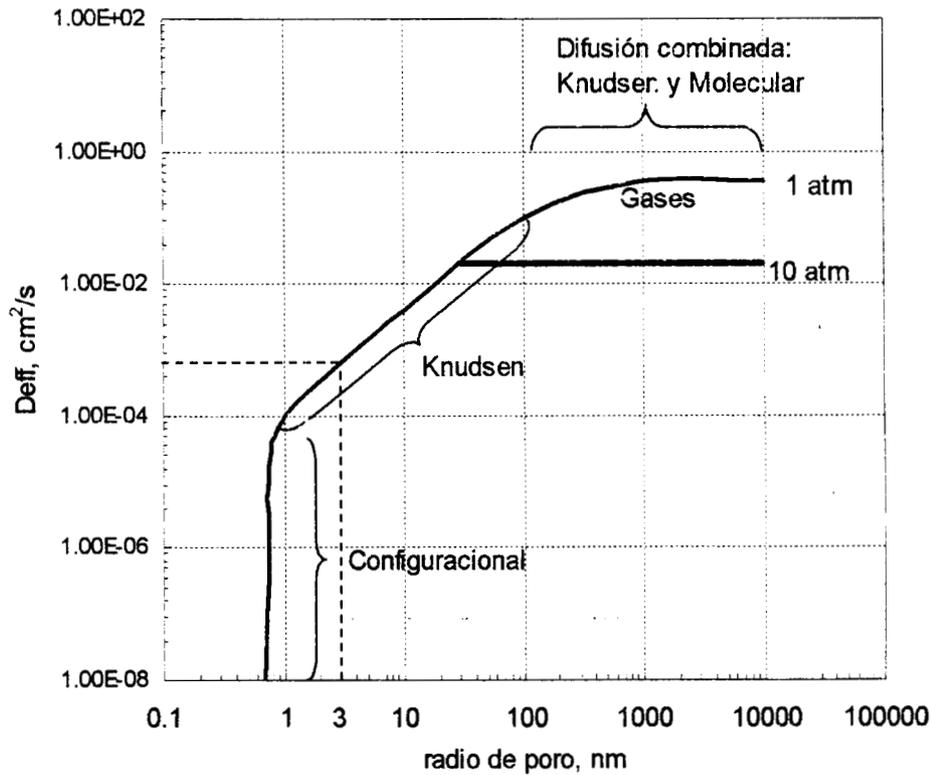


Figura 6.2 Difusividad en función del radio de poro. Regiones clásicas de régimen configuracional, Knudsen y global. Adaptados por Weisz (1973). [16]

En la figura 6.2 se puede ver que para radios de poro de 30 Å (3nm), un valor aproximado para la difusividad predominantemente tipo Knudsen, se encuentra entre 3×10^{-4} y 5×10^{-4} cm^2/s . Sin embargo el modelo de Weisz no considera el tamaño de las moléculas, por lo cual considerando que no hay variaciones de presión, un valor aproximado de la difusividad efectiva de cada pseudoespecie, estará dado por la siguiente relación [40].

$$D_{effn} = (D_k)_n = 9.70 \times 10^3 r_p \left(\frac{T}{M_n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [cm^2/s] \quad (6.3.3)$$

donde T es la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción y M_n , es el peso molecular de cada pseudoespecie.

Tabla 6.3

Valores de difusividades calculados mediante la ecuación 6.3.3 para cada pseudoespecie a $T=520\text{ }^{\circ}\text{C}$

Pseudoespecies	M_n , g/mol [6]	D_{eff} , cm^2/s	D_{eff}/D_{effA}
Gasóleo de vacío (A)	494-368	3.6010^{-3}	1
Aceite cíclico ligero (B)	183-200	5.8×10^{-3}	1.6
Gasolina (G)	98.5-104	8.10×10^{-3}	2.3
Olefinas (D)	60-50	10.20×10^{-3}	2.84
Gases ligeros (E)	30-35	15.00×10^{-3}	4.2

Es importante notar que los valores dados en la tabla 6.3, tienen un grado de error, ya que para su evaluación se ha considerado que un pseudocomponente puede comportarse como una molécula de gas. En las siguientes secciones se discutirá con más detalle la importancia del transporte difusivo en el desempeño del catalizador.

c) Una suposición hecha en el desarrollo del presente modelo, es que la desactivación del catalizador solo se debe al depósito de coque catalítico, el cual como se ha visto en capítulos previos proviene de las reacciones de rompimiento.

La figura 6.3 muestra un esquema de la convención tomada para los balances.

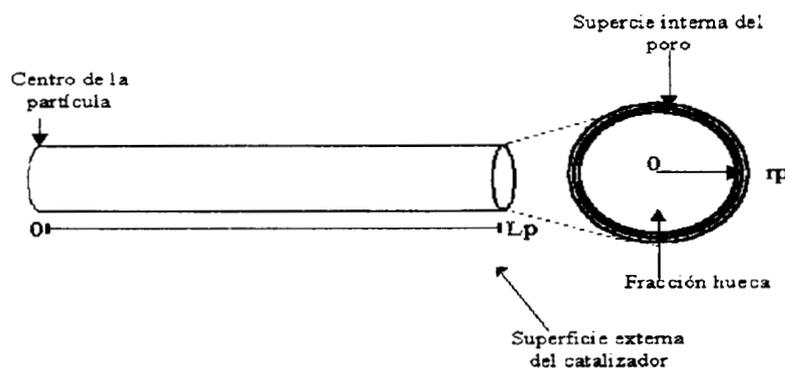


Figura 6.3 Convención tomada para la longitud y radio de poro para las condiciones de frontera en la fase sólida.

En base a las suposiciones anteriores, la ecuación de continuidad para cada uno de los n pseudocomponentes en la fase gas dentro de los poros en la partícula catalítica es la siguiente:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_n}{\partial t} = \varepsilon_p D_{\text{eff}_n} \left(\frac{\partial^2 C_n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_n}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_n}{\partial z^2} \right) \quad (6.3.3)$$

La condición inicial es la siguiente.

$$\text{C.I: a } t=0 \quad C_n(0, r, z) = 0 \quad (6.3.4)$$

De acuerdo a la convención tomada, al final del poro catalítico en la dirección axial ($z=0$) la condición de frontera (se desprecia la contribución de esta pequeña área en la reacción total) es:

$$\text{C.F. 1} \quad z = 0 \quad \frac{\partial C_n(t, r, 0)}{\partial z} = 0 \quad (6.3.5)$$

En la dirección radial la condición de frontera ésta dada por:

$$\text{C.F. 2} \quad r = 0 \quad \frac{\partial C_n(t, 0, z)}{\partial r} = 0 \quad (6.3.6)$$

En la superficie externa del catalizador, $z=L_p$, la condición de frontera relaciona el transporte de masa interfacial con la reacción que ocurre en la superficie de la partícula esférica y con el transporte de masa difusional al interior del poro.

$$z = L_p \quad -\varepsilon_p D_{\text{eff}_n} \frac{\partial C_n}{\partial z} + (1 - \varepsilon_p) R_n = k_g (C_n - C_{ng}) \quad (6.3.7)$$

La condición de frontera en las paredes interna del poro catalítico, $r=r_p$, relaciona el transporte difusivo de masa de cada una de las especies con la reacción superficial.

$$r = r_p \quad -D_{\text{eff}_n} \frac{\partial C_n}{\partial r} = R_n \quad (6.3.8)$$

Donde las tasas de reacción para las n especies en la fase gas están dadas por las ecuaciones 4.3.1 a la 4.3.6, mientras que las tasas de reacción para las especies adsorbidas están dadas por las ecuaciones 4.3.7 a la 4.3.11. Una observación importante es que tanto en el balance de la fase gas como en el sólido, las concentraciones mencionadas son másicas, es decir tienen unidades de g/cm^3 .

6.4 Adimensionalización de ecuaciones.

Se definen variables de referencia para adimensionalizar los balances de materia, ya que de esta forma aparecen los números adimensionales que tienen un claro significado físico. La solución analítica del sistema de las ecuaciones obtenidas no es posible, por lo cual es necesario emplear métodos numéricos. Las ecuaciones adimensionales resultantes contienen variables acotadas [42].

Se definen las siguientes variables adimensionales:

$$\text{Concentración másica adimensional de la especie } n \text{ en la fase gas : } X_{ng} = \frac{C_{ng}}{C_A^0} \quad (6.4.1)$$

Concentración másica adimensional de la especie n en el gas dentro del poro :

$$X_n = \frac{C_n}{C_A^0} \quad (6.4.2)$$

$$\text{Longitud axial adimensional en función de la longitud de poro : } \xi = \frac{z}{L_p} \quad (6.4.3)$$

$$\text{Longitud radial adimensional en función del radio de poro : } \zeta = \frac{r}{r_p} \quad (6.4.4)$$

$$\text{Tiempo adimensional en función del tiempo de referencia : } \tau = \frac{t}{t_{ref}} \quad (6.4.5)$$

$$\text{Tiempo de referencia : } t_{ref} = \frac{L_p^2}{D_{effA}} \quad (6.4.6)$$

$$\text{Relación de difusividades : } \gamma_n = \frac{D_{effn}}{D_{effA}} \quad (6.4.7)$$

También se debe adimensionalizar la tasa de reacción, para esto se propone una tasa de reacción de referencia R_1^0 , la cual está relacionada con la reacción de adsorción del gasóleo, de acuerdo a la siguiente relación:

$$R_1^0 = k_1 C_A^0 \theta_s^0 N_s \quad \text{y la tasa adimensional } \mathfrak{R}_n = \frac{R_n}{R_1^0} \quad (6.4.8)$$

Los números adimensionales y nuevas variables son:

$$\text{Bim}_n (\text{Biot de masa}) = \frac{k_g L_p}{D_{\text{eff}_n}} \quad 225971 \quad (6.4.9)$$

$$\text{Da}_I (\text{Damköhler}) = \frac{k_1 N_s L_p}{D_{\text{eff}_A}} \quad (6.4.10)$$

$$\text{Da}_{II} (\text{Damköhler}) = \frac{k_1 N_s r_p}{D_{\text{eff}_A}} = a_L^{-1} \text{Da}_I \quad (6.4.11)$$

$$a_L = \frac{L_p}{r_p} \quad (6.4.12)$$

$$\Gamma = \frac{F L_p^2}{\varepsilon_L V D_{\text{eff}_A}} \quad (6.4.13)$$

$$\delta = \frac{k_g a_v L_p^2}{D_{\text{eff}_A} \varepsilon_L} \quad (6.4.14)$$

$$\varepsilon = \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \quad (6.4.15)$$

Para la *fase gas*, la ecuación que se obtiene al emplear las variables adimensionales es la siguiente.

$$\frac{dX_n}{d\tau} = \Gamma (X_{n_g}^o - X_{n_g}) - \delta (X_{n_g} - X_n) \quad (6.4.16)$$

cuyas condiciones de iniciales son

$$\text{a } \tau = 0 \quad X_{A_g}(0) = 1; \quad X_{n_g}(0) = 0 \quad \text{para } n \neq A \quad (6.4.17)$$

Para la *fase sólida* las ecuaciones adimensionales que constituyen el modelo son:

$$\frac{\partial X_n}{\partial \tau} = \gamma_n \left\{ \frac{\partial^2 X_n}{\partial \xi^2} + a_L^2 \left(\frac{\partial^2 X_n}{\partial \varsigma^2} + \frac{1}{\varsigma} \frac{\partial X_n}{\partial \varsigma} \right) \right\} \quad (6.4.18)$$

Condiciones iniciales y de frontera para la fase sólida:

$$\text{C. I.} \quad X_n(0, \xi, \varsigma) = 0 \quad (6.4.19)$$

$$\text{C.F.1} \quad \xi = 0 \quad \frac{\partial X_n(t, 0, \zeta)}{\partial \xi} = 0 \quad (6.4.20)$$

$$\text{C.F.2} \quad \zeta = 0 \quad \frac{\partial X_n(t, \xi, 0)}{\partial \zeta} = 0 \quad (6.4.21)$$

$$\text{C.F.3} \quad \xi = 1 \quad -\frac{\partial X_n}{\partial \xi} = \frac{B_{im_n}}{\varepsilon_p} (X_n - X_{n_g}) - \frac{Da_I}{\gamma_n \varepsilon} \mathfrak{R}_{n_s} \quad (6.4.22)$$

$$\text{C.F.4} \quad \zeta = 1 \quad -\frac{\partial X_n}{\partial \zeta} = \frac{Da_I}{aL\gamma_n} \mathfrak{R}_n \quad (6.4.23)$$

Donde \mathfrak{R}_n es la velocidad global de reacción de cada *lump*, las tasas de reacción adimensionales para las pseudoespecies en la fase gas son:

$$\mathfrak{R}_A = -X_A \theta_s + K_1' \theta_A \quad (6.4.24)$$

$$\mathfrak{R}_B = K_2 \theta_A + K_7' \theta_B - K_7 X_B \theta_s \quad (6.4.25)$$

$$\mathfrak{R}_G = K_3 \theta_A + K_8 \theta_B + K_{12}' \theta_G - K_{12} X_G \theta_s \quad (6.4.26)$$

$$\mathfrak{R}_D = K_4 \theta_A + K_9 \theta_B + K_{13} \theta_G + K_{16}' \theta_D - K_{16} X_D \theta_s \quad (6.4.27)$$

$$\mathfrak{R}_E = K_5 \theta_A + K_{10} \theta_B + K_{14} \theta_G + K_{17} \theta_D \quad (6.4.28)$$

$$\mathfrak{R}_{CS} = K_6 \theta_A + K_{11} \theta_B + K_{15} \theta_G + K_{18} \theta_D \quad (6.4.29)$$

donde $K_i = \frac{k_i}{k_1 C_{A0}}$ para $i=1,7,12$ y 16 y $K_j = \frac{k_j}{k_1}$ para $j=1,7,12$ y 16 .

Mientras que las tasas de reacción adimensionales para las pseudoespecies adsorbidas son:

$$\mathfrak{R}_{\theta A} = -(K_1' + K_2 + K_3 + K_4 + K_5 + K_6) \theta_A + \theta_s X_A \quad (6.4.30)$$

$$\mathfrak{R}_{\theta B} = -(K_7' + K_8 + K_9 + K_{10} + K_{11}) \theta_B + K_7 \theta_s X_B \quad (6.4.31)$$

$$\mathfrak{R}_{\theta G} = -(K_{12}' + K_{13} + K_{14} + K_{15}) \theta_G + K_{12} \theta_s X_G \quad (6.4.32)$$

$$\mathfrak{R}_{\theta D} = -(K_{16}' + K_{17} + K_{18}) \theta_D + K_9 + K_{16} \theta_s X_D \quad (6.4.33)$$

$$\mathfrak{R}_{\theta F} = K_6 \theta_A + K_{11} \theta_B + K_{15} \theta_G + K_{18} \theta_D \quad (6.4.34)$$

6.5 Solución numérica

El sistema de ecuaciones [44,45] obtenido fue resuelto numéricamente empleando el método de colocación ortogonal [42,18,39], usando 7 puntos interiores de colocación en la dirección axial y sólo un punto interior de colocación en la dirección radial empleando polinomios desplazados de Legendre [44]. Se ha probado que con el empleo de 14 puntos interiores de colocación ortogonal, se obtienen resultados prácticamente iguales que con 7 puntos [20]. El método de colocación ortogonal nos permite reducir el sistema de ecuaciones diferenciales parciales a sistema de ecuaciones ordinarias no lineales, los cuales pueden ser resueltos con uno de los métodos de Runge-Kutta de cuarto orden[[32].

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN CARLOS
DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El modelo desarrollado considera a un poro catalítico de $35\mu\text{m}$ de longitud y 30\AA de radio, dentro de una partícula esférica de $70\mu\text{m}$ de diámetro promedio. Las reacciones se llevan a cabo tanto en la superficie externa del catalizador como en la superficie interna dentro de los poros catalíticos.

El objetivo de la investigación es analizar la importancia del transporte de masa tanto interfacial e intrapartícula en el proceso de desintegración catalítica así como las contribuciones relativas de las características de la partícula en comportamiento del reactor y en la desactivación por depósito de coque, ambos aspectos se realizan mediante la simulación del modelo. Con respecto al transporte de masa, los parámetros considerados son: el coeficiente de transferencia de masa interfacial y los coeficientes de difusión intrapartícula, ambos involucrados directamente en el número de Biot y en el Damköhler. En lo que se refiere a las características del catalizador, los parámetros analizados son: el radio promedio y la longitud de poro, la fracción hueca de la partícula y la concentración de sitios activos, lo cual equivale a variaciones en el número de Damköhler, así como los efectos combinados de algunos de éstos. Otro parámetro estudiado es el flujo de gasóleo alimentado manteniendo la masa de catalizador constante. En la tabla 7.1 se muestran los valores de los parámetros para el caso de referencia, así como el intervalo de variación de cada uno de ellos.

Tabla 7.1
Valores de parámetros empleados en el presente estudio

Parámetros	Referencia	Intervalo
Longitud de Poro, L_p (μm)	35	20 – 70
Radio de poro, r_p (\AA)	30	20 – 70
Fracción hueca de partícula, ε_p	0.325	0.10-0.40
Concentración de sitios activos, $N_s \times 10^9$ (mol/cm^2)	5	1 – 10
Difusividad efectiva, $Deff_A$ (cm^2/s)	1×10^{-4}	1×10^{-2} - 1×10^{-6}
Coficiente de trasferencia de masa interfacial, k_g (cm/s)	0.5	1×10^{-4} – 10
Flujo de Gasóleo de alimentación, F_{CA0} (cm^3/s)	0.029*	0.20 – 1.16

*Evaluado con tiempo de reacción de 60 s

7.1 Distribución de productos

De acuerdo a las consideraciones teóricas presentadas previamente, se espera que los productos primarios de la desintegración catalítica de gasóleos no contengan gases ligeros (C_1-C_2) o hidrógeno, y que si incluyan a la gasolina, aceite cíclico y olefinas ligeras, todos éstos constituidos por moléculas más ligeras y de menor tamaño que los compuestos en la corriente de alimentación original. Dichos compuestos pueden adsorberse y reaccionar para dar productos secundarios como olefinas ligeras, gases ligeros y coque. En la figura 7.1 y 7.1a se muestra la evolución de las concentraciones másicas adimensionales a lo largo del tiempo para el caso de referencia dado en la tabla 7.1, obtenida mediante la simulación del modelo empleando un tiempo de reacción de 60 s. Los productos obtenidos a partir del gasóleo de vacío son aceite cíclico ligero, gasolina, olefinas ligeras, gases ligeros y coque depositado en el catalizador.

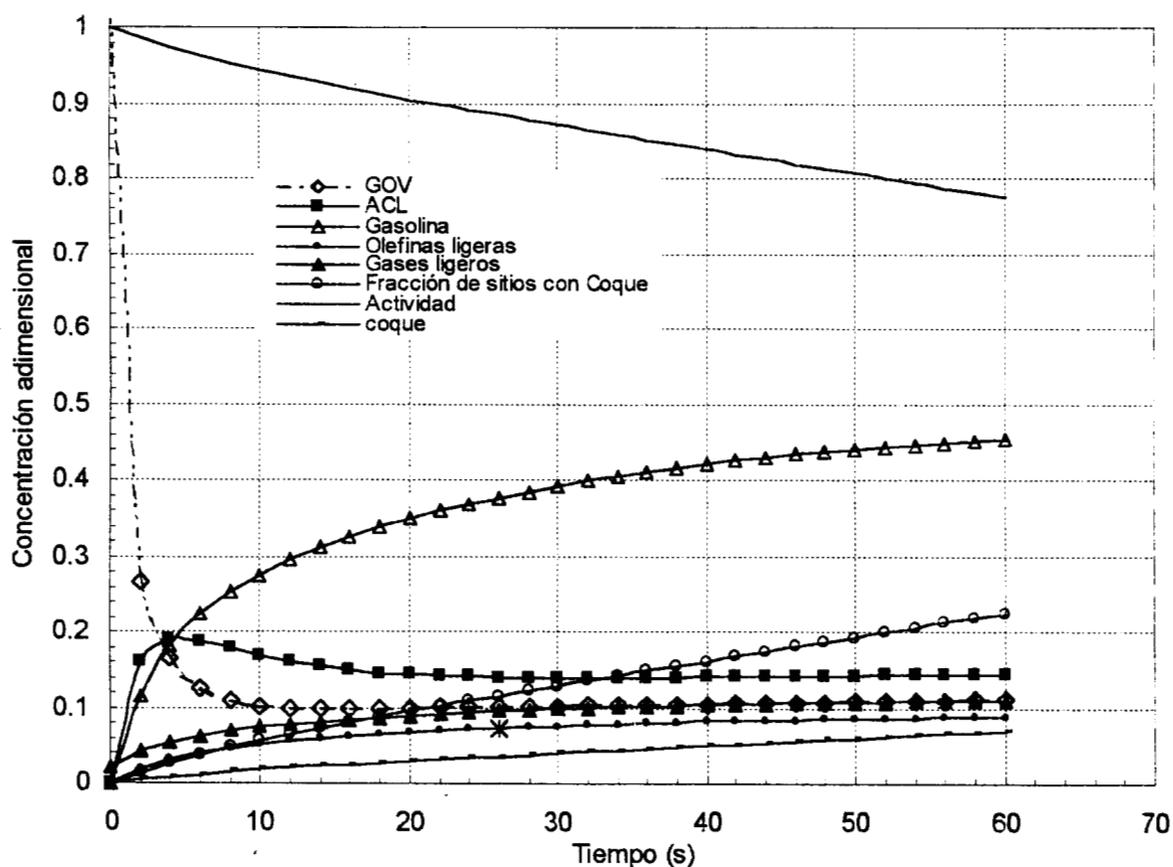


Figura 7.1 Distribución de productos, fracción de sitios activos y actividad del catalizador, obtenidos mediante la simulación del modelo con un tiempo de reacción de 60s.

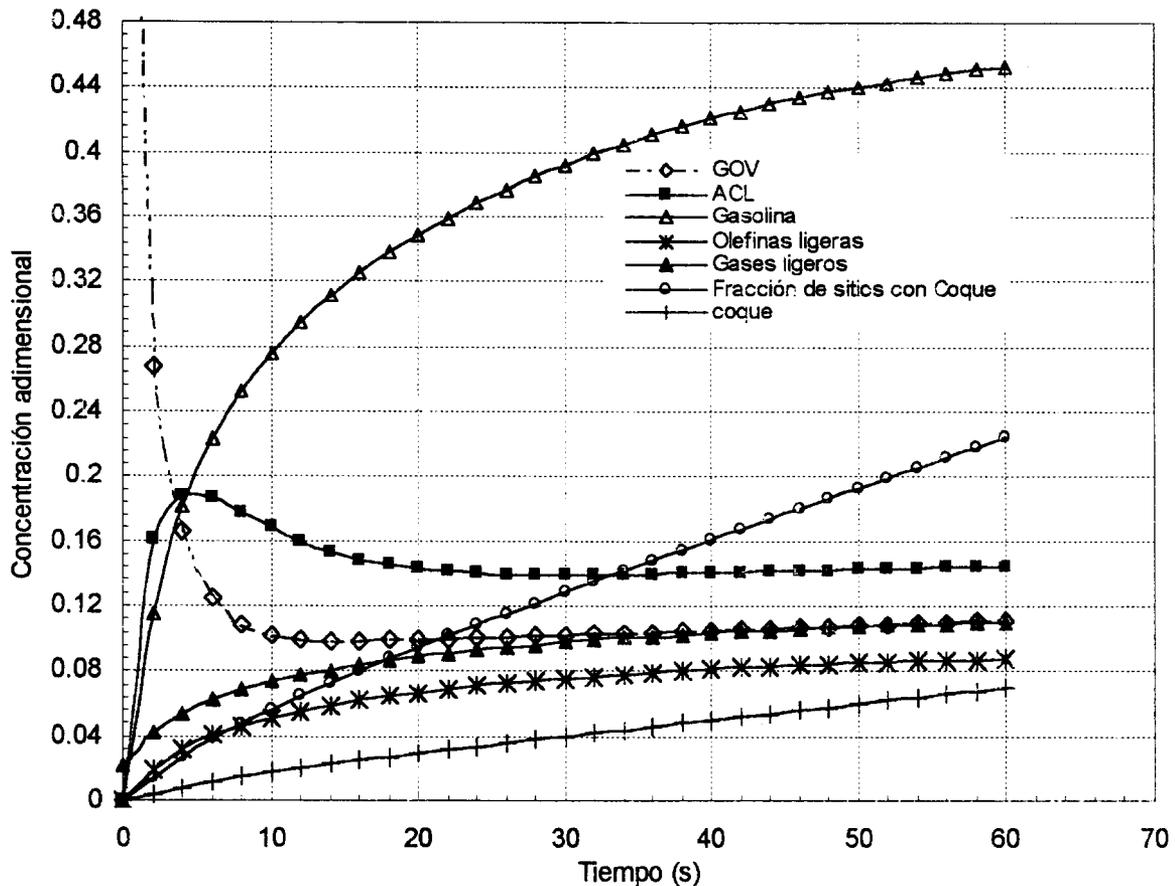


Figura 7.1a Distribución de productos y fracción de sitios activos ocupados por coque en función del tiempo de reacción.

Como se puede observar en la figura 7.1a, el aceite cíclico ligero (B) y la gasolina (G) se empiezan a formar en cantidades importantes desde los primeros segundos de reacción mientras que la cantidad de olefinas, gases ligeros y coque que se forma es menor. Esto concuerda con lo esperado teóricamente, ya que la gasolina y el aceite cíclico se consideran productos primarios de la desintegración catalítica.

Aproximadamente a los 6 segundos de reacción, el modelo predice una fracción máxima para el aceite cíclico, después de la cual, éste comienza a desintegrarse para formar gasolina, gases y coque, estos dos últimos considerados productos secundarios de reacción. Por otra parte, en la figura se observa como la actividad del catalizador esta linealmente relacionada con la fracción de sitios ocupados por coque, debido principalmente a la operación isotérmica del reactor.

Es importante señalar que durante los primeros segundos de reacción, parte importante del gasóleo se encuentra adsorbido en los sitios activos, al igual que algunos de los productos principales como son el aceite cíclico y la gasolina, y debido a esto en la figura 7.1.a se observa que la suma total de las fracciones másicas es menor de 1. Sin embargo conforme la reacción se lleva a cabo la cantidad de gasóleo y demás productos, que permanecen adsorbidas es mínima por lo que la suma de las fracciones se aproxima a 1.

7.1.1 Validación de resultados

La distribución de productos obtenida de la simulación del modelo con los parámetros de referencia, para un tiempo de reacción de 60 segundos, alcanza concentraciones similares a las obtenidas experimentalmente en reactores de microactividad de lecho fluidizado.

En la tabla 7.1.1.1 y en la figura 7.2 se muestra una comparación entre los rendimientos experimentales [38] obtenidos en estudios realizados en el Instituto Mexicano del Petróleo (ver el Apéndice A) y los obtenidos mediante el modelo propuesto, para una carga de gasóleo típica a una temperatura de 520°C.

Como se puede observar las predicciones del modelo tienen desviaciones menores al 4% en promedio. Por otro lado, en la tabla 7.2 se observa que la suma total de las fracciones másicas de los productos obtenidos mediante el modelo, son menores de 100%, lo cual se debe a que el modelo considera que una fracción de productos es adsorbida en el catalizador después de 10 segundos de reacción.

Tabla 7.2

Desviaciones entre los rendimientos experimentales y obtenidos mediante el modelo

Rendimientos, % en peso	Experimentales [37]	Modelo	Desviaciones %
CS: Fracción de sitios ocupados por coque	0.2434	0.2505	2.91
E: Gases ligeros (C ₁ -C ₃)	10.2	9.80	3.92
D: Olefinas (C ₄)	7.88	8.18	3.81
G: Gasolina	47.40	46.30	2.32
B: Aceite Cíclico Ligero	15.36	14.50	5.60
A: Aceite decantado (ACP)	11.58	11.14	3.80
C: Coque	7.56	7.78	2.91
Total	100	97.7	3.72

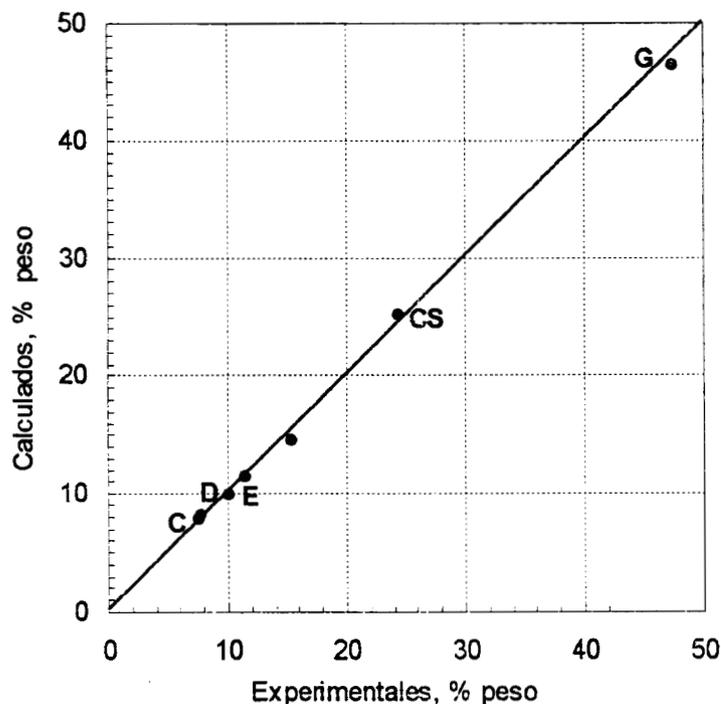


Figura 7.2 Comparación entre los rendimientos obtenidos experimentalmente y mediante el modelo propuesto (A: Gasóleo, B: Aceite cíclico ligero, G: Gasolina, D: Olefinas, E: Gases ligeros, C: Coque y CS: Coque adsorbido en el catalizador).

7.2 Parámetros cinéticos y de transporte en el comportamiento del sistema y en la desactivación

Uno de los objetivos de este trabajo, es analizar las contribuciones de algunos de los parámetros más importantes en el proceso de desintegración catalítica. Como se vio en capítulos previos, la desactivación del catalizador por depósito de coque a nivel industrial toma sólo unos segundos (1-10 s), por lo que en el presente trabajo las simulaciones se llevaron a cabo con tiempos de reacción de 10 s, lo que nos permite tener una mejor aproximación al comportamiento comercial. En algunos de los casos se emplearon tiempos de contacto mayores (60 segundos) con el propósito de validar y comparar los resultados del modelo con resultados experimentales los cuales, como puede verse en el Apéndice B, corresponden a tiempos entre 60 y 150 segundos.

7.2.1 Transporte de masa

Para que cualquier reacción heterogénea se lleve a cabo deben considerarse cuatro pasos importantes.

- 1.- Transferencia de masa de reactivos desde el fluido hacia la superficie exterior del catalizador.
- 2.- Difusión de reactivos y productos hacia dentro y fuera de la estructura porosa de la partícula catalítica.
- 3.- Adsorción y desorción de reactivos y productos sobre los sitios activos en la superficie del sólido.
- 4.- Reacción en la superficie externa e interna* (constituida por las paredes de los poros) de catalizador.

Un diagrama de estos pasos se muestra en la figura 7.3

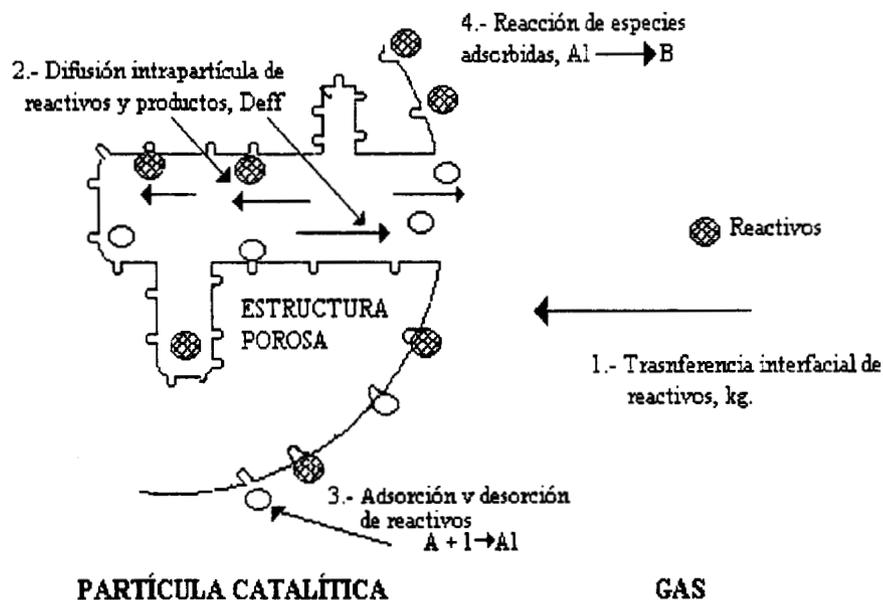


Figura 7.3 *Transferencia de masa y reacción en el proceso de desintegración catalítica*

* Es importante señalar que la superficie interna es mucho mayor que la superficie externa, por lo cual gran parte de la reacción se esperaba que ocurriera dentro de los poros

7.2.1.1 Coeficiente de transporte interfacial

Independientemente de que tan activa es una partícula catalítica, sólo puede considerarse efectiva si los reactivos, en este caso en la fase gas, pueden llegar a la superficie externa para reaccionar en ella o difundirse hacia la estructura interna. La transferencia de masa del reactivo a la superficie externa de la partícula ocurre principalmente por la diferencia de concentraciones entre el fluido y la superficie. El que dicha diferencia sea significativa o despreciable depende de las características de la velocidad en el fluido cercano a la superficie, las propiedades físicas del fluido, la difusión intrapartícula y la velocidad de la reacción química. Es decir, depende de la magnitud relativa de los *coeficientes de transferencia de masa* entre el gas y el sólido, la *difusividad efectiva* y la *constante de velocidad* de la reacción catalítica. [27]

Una de las características más importantes de los reactores de lecho fluidizado, es la *uniformidad de concentraciones* que se logra en todo el reactor, debido al mezclado, por lo cual las diferencias de concentración entre el gas y la superficie de la partícula suelen ser despreciables. Como resultado, la transferencia de masa interfacial no es muy significativa. Sin embargo el lecho fluidizado experimental puede estar alejado del comportamiento de tanque idealmente mezclado, por lo que es importante evaluar y analizar cuales son los efectos en el proceso debidos al transporte de masa interfacial.

Para evaluar la importancia del transporte de masa interfacial en el proceso de desintegración catalítica, se realizaron simulaciones con tiempos de reacción de 10 segundos, las cuales se llevaron a cabo con los parámetros dados para el caso de referencia empleando diferentes valores de coeficientes de transferencia de masa interfacial en el intervalo dado en la tabla 7.1.1.1. La figura 7.4 muestra la distribución de productos obtenida mediante la simulación del modelo para diferentes valores del coeficiente de transferencia de masa interfacial (k_g). Como se puede observar, en el intervalo de valores de k_g entre 0.01 cm/s y 10 cm/s no hay cambios significativos en los rendimientos de productos, en la fracción de coque depositada sobre el catalizador o en la actividad, por lo cual podemos suponer que no existen limitaciones por transporte de masa externa. Para

dichos valores de k_g , la reacción superficial o posiblemente la difusión son los pasos controlantes en el proceso.

225971

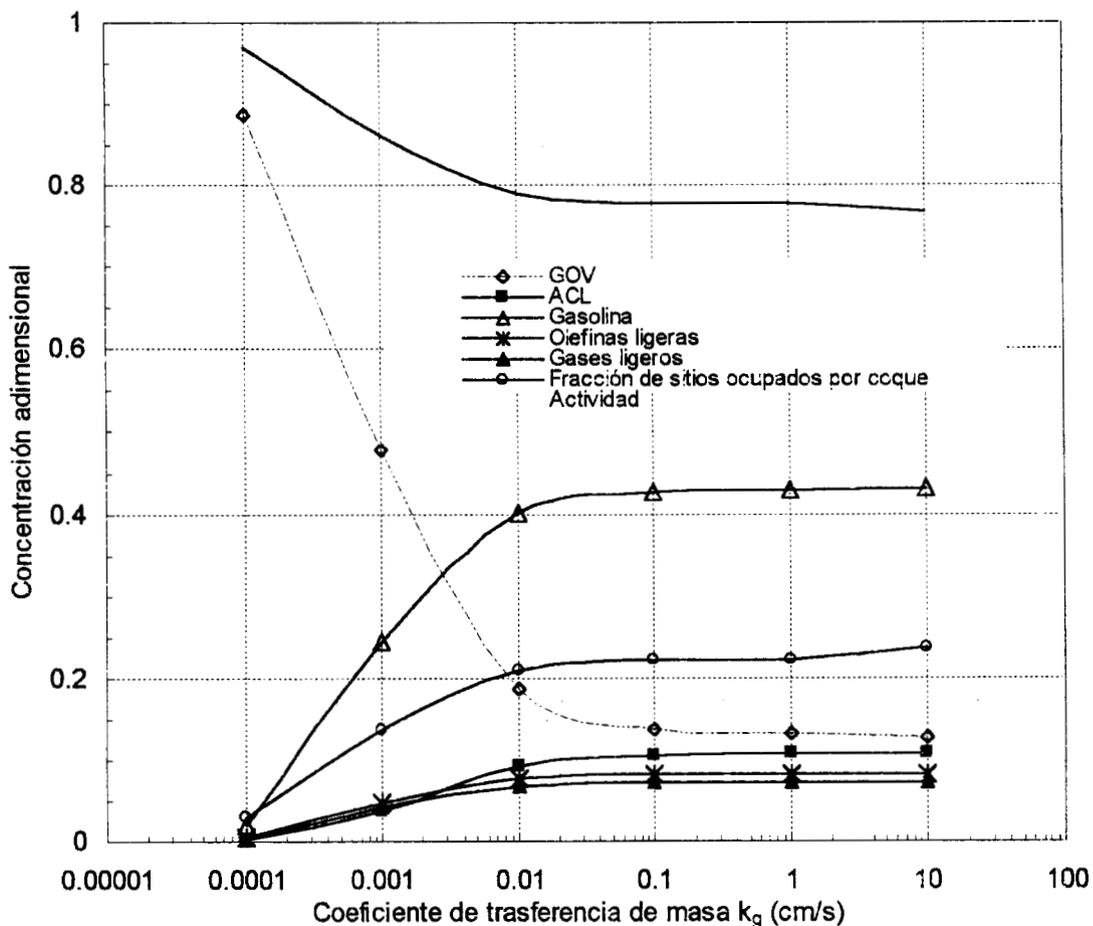


Figura 7.4 Distribución de productos, fracción de sitios ocupados por coque y actividad para valores de coeficiente de transferencia de masa k_g .

En la misma figura también se puede observar que para valores de coeficiente de transferencia de masa interfacial entre 1×10^{-4} y 0.01 cm/s, la distribución de productos varía proporcionalmente con las variaciones de k_g por lo cual en este caso, la limitación por transferencia de masa es importante y se puede considerar que éste sería el paso controlante. La disminución casi total en la producción de gasolina, olefinas ligeras, gases e incluso aceite cíclico ligero sugieren que la reacción no se está llevando a cabo debido a que los reactivos en la fase gas difícilmente llegan a la superficie del catalizador, lo cual explicaría la baja conversión de gasóleo. Ya que la reacción para este intervalo de valores de k_g es mínima, el catalizador difícilmente perderá actividad considerando que en el modelo la desactivación sólo ocurre por el depósito de coque proveniente de las reacciones

de desintegración catalítica. La figura 7.5 muestra la magnitud de la resistencia a la transferencia de masa externa, mediante la diferencia entre la concentración de gasóleo en el gas y en la superficie externa del catalizador.

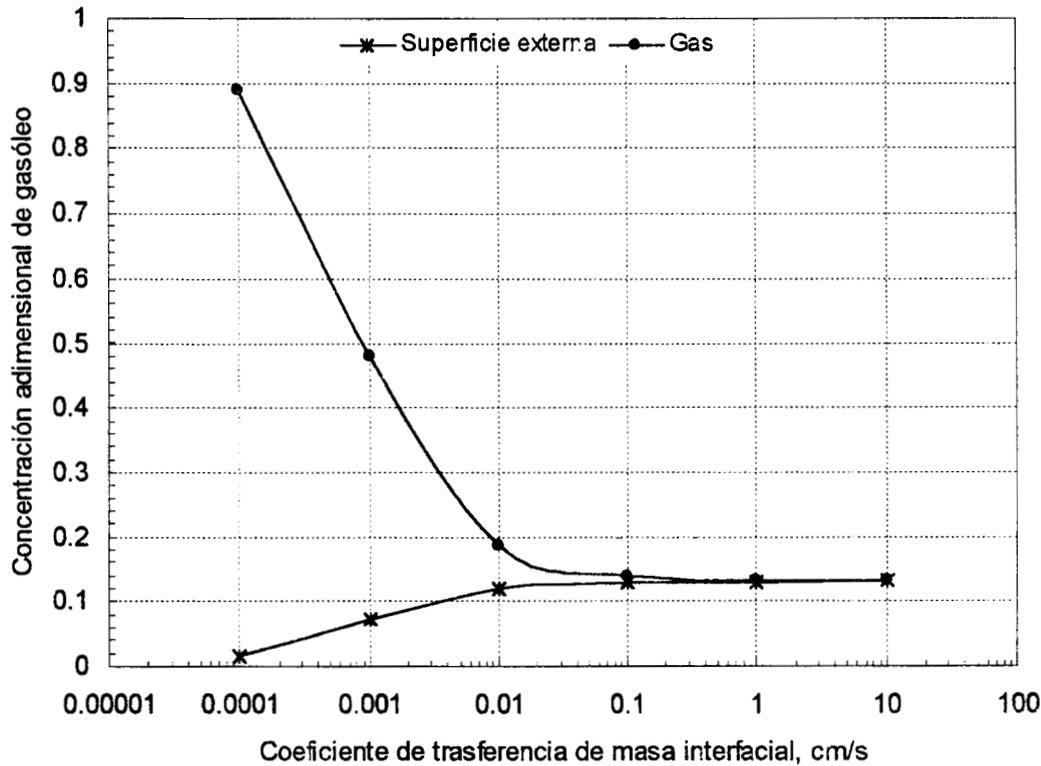


Figura 7.5 Diferencias entre las concentraciones de gasóleo en el gas y en la superficie externa del catalizador.

7.2.1.2 Coeficiente difusivo de transporte de masa intrapartícula.

Como se ha visto, prácticamente toda la superficie activa de los catalizadores de desintegración es interna, por lo cual la mayor parte de las reacciones se llevan a cabo dentro de los poros catalíticos. El consumo de reactivos por la reacción, genera gradientes internos de concentración y por lo tanto una transferencia de masa intrapartícula (difusión).

En un proceso tan complejo como lo es la desintegración catalítica, no es fácil predecir con exactitud la difusividad efectiva de cada especie participante. Sin embargo, una buena aproximación es suponer que la difusión en los poros del catalizador es predominantemente del tipo *Knudsen*, considerando que el radio de poro es pequeño (aproximadamente 30 Å).

En capítulos anteriores se propusieron valores de difusividad efectiva en función de la siguiente relación:

$$D_{\text{eff}} = (D_k)_n = 9.70 \times 10^3 r_p \left(\frac{T}{M_n} \right)^{\frac{1}{2}} = [\text{cm}^2/\text{s}] \quad (7.2.1.2.1)$$

En base a lo anterior el intervalo de coeficientes de difusión propuesto en este modelo, así como las relaciones entre ellos, se muestran en la siguiente tabla [41].

Tabla 7.3

Relación de difusividades calculados mediante la ecuación 7.2.1.2.1 y intervalo de variación de ésta.

Pseudoespecie	$D_{\text{effn}}/ D_{\text{effA}}$	Difusividad cm^2/s
A: Gasóleo de vacío (GOV)	1	$1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-6}$
B: Aceite Cíclico Ligero (ACL)	1.6	$\approx 2D_{\text{effA}}$
G: Gasolina	2.3	$\approx 3D_{\text{effA}}$
D: Olefinas ligeras (C_4)	2.84	$\approx 4D_{\text{effA}}$
E: Gases Ligeros (C_1-C_3)	4.2	$\approx 5D_{\text{effA}}$

Para analizar las contribuciones relativas de la difusión intrapartícula en la desactivación del catalizador así como en el comportamiento total del sistema, se analizaron dos casos.

A) Variación de coeficientes de difusión.

Las simulaciones se llevaron a cabo con un tiempo de reacción de 10 s, empleando los datos dados para el caso de referencia (tabla 7.1.1.1), los coeficientes de difusión intrapartícula se variaron en el intervalo dado en la tabla 7.2.1.2.1.

La distribución de productos obtenida mediante la simulación con diferentes valores de la difusividad (D_{effA}) se muestra en la figura 7.6. En esta se observa que en el intervalo de valores de la difusividades (D_{effA}) superiores a $2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, no existen limitaciones por transporte de masa intragranular, ya que el rendimiento de productos y la actividad del catalizador permanecen sin cambios considerables. Para dichos valores de la difusividad es claro que la etapa química controla la velocidad de reacción, ya que ésta no se ve afectada por la resistencia interna al transporte de masa.

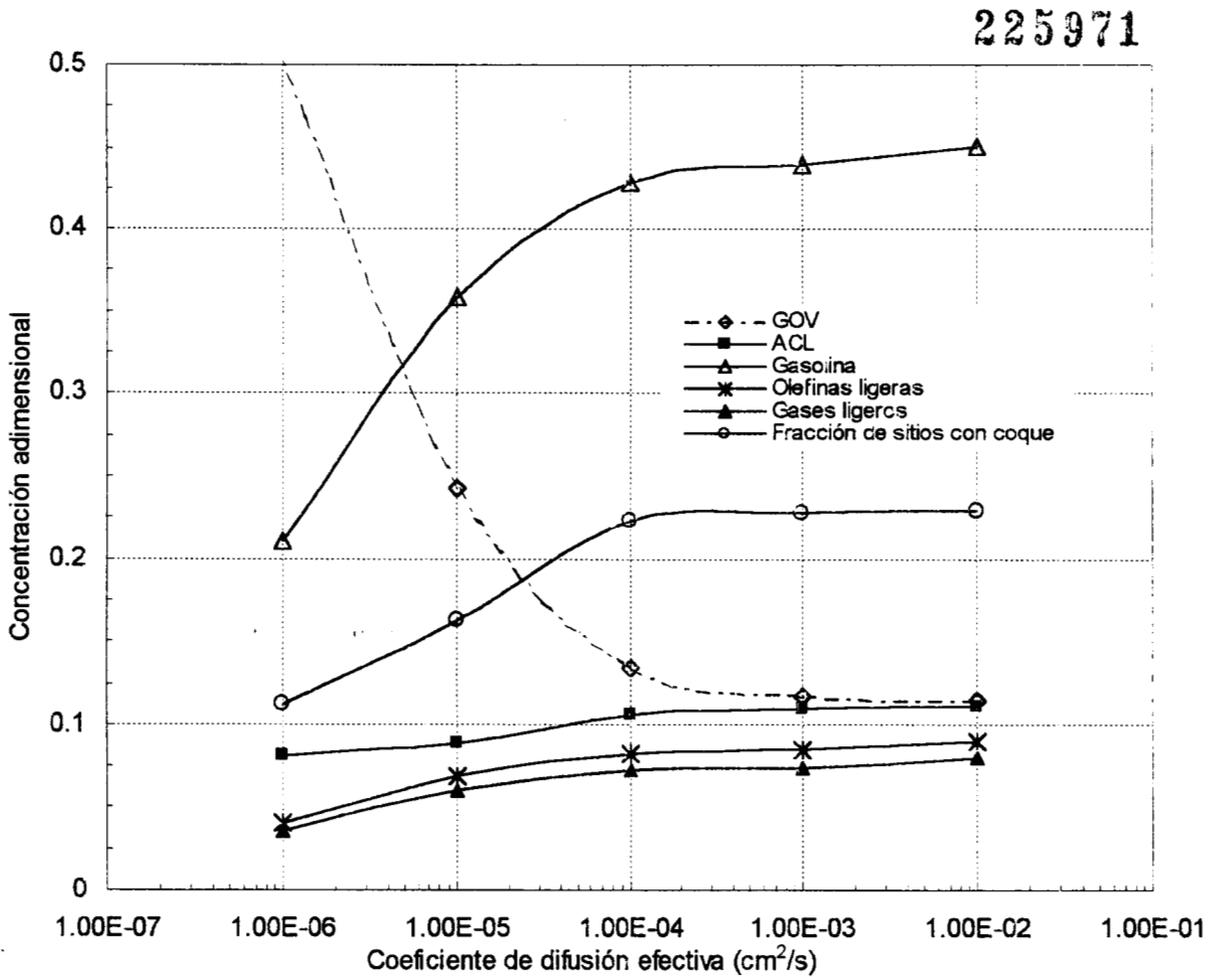


Figura 7.6 Distribución de productos, fracción de coque en función del coeficiente de difusión efectiva.

Para valores de la difusividad (D_{effA}) entre 2.5×10^{-5} y 1×10^{-6} cm^2/s se observa una disminución en el rendimiento de gasolina, olefinas y gases, así como un aumento importante en la concentración del gasóleo, lo cual nos permite suponer que en este caso la difusión intrapartícula tiene un efecto considerable en la velocidad de reacción, es decir existen limitaciones difusionales.

En estas condiciones la difusión hacia el interior de la partícula es relativamente lenta mientras que aumenta comparativamente la tasa de reacción la cual ocurre antes de que el gasóleo se haya difundido completamente en el poro catalítico. Lo anterior se observa en la figura 7.7.

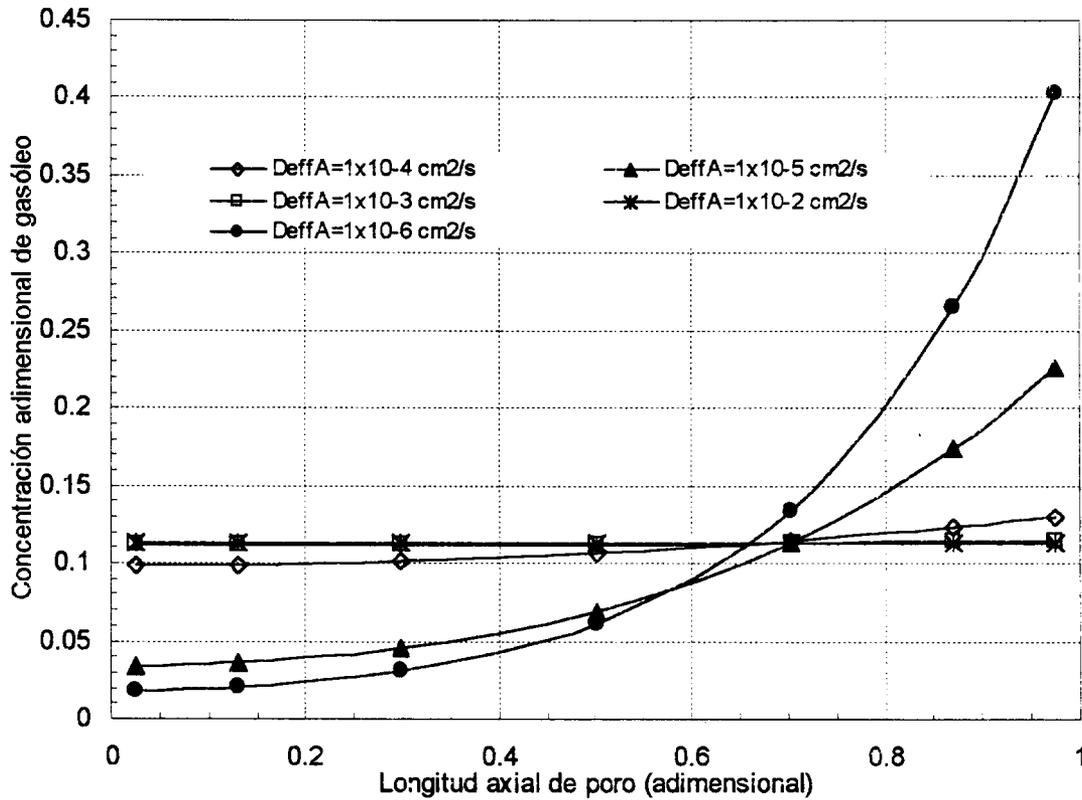


Figura 7.7 Comparación de la concentración adimensional de gasóleo para valores seleccionados de difusividad, a lo largo del poro.

Como se puede observar, para valores de difusividad del orden de $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, el gasóleo no alcanza a penetrar en toda la partícula catalítica, solo en una pequeña fracción de ésta, ya que la reacción ocurre más rápido que la difusión lo cual también se ve reflejado en la baja conversión de gasóleo, de hecho para valores de difusividad del orden de $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, el gasóleo no entra al poro del catalizador.

En la figura 7.8 se observa un comportamiento similar para la fracción de sitios ocupados por el gasóleo a lo largo del poro catalítico, en donde se puede ver que sólo la superficie cercana a la entrada del poro resulta efectiva. En este caso, no se estaría aprovechando toda el área superficial del catalizador. Por otro lado, la fracción total de sitios ocupados por el gasóleo disminuye proporcionalmente con el coeficiente difusivo (Figura 7.9), lo cual ocasiona la disminución en rendimiento de gasolina y olefinas.

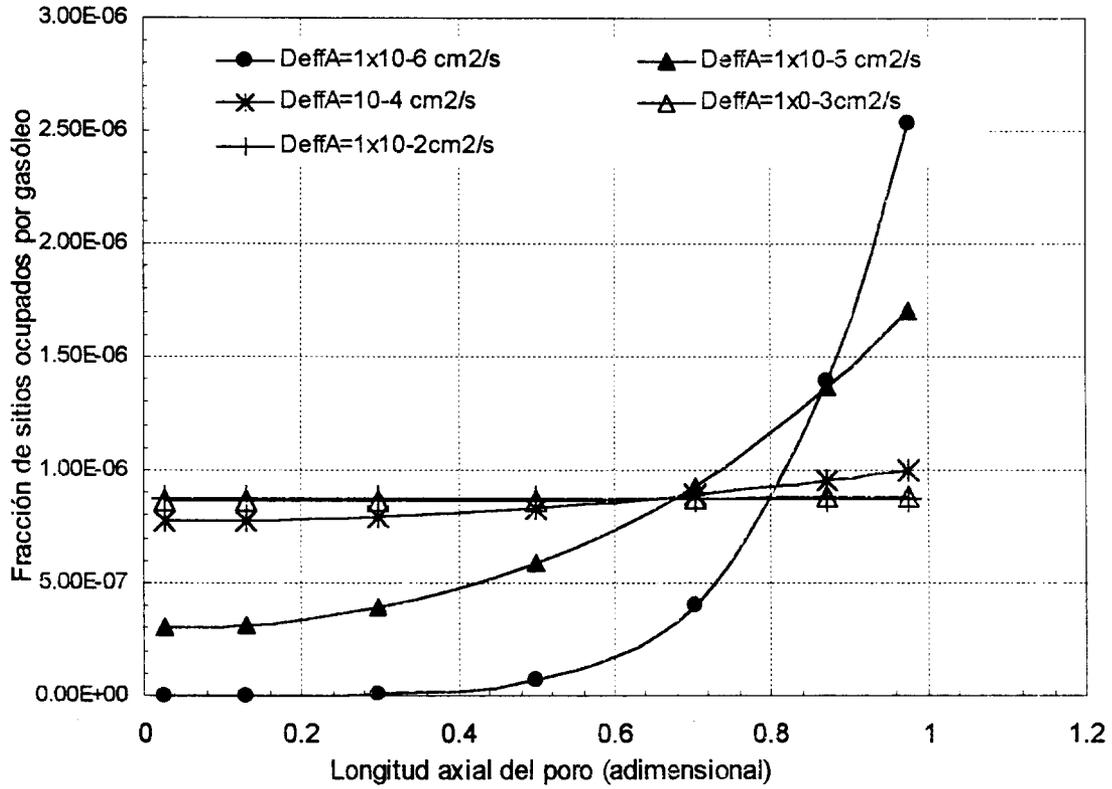


Figura 7.8 Comparación de la fracción de sitios ocupados por gasóleo para valores seleccionados de difusividad efectiva a lo largo del poro.

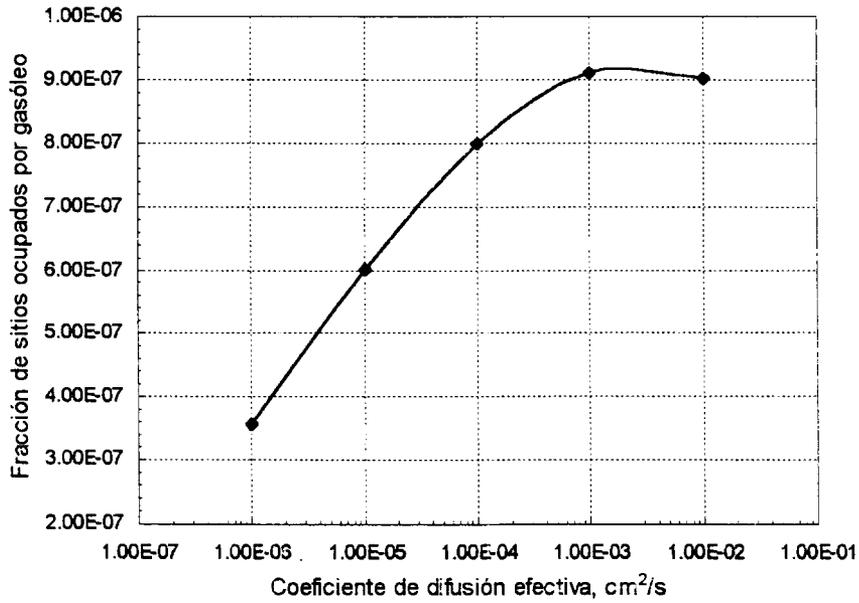


Figura 7.9 Fracción de sitios ocupados por el gasóleo para valores seleccionados de la difusividad.

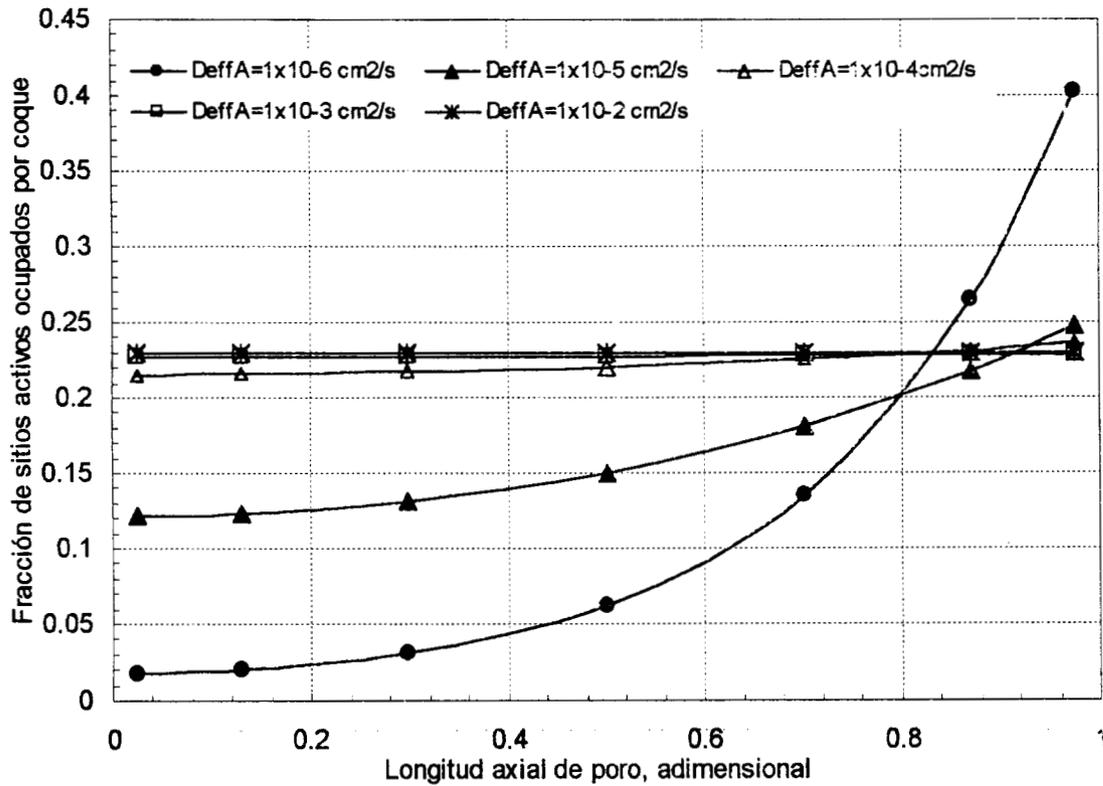


Figura 7.10 Fracción de sitios ocupados por coque a lo largo del poro catalítico para valores seleccionados de la difusividad efectiva.

Como se ha visto, para valores de difusividad del orden de 1×10^{-5} a 1×10^{-6} cm^2/s , la reacción ocurre preferentemente cerca de la entrada del poro. Por esta razón, la mayor cantidad de coque estaría depositada en esta zona, tal como se observa en la figura 7.10.

Ya que la conversión alcanzada por el gasóleo bajo condiciones de resistencia intrapartícula es menor de 0.5, es de esperarse que la fracción total de sitios ocupados por el coque sea mínima y aumente proporcionalmente con el coeficiente de difusividad efectiva. Esto se observa en la figura 7.11.

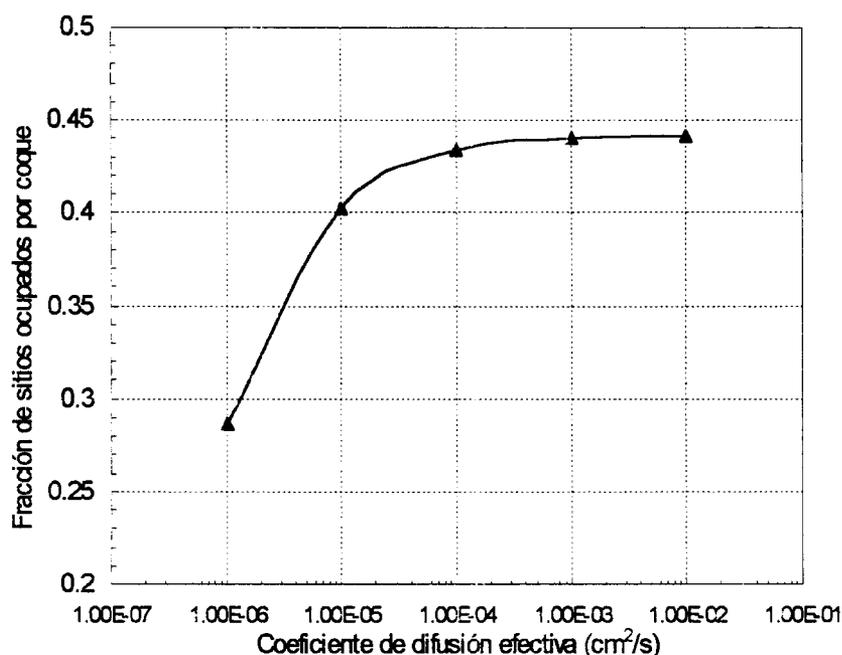


Figura 7.11 *Fracción de sitios ocupados por coque para valores seleccionados de difusividad.*

Por lo que se ha visto con los resultados anteriores, el catalizador puede no ser aprovechado totalmente cuando existen limitaciones por transferencia de masa intrapartícula. Para analizar con más detalle la importancia que tiene el tamaño de partícula sobre la reacción [13] se realizaron simulaciones sobre el efecto de la longitud de poro y el coeficiente de difusividad.

B) Efectos combinados de longitud de poro (L_p) y coeficientes de difusividad ($Deff_A$).

Estas simulaciones se llevaron a cabo para un tiempo de reacción de 10 s, empleando diferentes longitudes de poro, correspondientes a diferentes tamaños de partícula, con el fin de predecir qué fracción del área total estará disponible para que se lleve a cabo la reacción. Puesto que el tamaño de partícula es importante para valores de difusividades efectivas del orden de 1×10^{-6} a 1×10^{-5} cm²/s, sabiendo que no hay cambios significativos en el rendimiento de productos para el intervalo de difusividades entre 1×10^{-4} y 1×10^{-2} cm²/s, en estas pruebas sólo se emplearon dos valores de difusividad, uno para representar el caso en

que la transferencia de masa intragranular es importante ($1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) y otro en donde la reacción es la etapa controlante ($1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$).

En este caso, el rendimiento total de gasolina promediado en todo el poro, para diferentes tamaños de partículas con los dos valores de difusividad efectiva se muestra en la figura 7.12.

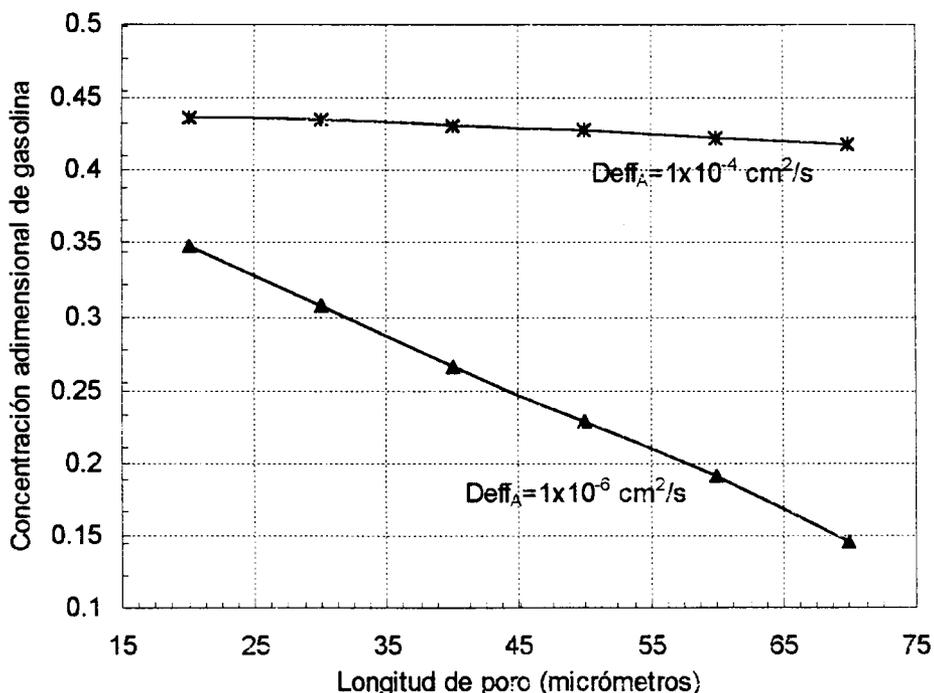


Figura 7.12 Rendimiento de gasolina para valores seleccionados de difusividad y longitud de poro.

De la figura 7.12, podemos ver que para valores del coeficiente difusivo de $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, donde las limitaciones difusionales no son importantes, el rendimiento de gasolina disminuye ligeramente al incrementar el tamaño (diámetro) de partícula de $40 \mu\text{m}$ a $140 \mu\text{m}$.

Por otro lado, para valores de la difusividad del orden de $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, donde la transferencia de masa intrapartícula controla, el rendimiento de gasolina es menor y disminuye hasta en un 50% al incrementar el tamaño de partícula de 40 a $140 \mu\text{m}$. Un comportamiento similar se observa en el rendimiento de olefinas, el cual disminuye hasta en un 45% conforme se incrementa el tamaño de partícula de 40 a $140 \mu\text{m}$. Esto se puede observar en la figura 7.13.

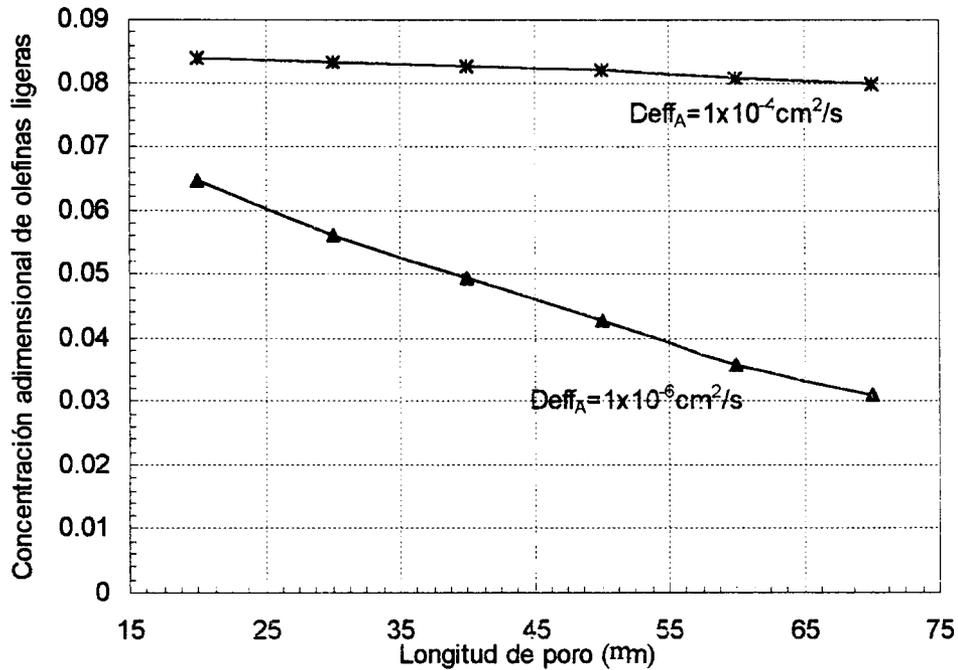


Figura 7.13 Comparación de rendimiento de olefinas para valores seleccionados de difusividad y longitud de poro.

Como se ha observado, el tamaño de partícula ejerce un fuerte efecto en la reacción, cuando las limitaciones difusionales son importantes (*ie.* para $Deff_A = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). En estos casos las partículas grandes no resultan efectivas ya que sólo una parte del área total y una fracción del poro estará siendo aprovechada. De hecho en la figura 7.14 se observa que para partículas con diámetros entre 100 y 140 μm , menos del 20% del área total dentro de los poros estará siendo útil para la reacción. Esto difiere de manera importante con el comportamiento obtenido para valores de difusividad de $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ (figura 7.15), donde si bien la fracción de sitios tiende a disminuir ligeramente conforme hay penetración en el poro. Este se alcanza a cubrir casi totalmente.

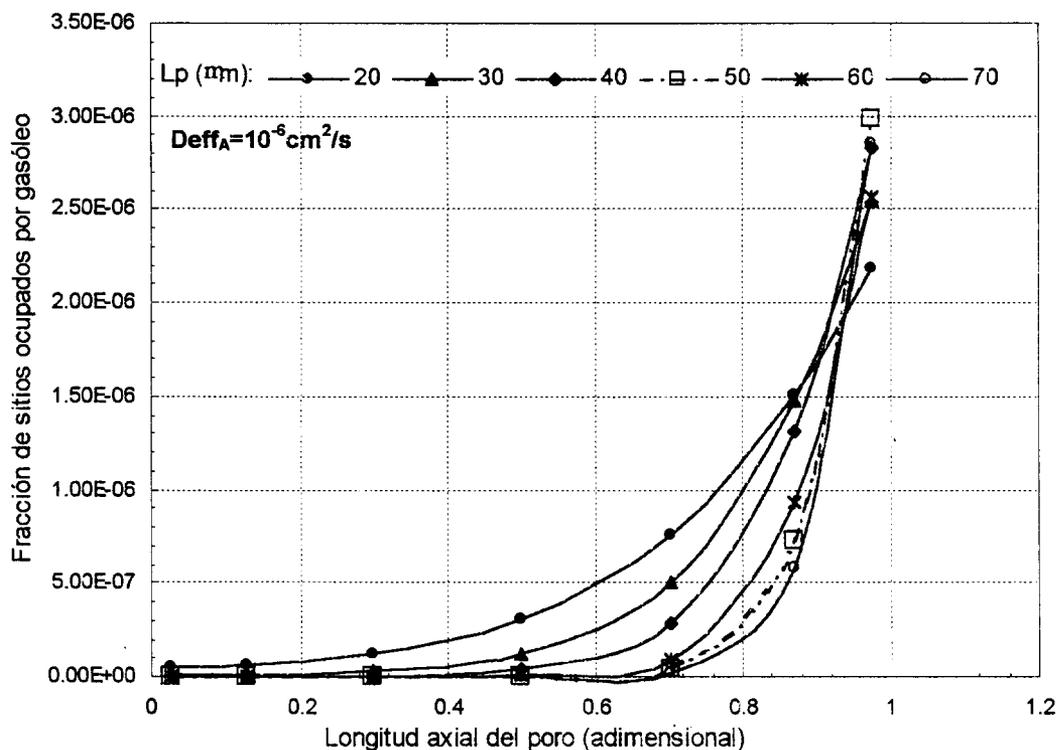


Figura 7.14 Fracción de sitios ocupados por GOV a lo largo del poro ($Deff_A = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$).

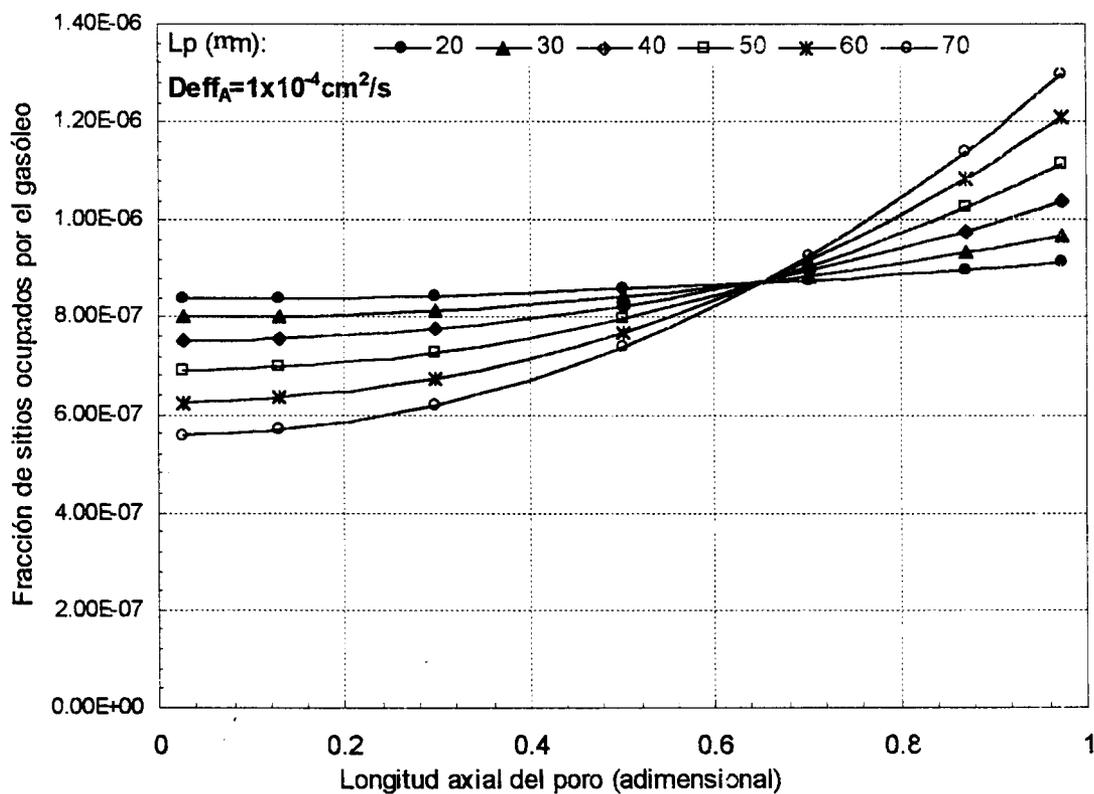


Figura 7.15 Fracción de sitios ocupados por GOV a lo largo del poro ($Deff_A = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$).

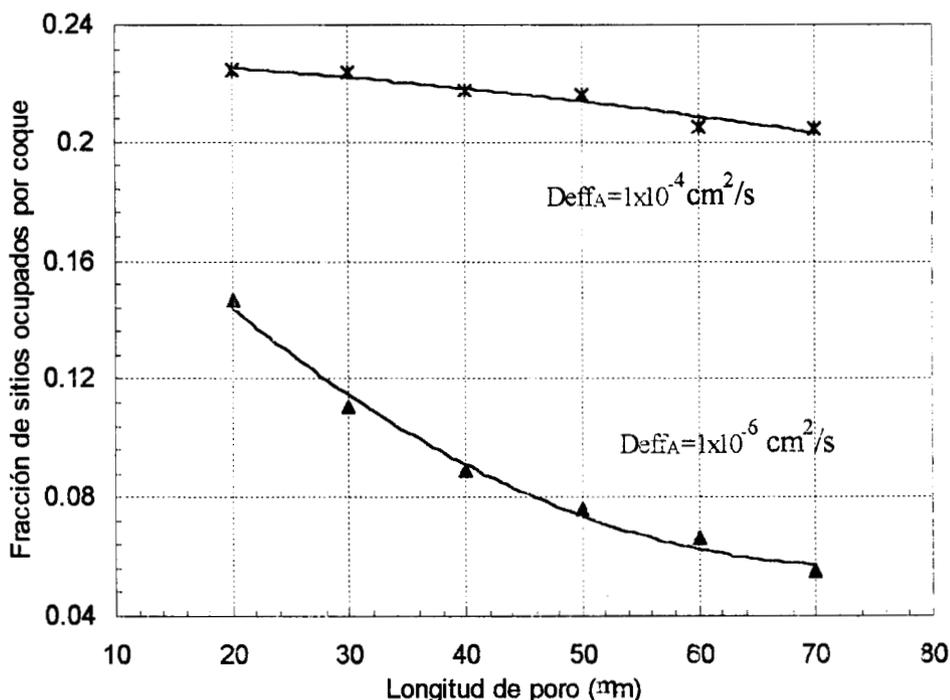


Figura 7.16 Comparación de fracción de sitios ocupados por el coque para valores seleccionados de la difusividad y la longitud del poro.

El comportamiento que se observa en la fracción de sitios ocupados por coque, para el caso en cuestión, se muestra en la figura anterior. Como se puede observar para valores de $Deff_A = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, hay una ligera disminución en la fracción de sitios ocupados por el coque conforme el tamaño de la partícula aumenta, lo cual coincide con lo observado en los rendimientos de gasolina y olefinas. Sin embargo para valores de $Deff_A = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, además de que la cantidad de coque producido es menor, la disminución de éste, conforme el tamaño de partícula aumenta, es más pronunciado. Como hemos visto previamente, bajo las condiciones de difusión controlante, la reacción ocurre sólo en una pequeña fracción del área disponible, la cual a su vez disminuye al incrementar el tamaño de poro, y ya que el coque es un producto de dicha reacción, se generan mayores cantidades de este producto afectando la selectividad de la reacción.

7.2.2 Características del catalizador.

La efectividad de la superficie interna para reacciones catalíticas, no solo depende de la cantidad de espacios vacíos (V_g), sino también del tamaño del radio de poro (r_p). Sin

embargo, el conocer la distribución de espacios vacíos en un catalizador en base a la longitud y radio de poros es un problema difícil, ya que los espacios vacíos en la mayoría de los catalizadores, incluyendo a los de desintegración catalítica, no son uniformes en cuanto a tamaño, forma y longitud, y por lo general, están interconectados. No obstante, en la mayoría de los modelos incluyendo el propuesto en este trabajo, los espacios vacíos se representan como poros cilíndricos, y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable. Por lo anterior el tamaño de un espacio vacío se define como un poro cilíndrico de longitud L_p y radio poro r_p [16,17].

7.2.2.1 Radio promedio de poro.

Para evaluar el efecto del radio de poro en el proceso de desintegración catalítica, se realizaron simulaciones con un tiempo de reacción de 10 segundos, en donde se varió el radio de poro en el intervalo dado en la tabla 7.1, manteniendo constantes los demás parámetros involucrados como son fracción hueca y difusividad efectiva sin limitaciones difusionales. Los resultados se muestran en la figura 7.17.

En este caso, el modelo predice que para radios pequeños del orden de 10 a 20 Å el aprovechamiento de sitios es mejor. Esto se observa en la alta conversión alcanzada por el gasóleo de vacío y el aceite cíclico ligero, y a su vez, la mayor conversión se refleja en una producción máxima de gasolina, olefinas y gases. Por otro lado, conforme el radio de poro se incrementa, una mayor cantidad de coque se deposita en el catalizador, por lo que la actividad de éste disminuye. Dicha desactivación provoca una disminución en la conversión alcanzada por el gasóleo y el aceite cíclico ligero y por lo tanto, la producción de gasolina y demás productos disminuye.

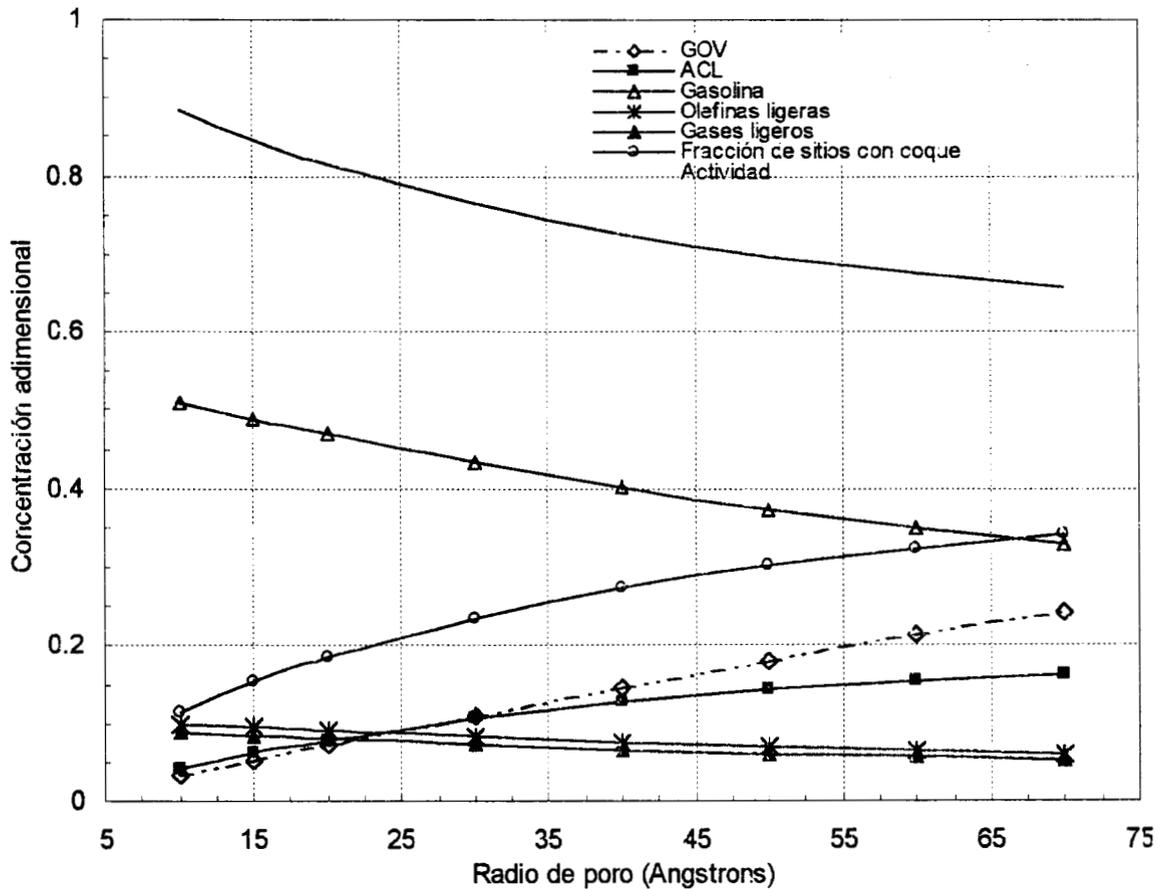


Figura 7.17 *Distribución de productos, fracción de sitios ocupados por coque y actividad en función del radio de poro*

7.2.2.2 Longitud de poro promedio –Tamaño de partícula

El tamaño de partícula es uno de los parámetros físicos de mayor importancia en la selección de catalizadores de desintegración catalítica ya que éste proporciona la efectividad de la extensión del área superficial, la cual tiene un fuerte efecto sobre la actividad del catalizador. Los valores típicos de diámetros de partícula empleados, tanto a nivel industrial como laboratorio se encuentran en el intervalo de 40 a 250 μm .

Si bien se ha analizado la importancia del tamaño de partícula cuando los efectos difusionales son importantes, en esta parte se presenta de manera general el comportamiento del sistema cuando la reacción es la etapa controlante. En este las

simulaciones se llevaron a cabo en 10 segundos de reacción, empleando un valor de $Deff_A=1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, en los cuales se ha probado que la transferencia intrapartícula no es importante. La figura 7.18 muestra la distribución de productos obtenida con diferentes tamaños de partícula.

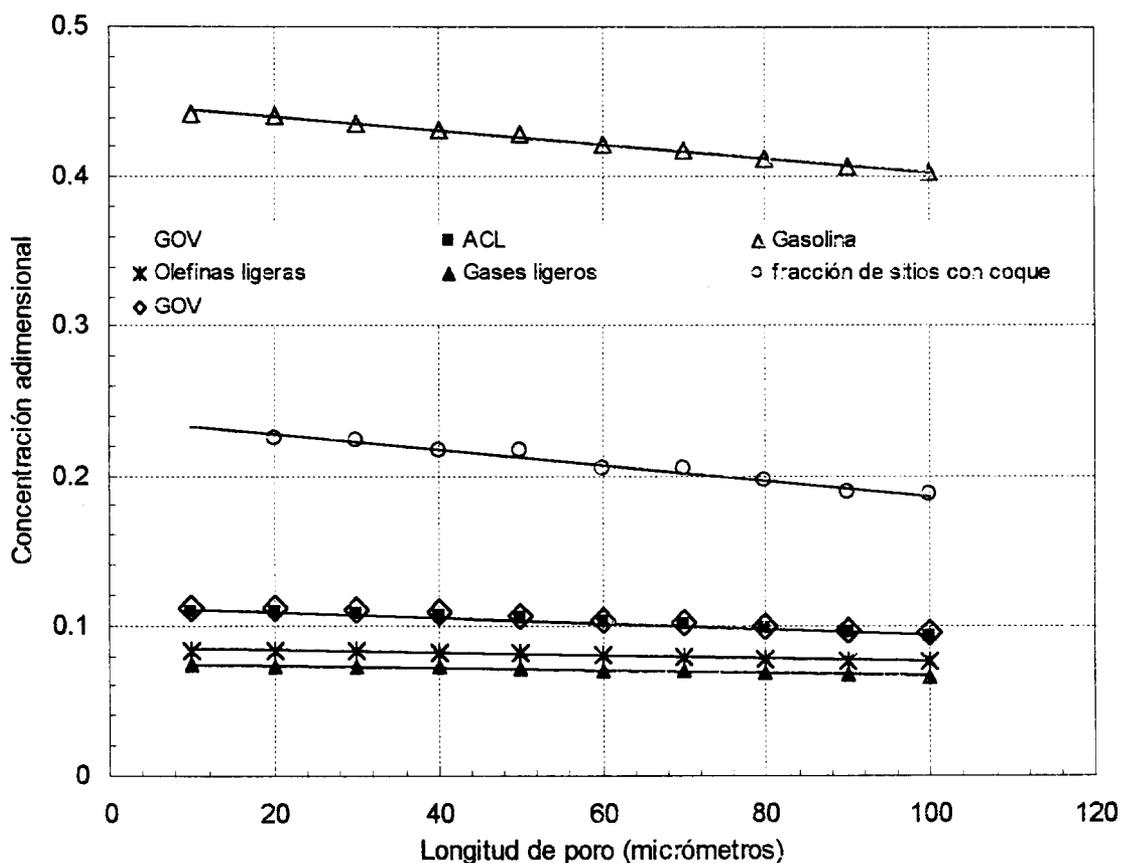


Figura 7.18 Distribución de productos promedio en el poro en función de la longitud de poro.

Como se puede observar en la figura anterior, si la difusividad se mantiene constante con un valor de $Deff_A=1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, un aumento en el tamaño de la longitud del poro disminuye sólo ligeramente la producción de gasolina (aproximadamente el 6%) y en menor proporción las de olefinas y gases ligeros. De manera similar, la cantidad de coque depositada en el catalizador disminuye ligeramente conforme el tamaño de partícula aumenta. En este caso, podemos considerar que la resistencia a la transferencia de masa intrapartícula puede llegar a ser importante, cuando se emplean partículas grandes, lo cual es algo que ha sido ampliamente probado [46]

7.- Resultados y discusión

Para evaluar el efecto del transporte de masa intrapartícula, se compararon los resultados obtenidos mediante el modelo con datos experimentales [38]. Sin embargo, dichos datos se reportan con tiempos de reacción de 60s, por lo que en este caso se realizó una nueva simulación para un tiempo de reacción equivalente empleando los parámetros dados en el caso de referencia (Tabla 7.1). La distribución de productos para esta simulación se observa en la figura 7.19

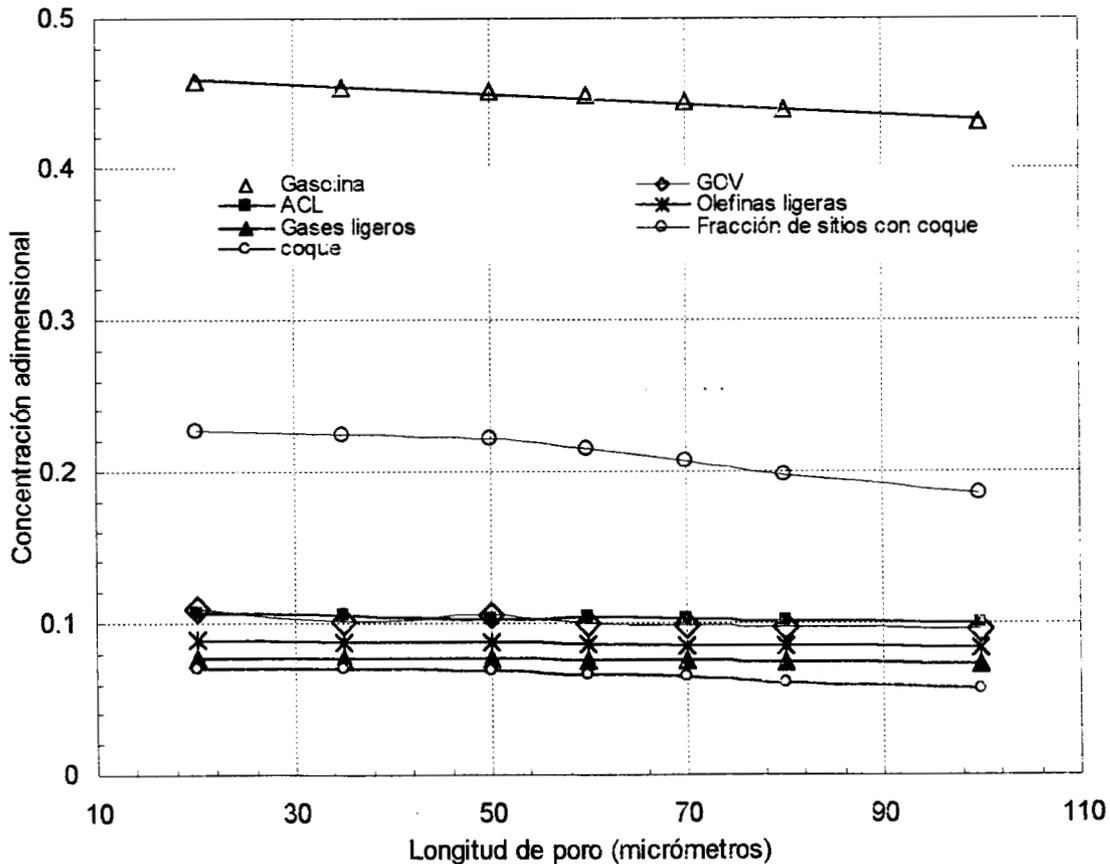
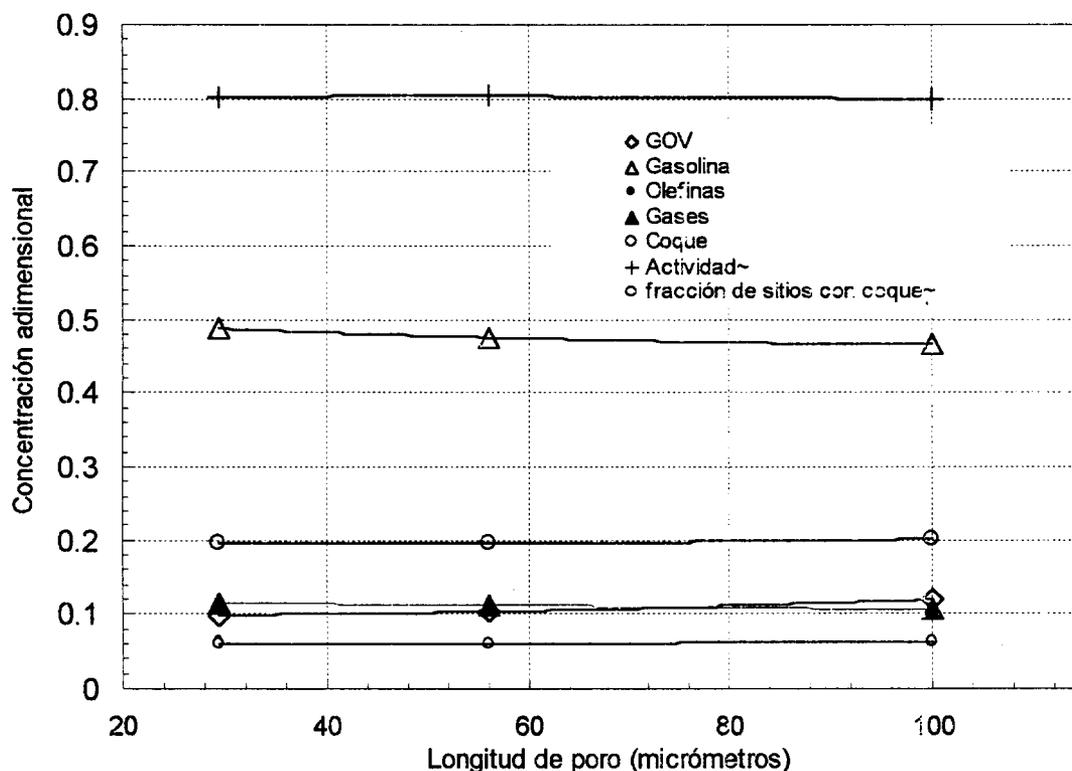


Figura 7.19 Distribución de productos promedio en el poro en función de la longitud de poro para un tiempo de reacción de 60 s, obtenidos mediante la simulación del modelo.

Antes de continuar, es importante notar que el comportamiento obtenido con tiempos de reacción de 10 segundos y un flujo de gasóleo alimentado de 0.17 g/s (figura 7.18), es equivalente al que se obtiene en 60 segundos con un flujo de 0.028 g/s (figura 7.19).

La distribución experimental de productos (Apéndice A) se muestra en la figura 7.20, como se puede observar la tendencia que se presenta al aumentar el tamaño de partícula, es similar a la obtenida mediante el modelo, lo cual nos hace suponer que el valor de la

difusividad empleado en este caso ($D_{effA}=1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) es un buen estimador del valor del coeficiente de difusión efectiva.



Gráfica 7.20 Distribución de productos obtenidos experimentalmente en función del tamaño de partícula con tiempos de reacción de 60 segundos.

7.2.2.3 Concentración de sitios activos

Uno de los parámetros más importantes en estos catalizadores es la cantidad de zeolita, la cual como se ha visto anteriormente es la que proporciona la selectividad y la mayor cantidad de sitios activos, y por lo tanto la actividad del catalizador. En este trabajo la manera de representar indirectamente esta relación es mediante la variación de la concentración de sitios activos la cual está relacionada con la cantidad de zeolita en el catalizador. Las simulaciones se llevaron a cabo manteniendo constantes los demás parámetros, empleando tiempos de reacción de 10 s. En este caso, se considera que no existen limitaciones por transferencia de masa por lo que se empleó un valor del coeficiente difusivo de $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$.

La figura 7.21 muestra la distribución de productos, fracción de sitios ocupados por coque y la actividad en función de la concentración de sitios activos.

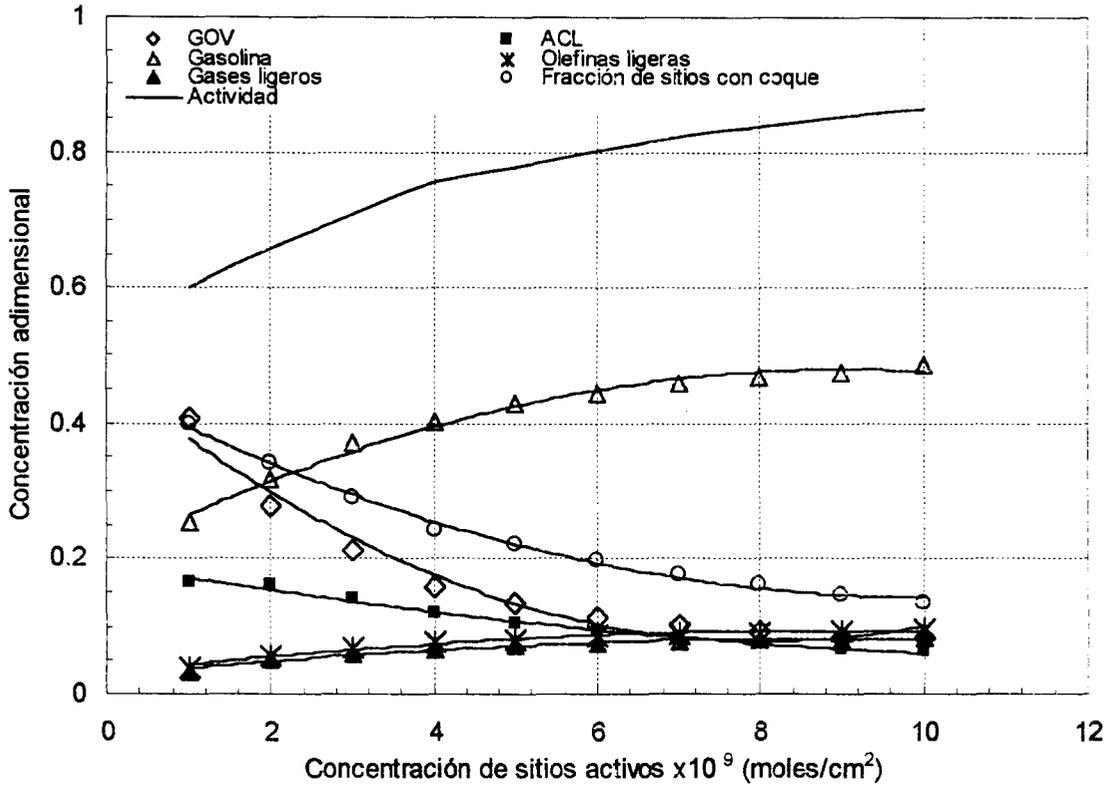


Figura 7.21 Distribución de productos promedio en el poro en función de la concentración de sitios activos.

En los resultados obtenidos se observa que para valores bajos de la concentración de sitios activos, la fracción de sitios ocupados por coque es mayor, lo cual se refleja en la baja conversión de gasóleo y aceite cíclico y por lo tanto la producción de gasolina y olefinas también disminuye. Por lo anterior, es claro que al aumentar la cantidad de sitios activos, la actividad del catalizador se incrementa, la cantidad total de coque depositada también aumenta, así como el número de Damköhler [$Da=f(Ns)$].

Un aumento en la cantidad de sitios activos incrementa la velocidad de reacción lo cual implica un aumento en el rendimiento de gasolina, olefinas y gases ligeros, y ya que todos estos son productos del gasóleo de vacío y del aceite cíclico ligero, la conversión alcanzada para éstos es más alta. Por otro lado, la cantidad de coque depositada sobre el catalizador

disminuye al incrementarse los sitios activos mientras que la actividad aumenta, ya que en este modelo ésta es una función directa de la cantidad de sitios libres.

Al igual que lo que se esperaría teóricamente, se puede ver en la figura 7.21 que existe un intervalo de valores de concentración de sitios activos (8×10^{-9} a 11×10^{-9} mol/cm²) para el cual el rendimiento de gasolina permanece casi constante, mientras que la producción de olefinas y gases ligeros disminuye ligeramente. Esto ocurre debido a que a niveles de conversión superiores al 90% el modelo es inestable, ya que la gasolina se sobredesintegra, formándose una gran cantidad de gases ligeros y al mismo tiempo que las olefinas ligeras disminuyen, esto favorece un fuerte aumento en el rendimiento de coque.

7.2.2.4 Fracción de espacios vacíos

La actividad de un catalizador depende en mayor parte de la extensión de su área superficial. Para que éstos resulten efectivos, la mayoría de los catalizadores sólidos deben tener áreas superficiales del orden de 5 a 1000 m²/g. En el caso de catalizadores de desintegración, se tienen áreas superficiales alrededor de 120 a 280 m²/g. Por consiguiente, estos catalizadores son relativamente porosos. Esta porosidad generalmente se conoce como la fracción de espacios vacíos y como se puede observar en la ecuación 6.4 depende de la densidad de partícula y del volumen de poros (espacios vacíos). La porosidad del catalizador es un factor importante que define el grado de aprovechamiento de los sitios activos.

Teóricamente se espera que al aumentar la porosidad, se incremente la actividad del catalizador ya que hay un mejor aprovechamiento de sitios, debido a la mayor área superficial disponible para la reacción, y a una mayor facilidad de acceso de reactivos. Sin embargo una elevada porosidad puede llevar a una pérdida de área, sitios activos por unidad de volumen y fragilidad del catalizador, pérdida de densidad etc.

Este comportamiento se observa en la figura.7.22, la cual fue obtenida variando la fracción de espacios vacíos considerando que no existen limitaciones difusionales. En ella

se observa que los rendimientos alcanzados por gasolina, olefinas y gases aumentan proporcionalmente con la fracción hueca de la partícula, mientras que la conversión alcanzada por el gasóleo y el aceite cíclico aumenta. Adicionalmente, la fracción de sitios ocupados por coque es menor en catalizadores con mayor porosidad sin embargo la cantidad de coque que se deposita por área puede ser mayor.

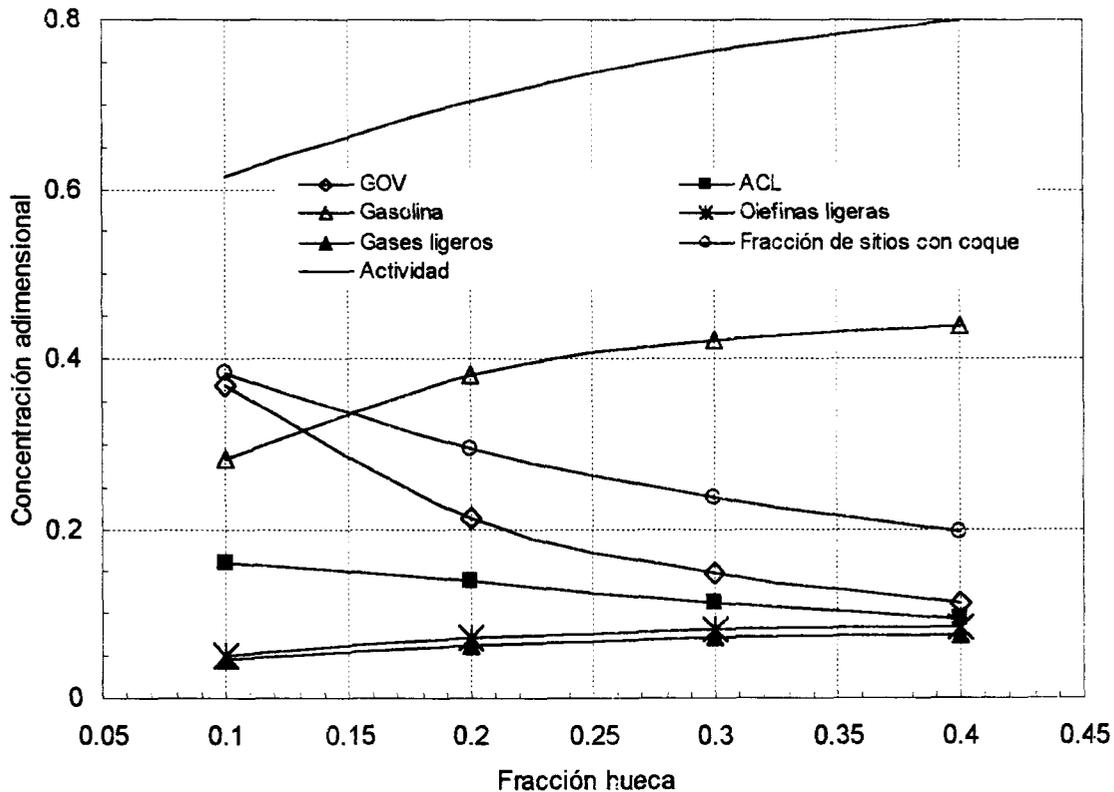


Figura 7.22 *Distribución de productos promedio en el poro en función de la fracción de espacios vacíos.*

7.2.3 Flujo de carga de Gasóleo de vacío.

Uno de los parámetros de operación de gran importancia en el proceso de desintegración catalítica, es la relación catalizador/gasóleo (C/O), y en diversos estudios se ha tratado de encontrar la relación óptima que permita alcanzar una producción máxima de gasolina con un mayor número de octanos.

En el modelo propuesto dicha relación se manipula variando el flujo de alimentación de gasóleo, manteniendo fija la masa de catalizador empleada. Las pruebas son realizadas considerando que no existen limitaciones difusionales ($D_{eff}=1 \times 10^{-4}$ cm/s), en un periodo de 10 s por lo cual los flujos que se manejan son relativamente altos comparados con aquéllos que se emplean en reactores de laboratorio. La figura 7.23 muestra los efectos de la variación de flujo de alimentación de gasóleo en la distribución de productos, fracción de sitios activos ocupados por coque y actividad.

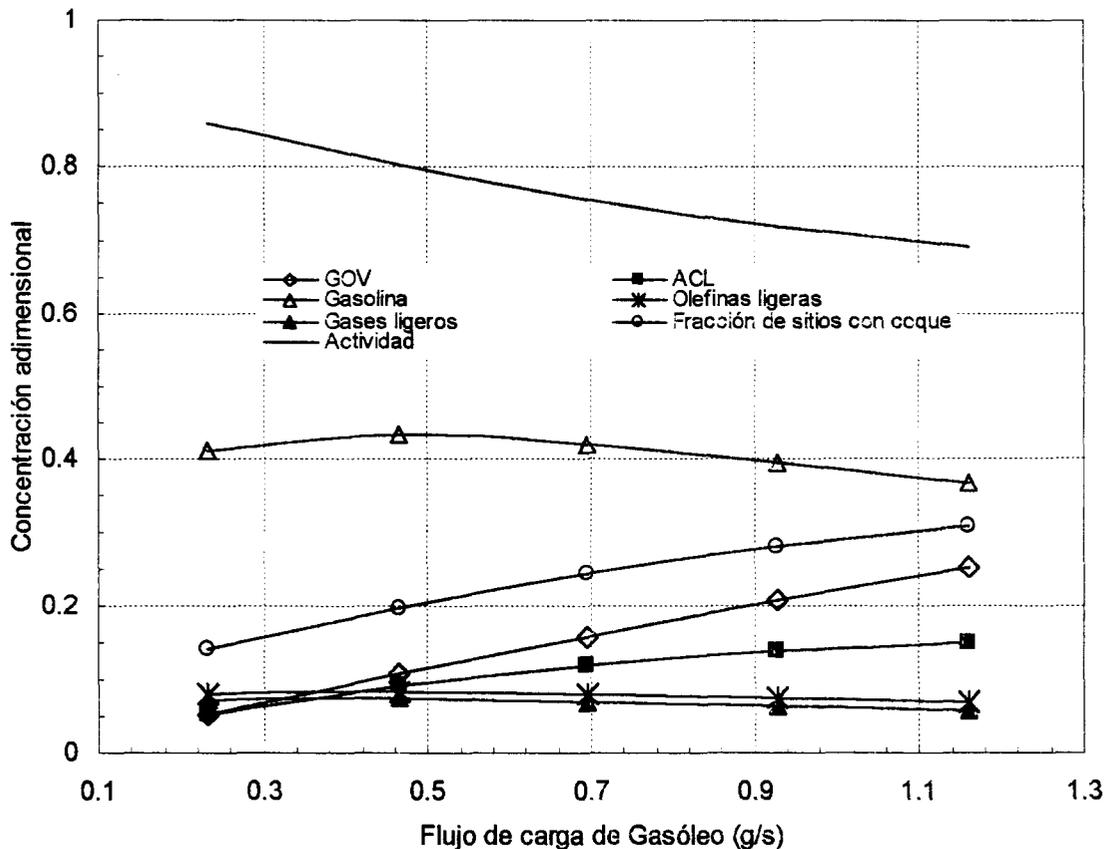


Figura 7.23 Distribución de productos y fracción de sitios activos promedio en el poro en función del flujo de gasóleo alimentado.

Como se puede observar para valores de flujo cercanos al límite inferior, las conversiones de gasóleo y aceite cíclico ligero son mayores, mientras que se alcanza un máximo en el rendimiento de gasolina a un flujo de gasóleo aproximadamente de 0.4g/s. Por otra parte la fracción de sitios ocupados por el coque es mínima como resultado de una baja cantidad de gasóleo a convertir. Sin embargo, al aumentar la cantidad de gasóleo presente en el sistema, se observa una ligera disminución en la producción de gasolina, olefinas y gases,

mientras que la cantidad de coque depositado sobre el catalizador se incrementa de manera importante. Esto es el resultado de una mayor cantidad de Gasóleo a convertir, dentro del reactor, el cual al reaccionar además de producir gasolina -principal producto de interés- produce una alta cantidad de coque que se adsorbe en los sitios activos desactivando al catalizador. Por lo tanto ya que el catalizador ha perdido actividad, una mayor cantidad de gasóleo no es convertida, esto se refleja en la baja conversión que alcanzada.

7.3 Reacción superficial y reacción en los poros

La introducción de catalizadores zeolíticos, tuvo un gran impacto en el diseño y operación del proceso FCC. Estos catalizadores son mucho más activos y selectivos que los antiguos catalizadores amorfos. Debido a esta mayor actividad, fue necesario reducir el tiempo de reacción, ya que los tiempos largos causaban un excesivo craqueo a bajos niveles de conversión. Actualmente, a nivel industrial se manejan tiempos de contacto entre 1 y 3 segundos, lo cual nos da una idea de las altas velocidades con que se llevan a cabo las reacciones. Sin embargo en las pruebas de laboratorio se emplean tiempos de contacto del orden de 60 a 100 seg los cuales son muy altos comparados con los empleados a nivel industrial.

Como se ha visto en las simulaciones anteriores en este trabajo el tiempo de contacto se redujo a 10 segundos con la finalidad de tener una mejor representación de la operación comercial, para lo cual se aumentaron los flujos de carga de gasóleo para mantener un espacio velocidad similar a al empleado en reactores de microactividad.

7.3.1 Distribución de productos dentro y fuera de los poros.

Los tiempos cortos de contacto permiten suponer que una buena parte de la reacción se lleva a cabo en la superficie externa del catalizador, principalmente las reacciones de las moléculas de mayor tamaño (gasóleo de vacío y aceite cíclico ligero) ya que éstas presentan una mayor resistencia al transporte de masa difusivo intrapartícula. Para analizar la contribución de la reacción superficial, en esta parte se realiza una comparación entre ésta y

aquella que se da en la superficie interna de la partícula con la consideración de que toda la partícula es homogéneamente activa.

En ausencia de limitaciones difusionales, los resultados encontrados después de 10 segundos de reacción se muestran en las figuras 7.24 a la 7.27.

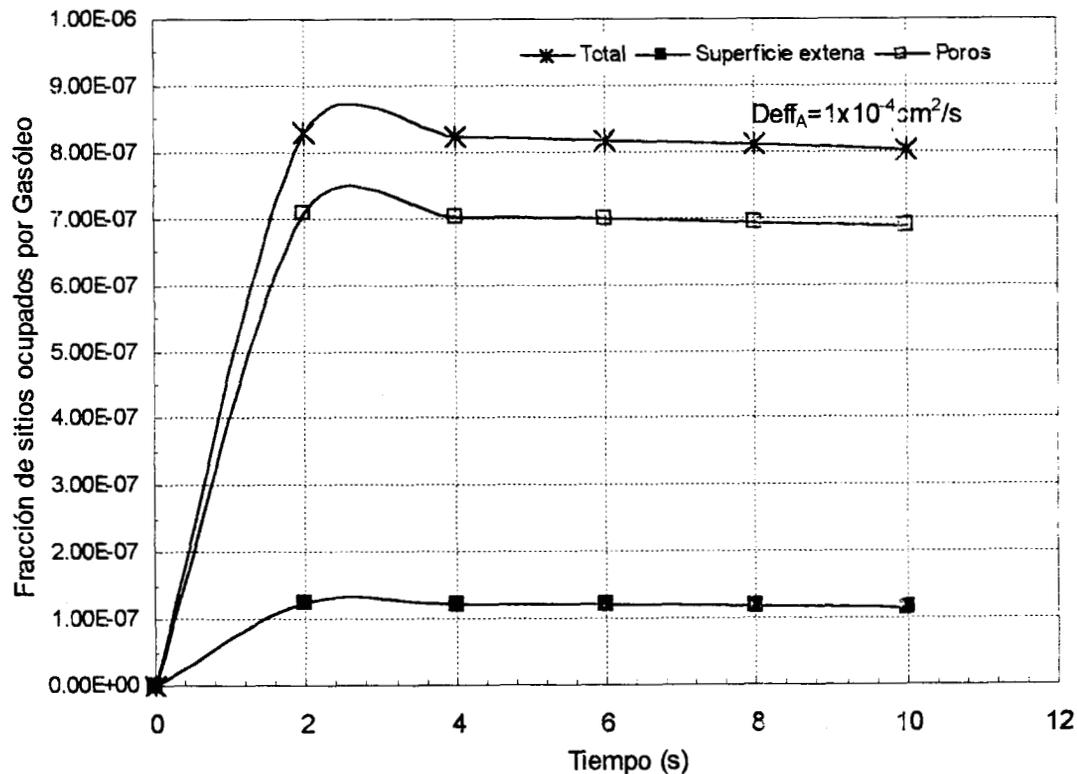


Figura 7.24 Comparación de la fracción de sitios ocupados por el gasóleo en la superficie externa e interna del poro.

En la grafica 7.24 se observa que en ausencia de limitaciones difusionales, durante los primeros dos segundos de reacción, la tasa de adsorción es más rápida que la tasa de reacción de desintegración catalítica. Aproximadamente a los 2.5 segundos de reacción, la fracción de sitios ocupados por gasóleo alcanza un máximo y entonces la tasa de reacción comienza a incrementarse, lo cual se observa en la ligera disminución de la fracción de sitios ocupados por gasóleo. Sin embargo a los 4 segundos de reacción la tasa de reacción y adsorción alcanzan un estado estable el cual se mantiene a lo largo de la reacción. Por otra la figura muestra la cantidad de sitios adsorbidos por gasóleo en la superficie externa e interna (poros) de la partícula. Como se puede observar, el modelo predice que

7.- Resultados y discusión

aproximadamente 85% del total de sitios ocupados por gasóleo, se encuentran dentro de los poros de este, mientras que solamente un 15 % se encuentra en la superficie. Este resultado es de esperarse ya que anteriormente vimos que el gasóleo se adsorbe homogéneamente en todo el poro catalítico, cuando la reacción controla.

Un comportamiento similar se observa en la fracción de sitios adsorbidos por Aceite cíclico ligero (figura 7.25). En este caso la fracción total de sitios, equivale a la tercera parte de los sitios ocupados por gasóleo, esto se debe a que el aceite cíclico se forma a partir del gasóleo y además es una función de las constantes de adsorción y desorción así como de su cinética.

De manera similar a lo que ocurre con el gasóleo la mayor cantidad de aceite cíclico se adsorbe dentro de los poros del catalizador aproximadamente el 85%, y también para este se observa que a los 4 s de reacción se alcanza un equilibrio entre la velocidad de reacción y la velocidad de adsorción.

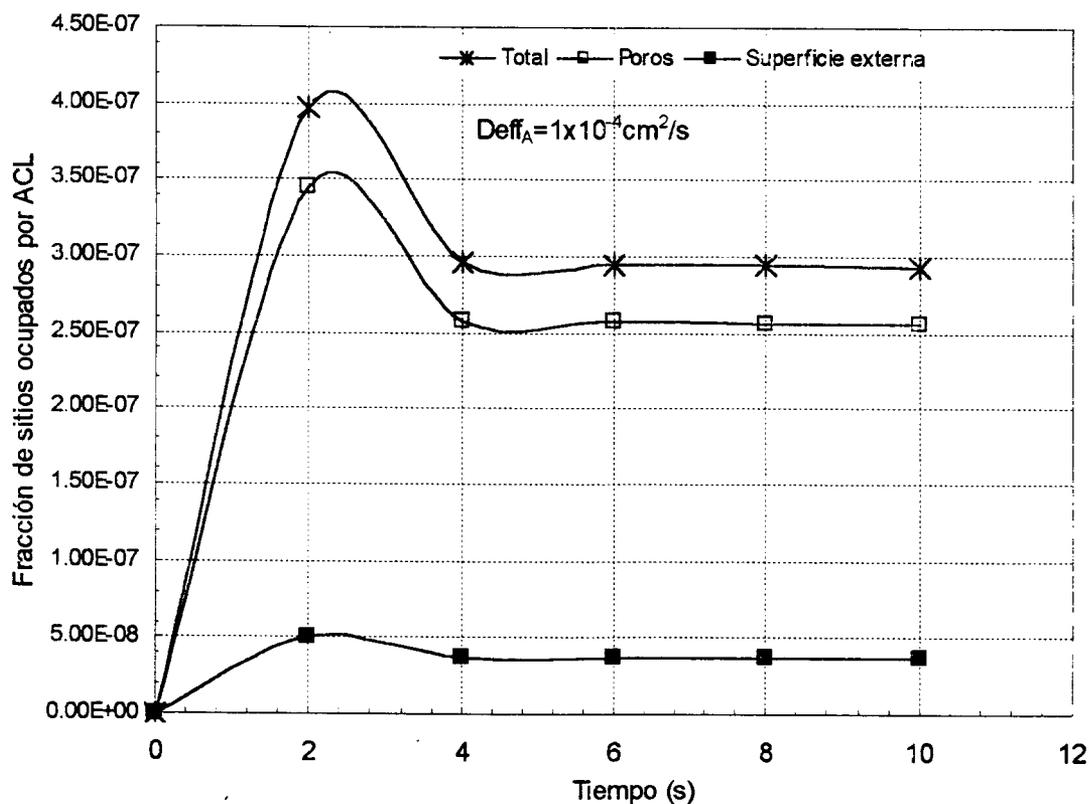


Figura 7.25 Comparación entre la fracción de sitios ocupados por ACL en la superficie externa e interna del catalizador.

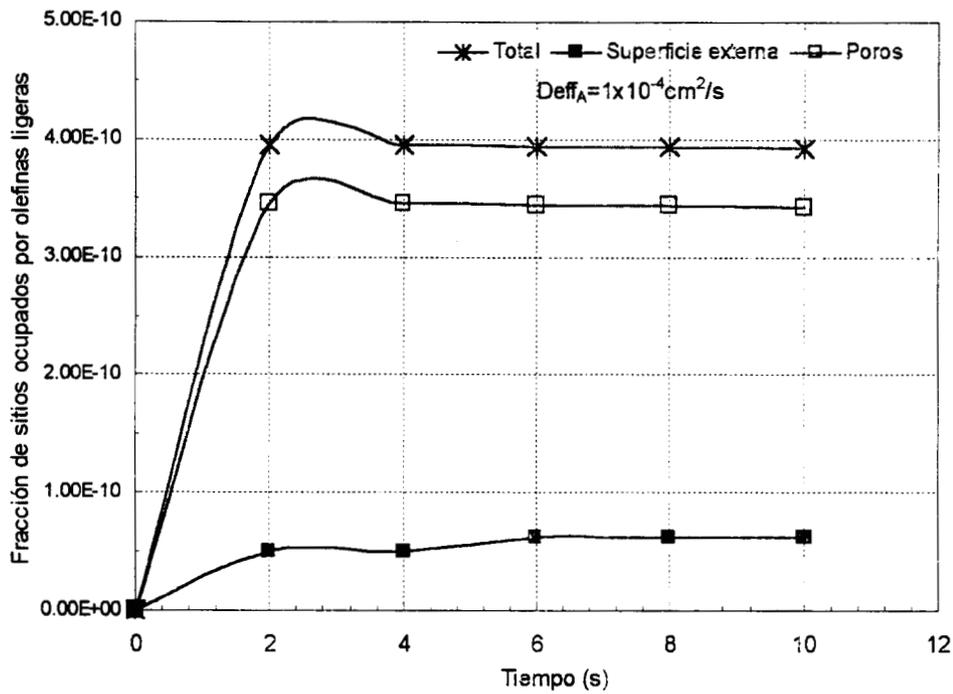


Figura 7.26 Comparación entre la fracción de sitios ocupados por olefinas ligeras en la superficie externa e interna (poro) del catalizador.

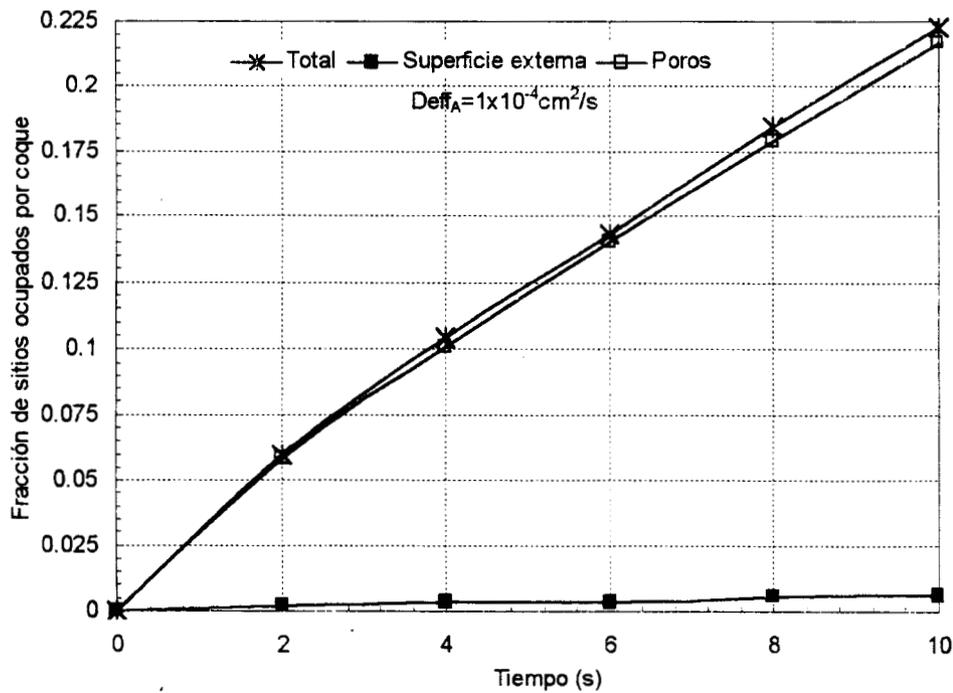


Figura 7.27 Comparación entre la fracción de sitios ocupados por coque en la superficie externa e interna (poro) del catalizador.

7.- Resultados y discusión

En la figura 7.26 se observa el mismo comportamiento para las olefinas, con la diferencia que en este caso la cantidad total de sitios ocupados por ellas, es mucho menor tanto a la de aceite cíclico como a la de gasóleo, debido a que esta es un producto obtenidos a partir de los dos anteriores.

Otro de los aspectos importantes en el estudio es el depósito de coque. Según el modelo un poco más del 90% de los sitios en los cuales el coque es depositado, se encuentran en la superficie interna del catalizador, es decir dentro de los poros de este, mientras que solo una décima parte se deposita en la superficie exterior del catalizador (figura 7.27). Estos resultados demuestran que prácticamente la mayor cantidad de superficie activa es interna, considerando que no existen limitaciones por transferencia de masa intrapartícula.

En el caso en el cual las limitaciones por difusión intrapartícula son importantes ($Deff_A = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$), los resultados que se observan son los siguientes.

Para el caso del gasóleo, la grafica 7.28 muestra que durante los primeros dos segundos de reacción la velocidad de adsorción es mayor a la de reacción, sin embargo a diferencia de lo observado en ausencia de limitaciones difusionales, después de los primeros 4 segundos la tasa de reacción se incrementa, lo cual se observa en la disminución de la fracción de sitios ocupados por gasóleo, en este punto podemos suponer que la velocidad con que reacciona el gasóleo es mucho mayor a las tasas difusionales. Además en este caso aproximadamente el 65 % de la fracción de sitios ocupados por gasóleo se encuentran en la superficie externa, lo cual es el resultado de un menor aprovechamiento del área total disponible para la reacción, como se observa en la figura 7.29.

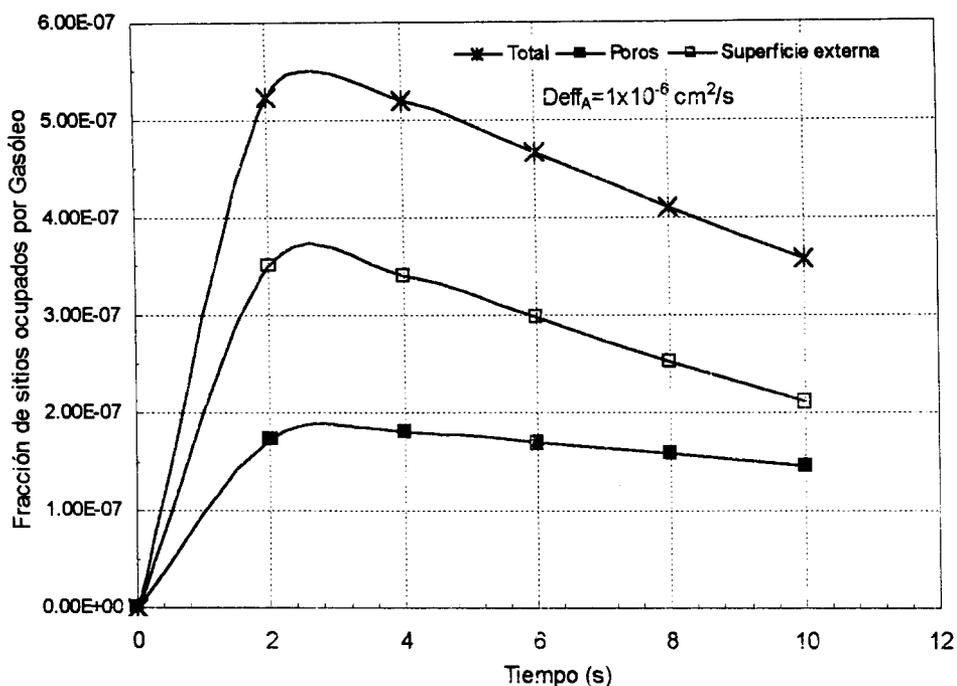


Figura 7.28 Comparación entre la fracción de sitios ocupados por gasóleo en la superficie externa e interna (poro) del catalizador, bajo condiciones de limitaciones difusionales.

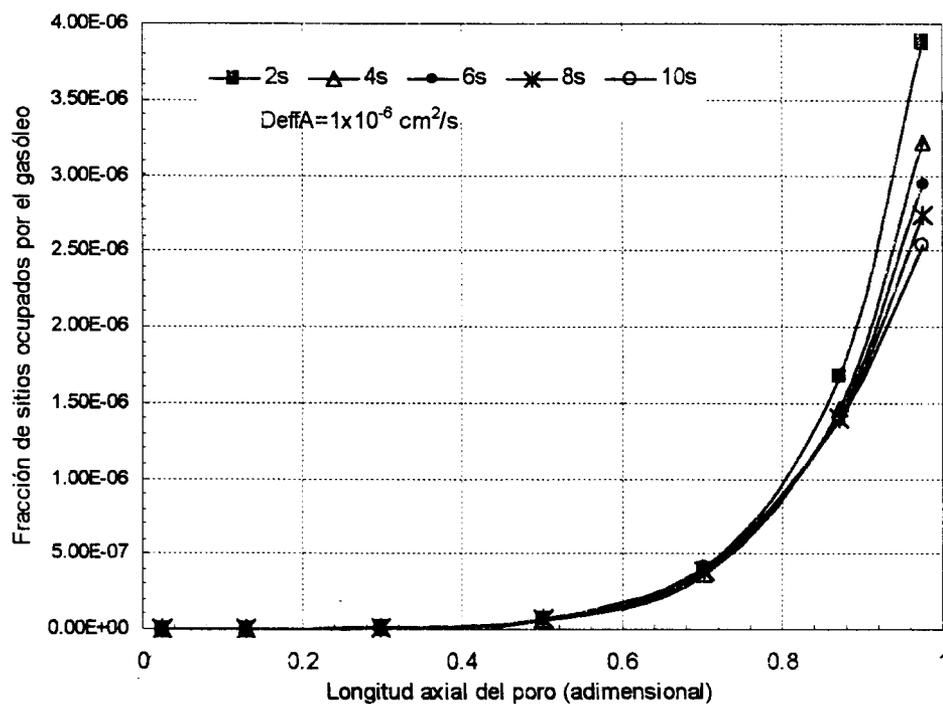


Figura 7.29 Comparación entre la fracción de sitios ocupados por gasóleo a lo largo del poro, en función del tiempo.

La figura 7.29 muestra, la fracción de sitios ocupados por gasóleo a lo largo de la dirección axial del poro, durante todo el tiempo de reacción. Donde se observa que para cualquier tiempo en la reacción la mayor cantidad de gasóleo se adsorbe en la entrada de los poros, desaprovechándose aproximadamente mas de la mitad de la superficie interna.

En el caso del coque, la figura 7.30, muestra que aproximadamente el 60% del coque que se deposita en el catalizador se encuentra en la superficie externa de este, lo cual es de esperarse ya que la mayor cantidad de gasóleo se adsorbe y reacciona en la superficie y en la entrada del poro. Esto también se observa en la figura 7.31, donde se muestra la fracción de sitios ocupados por coque a lo largo del poro, para cada intervalo tiempo en la reacción.

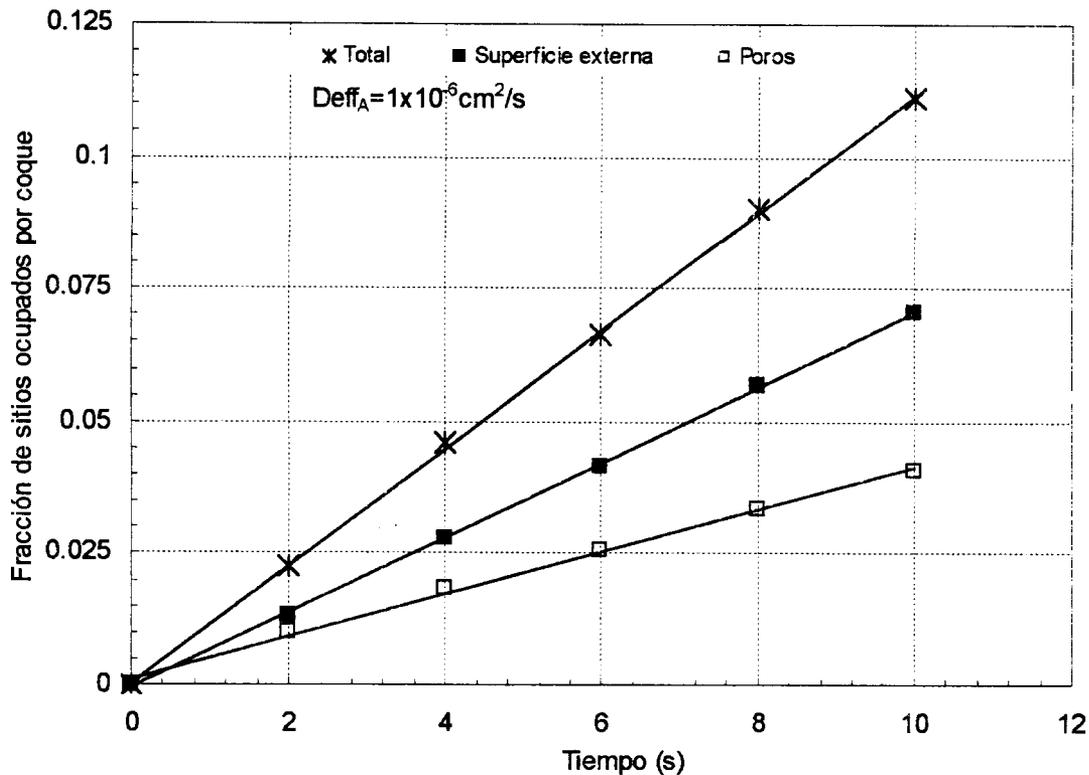


Figura 7.30 Comparación entre la fracción de sitios ocupados por coque en la superficie externa e interna del catalizador.

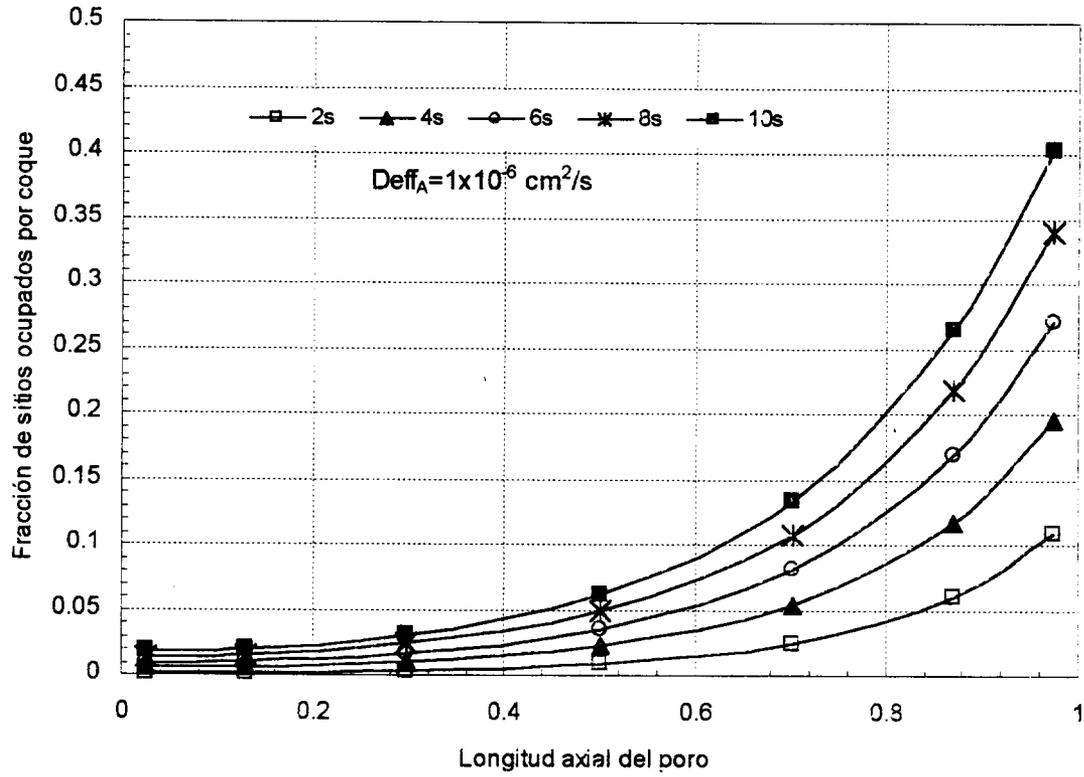


Figura 7.31 Fracción de sitios ocupados por coque a lo largo de poro, para cada intervalo de tiempo total de reacción (2 segundos de reacción, 4 segundos etc.)

7.4 Discusión de resultados

En el proceso de desintegración catalítica, la transferencia de masa juega un papel muy importante, por lo cual en el presente estudio se analizaron los efectos tanto del transporte externo como interno en el proceso de conversión de reactivos a productos. Los resultados más importantes se mencionan y discuten a continuación:

En el caso de la transferencia de masa externa se encontró que para valores de k_g (coeficiente de transporte interfacial) igual a 0.01 cm/s o mayores a éste, la resistencia al transporte de masa en el gas es despreciable toda vez que no se observan variaciones significativas en el rendimiento de gasolina, olefinas ligeras y gases ligeros y fracción de sitios ocupados por coque. Sin embargo, para menores valores de k_g (1×10^{-4} y 0.01 cm/s) las limitaciones ocasionadas por la transferencia de masa interfacial son importantes. De hecho, se puede considerar que en este intervalo tales limitaciones se constituyen en el paso controlante. Bajo estas condiciones la reacción difícilmente se lleva a cabo, lo cual se observa en la baja conversión alcanzada, ya que el gasóleo no alcanza a llegar a la superficie externa del catalizador y menos aún, difundirse en los poros de éste. Los resultados predicen la gran diferencia de concentraciones de gasóleo entre el gas y el sólido.

Para el caso del transporte de masa intrapartícula, los resultados obtenidos mediante la simulación del modelo muestran que pueden existir dos zonas con diferente etapa controlante, una, donde las limitaciones por transporte difusivo dentro de la partícula son mínimas y cuyos valores de D_{effA} se encuentran entre 1×10^{-2} y 1×10^{-4} cm²/s, y la otra, donde existe una fuerte resistencia al transporte de masa intrapartícula con $D_{effA} = 1 \times 10^{-6}$ cm²/s. En el último caso, se puede suponer que la etapa controlante es precisamente ésta. Puesto que la reacción es muy rápida comparada con el proceso difusivo, el gasóleo no alcanza a cubrir toda la superficie interna (constituida por las paredes de los poros) y por lo tanto la mayor cantidad de sitios donde éste se adsorberá, se encontrará preferentemente en la superficie externa del catalizador y en las zonas cercanas a ésta dentro de los poros. Ya que sólo una fracción del área total (aproximadamente el 20%) disponible para la reacción

es aprovechada, el catalizador tiene una baja efectividad y por lo tanto un mal funcionamiento.

Sin embargo, como se observó posteriormente, la mejor manera de reproducir los resultados experimentales [32] es considerando que las limitaciones difusionales no son importantes. No obstante, es importante señalar que en el proceso real durante el tiempo de corrida, el coque que se deposita en el catalizador como producto de las reacciones de desintegración influye para que de una operación totalmente fuera del régimen de difusión, se pase a otra ligeramente afectada por ésta. El análisis presentado permite dar una idea aproximada de dicha transición.

Otros de los parámetros analizados en el presente estudio fueron las características del catalizador. En este caso, es evidente que el radio promedio de poro afecta directamente la distribución de productos notándose que una reducción del tamaño de poro de 30 Å (radios promedio típicos en catalizadores de desintegración) a 10 Å, produce aumento en el rendimiento de gasolina de aproximadamente 24%. Un aumento en el radio de poro promedio de 30 a 70 Å también reduce la producción de gasolina en un 28% e incrementa la cantidad de coque depositado sobre el catalizador.

En el caso de la longitud de poro, que en este modelo es equivalente al tamaño de partícula (diámetro de partícula), el modelo predice que un aumento de 60 a 200 μm no afecta significativamente la distribución de productos; por ejemplo el rendimiento de gasolina disminuye poco menos del 5.5% al aumentar el tamaño de partícula en el intervalo antes mencionado, mientras que el de olefinas disminuye un 5% y el coque que se deposita varía menos del 3%. Al comparar estos resultados con datos experimentales [32], se observó un comportamiento similar ya que en dichas pruebas una variación de diámetro de partícula de 60 a 200 μm produce disminución en aproximadamente el 5% en los rendimientos de gasolina, olefinas, aceite cíclico y gases, y a su vez la fracción de sitios ocupados por coque disminuye en un 3%.

7.- Resultados y discusión

En lo referente a la concentración de sitios activos y fracción de espacios vacíos, el modelo predijo un aumento en la conversión de gasóleo y por lo tanto, un incremento en el rendimiento de productos cuando cualquiera de estos parámetros aumenta. En el caso de los sitios activos, puesto que el modelo relaciona la actividad directamente con la cantidad de sitios con actividad remanente, se predice menor desactivación con el incremento en la concentración de sitios.

Otro de los aspectos analizados en el presente estudio está relacionado con la importancia de la reacción superficial la cual puede verse incrementada por la reducción de tiempo de reacción. Sin embargo, en las simulaciones realizadas se observó que bajo ausencia de limitaciones por transferencia de masa tanto externa como interna, la reacción se lleva a cabo en su mayoría en la superficie interna del catalizador, es decir en las paredes del poro. El modelo predice que alrededor del 88% de los sitios donde el gasóleo se adsorbe para luego reaccionar se encuentran en la superficie interna, de manera análoga alrededor del 83 % y 85% de los sitios ocupados por aceite cíclico y olefinas respectivamente se localizan en el área interna del catalizador. Por su parte, el coque se deposita casi totalmente dentro de los poros, mientras que en la superficie externa de la partícula sólo cubre el 3%.

Además de estos resultados, se observa que se alcanza un estado pseudoestacionario en la fracción de sitios ocupados por cada una de las especies reaccionantes, el cual se consigue aproximadamente a los 4 segundos de reacción. Este punto indica el equilibrio que se alcanza entre las tasas de adsorción y de reacción.

CONCLUSIONES

El modelo mecanístico que se ha desarrollado permite describir el proceso de desintegración catalítica y evaluar el comportamiento de estos catalizadores, mediante la descripción de las interacciones entre el transporte de masa interfacial e intrapartícula con la serie de reacciones que ocurren tanto en la superficie externa del catalizador como dentro de sus poros. El modelo predice de manera satisfactoria los rendimientos alcanzados en un reactor de laboratorio lecho fluidizado confinado isotérmico, con desviaciones promedio del 4%.

El modelo considera la influencia de algunos parámetros, tanto en el comportamiento dinámico del reactor como en la predicción de la desactivación por depósito de coque. Lo cual permite predecir los efectos producidos cuando alguno de éstos varían. Sin embargo el modelo desarrollado en esta etapa solo considera una operación isotérmica.

La elección del modelo cinético propuesto está basada en los requerimientos actuales de predicción de rendimientos en las unidades de desintegración catalítica, donde se consideraron seis pseudocomponentes (*lumps*): gasóleo de vacío (GOV), aceite cíclico ligero (ACL), gasolina, olefinas ($C_4=$), gases ligeros (C_1-C_3) y coque. Este modelo tiene la ventaja comparado con otros, de predecir de manera separada productos de gran importancia en las reacciones de desintegración como lo son las olefinas ligeras, las cuales son empleadas para producir aditivos de gasolinas que proporcionan un mayor octanaje y por otro lado el aceite cíclico ligero (ACL) el cual está siendo ampliamente usado como un componente de los combustibles Diesel junto con el gasóleo ligero primario (GLP).

En el modelo utilizado se considera el mecanismo de adsorción-desorción del tipo Langmuir-Hinshelwood, el cual permite describir la cinética de desintegración de los pseudocomponentes empleados. De esta forma, la actividad del catalizador está

directamente relacionada con la fracción de sitios libres. Ya que la fracción de sitios ocupados por coque es la más importante con referencia a los demás componentes que se adsorben, la actividad varía linealmente con respecto a ésta. Es importante señalar que el modelo propuesto sólo considera la desactivación del catalizador por depósito de coque producido en las reacciones de desintegración catalítica. Sin embargo en el proceso real, existen otros factores que pueden desactivar el catalizador y por lo tanto afectar los rendimientos de productos, tales como la cantidad de carbón Conradson presente en las cargas de alimentación al proceso, o la inhibición por metales (Níquel y Vanadio principalmente), entre otras.

Los parámetros cinéticos (constantes de adsorción y reacción), se estimaron mediante la simulación del modelo por medio de un proceso iterativo, empleando como base relaciones de tasas de reacción y selectividades reportadas en la literatura por diferentes autores. La debilidad del modelo es que las constantes cinéticas dependen de las propiedades de las cargas y del catalizador, mediante las cuales el modelo fue validado. Sin embargo el modelo considera la tasa de adsorción del gasóleo como tasa de referencia, lo cual implica que una manipulación de ésta de manera apropiada puede incluir los efectos relativos al tipo de carga.

Se comprobó que reacciones como la de gasolina y olefinas hacia gases ligeros, pueden ser despreciables ya que las constantes cinéticas evaluadas para estas reacciones fueron muy pequeñas en comparación con cualquiera de las otras. De manera similar, la reacción de gasolina hacia coque también puede ser despreciada, no así la reacción de olefinas hacia coque.

Mediante las constantes cinéticas evaluadas se determinó que el aceite cíclico ligero produce gasolina de manera importante. Esto se explica porque el ACL es considerado como el principal producto intermediario para la producción de gasolina. Ya que el modelo considera tanto reacciones en la superficie como dentro de los poros, mediante la simulación se encontró que bajo condiciones de control por reacción, el gasóleo y el aceite cíclico ligero se adsorben prácticamente en toda la superficie interna, mientras que bajo

limitaciones difusionales el catalizador presenta un funcionamiento deficiente, ya que solo una parte del área total disponible para la reacción es ocupada.

8.1 Trabajo futuro.

Entre las consideraciones establecidas en el desarrollo del modelo propuesto, se encuentra la suposición de que el gasóleo es alimentado al reactor completamente vaporizado, lo cual en realidad no sucede, ya que el gasóleo se puede vaporizar totalmente al entrar en contacto con el catalizador dando lugar a una fase densa dentro de la cual se llevan a cabo reacciones de rompimiento. Por lo anterior, el presente modelo puede ser mejorado si dicha fase es agregada, para lo cual es necesario incorporar los balances de energía, los cuales no fueron necesarios bajo la suposición de régimen isotérmico. De esta manera, también se podría analizar el efecto de la temperatura en la distribución de productos. Esta aproximación permitiría además contribuir a mejorar el alcance del modelo, pudiendo eventualmente extrapolarlo a condiciones de operación industrial.

Por otro lado, el presente estudio consideró que los sitios activos, están distribuidos homogéneamente en toda la superficie (externa e interna) del catalizador. Sin embargo, en los catalizadores comerciales, los sitios activos de la zeolita se encuentran en los poros del catalizador. El poder distinguir entre los centros activos de las zeolitas y de la matriz, en el modelo permitirían tener una mejor representación del catalizador. Lo anterior puede ser incorporado al modelo, si consideran dos clases de sitios ácidos, con diferentes constantes de adsorción y reacción.

REFERENCIAS

1. Avidad A.A., Edwards M.; FLUID CATALYTIC CRACKING- PAST AND FUTURE CHALLENGES. *Reviews in Chemical Engineering*. 6 (1). 1990.
2. Rawlence D.J., Gosling K.; FCC CATALYST PERFORMANCE EVALUATION. *Applied Catalysis*. 43, 213-237. 1988.
3. Christensen G., Apelian M.R., Hickey K.J., Jaffe S. B.; FUTURE DIRECTIONS IN MODELING THE FCC PROCESS: AN EMPHASIS ON PRODUCT QUALITY. *Chemical Engineering Science*. 54, 2753-2764. 1999.
4. Ancheyta J.J. ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA DE GASÓLEOS. Tesis de Doctorado. UAM-I, 1998
5. Ancheyta J.J., López Isunza H.F., Aguilar R.E.; 5-LUMP KINETIC MODEL FOR GAS OIL CATALYTIC CRACKING. *Applied Catalysis*. 177, 227-235. 1999.
6. www . pemex.com. Anuario estadístico 1998
7. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E. N., FENÓMENOS DE TRANSPORTE. Ed. Reverte. México, 1993.
8. Ocelli M., O'Connor P.; G.K.S Prabash in Fluid Catalytic Cracking III. Materials and Process, ACS Symp. Ser 571. Edition ACS, USA. 1994

9. William B.A., Babitz S. M., Miller J.T. Kung H.H., *Applied Catalysis* 177. 161. **1999.**
10. Biswas J., Maxwell L.E.; RECENT PROCESS AND CATALYST RELATED – DEVELOPMENTS IN FLUID CATALYTIC CRACKING. *Applied Catalysis*. 63, 197-258. **1990.**
11. Corma A. Wojciechowski B.W.; THE CHEMISTRY OF CATALYTIC CRACKING, *Catalysis Review Science*. 27(1), 30-118. **1985.**
12. Appleby W. G., Gibson J.W, Good G.M.; COKE FORMATION IN CATALYTIC CRACKING. *I & EC Process Design and Development*. 1 (2), 102-110. **1997.**
13. Cumming V.A., Wojciechowski B. W.; HYDROGEN TRANSFER, COKE FORMATION AND CATALYSTS DECAY AND THEIR ROLE IN THE CHAIN MECHANISM OF CATALYTIC CRACKING. *Catalysis Review Science Engineering*. 38 (1), 101-157. **1996.**
14. Guia para craqueo catalítico fluidizado, Parte Uno, Grace Davidson, Cap. 6. **1993.**
15. Voorhies A.; CARBON FORMATION IN CATALYTIC CRACKING, *Industrial and Engineering Chemistry*. 37 (4), 318-322. **1947.**
16. Froment G.F., Bischoff K.B.; CHEMICAL REACTOR ANALYSIS AND DESIGN. Ed. Jhon Wiley. USA **1990.**
17. Weekman V.M. A MODEL OF CATALYTIC CRACKING CONVERSIONS IN FIXED, MOVING AND FLUID-BED REACTORS. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 7, 90-95. **1968.**

18. Weekman V.M, *LUMPS, MODELS, AND KINETICS IN PRACTICE. AIChE Monograph Series* .75 (11), 4-36. 1979.
19. Ancheyta J.J., López Isunza H.F., Aguilar R. E., Moreno M. J. ; A STRATEGY FOR KINETIC PARAMETER ESTIMATION IN FCC PROCESS. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (12), 5170-5174. 1997.
20. López Isunza H.F.; DEACTIVATION OF FCC CATALYSTS - A MODELLING APPROACH PREPINTS. *American Chemical Society. Symposium on The Advances in Fluid Catalytic Cracking.* 44 (4), 540-544. 1999.
21. Astarita G., Sandler S.I.; Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures. Elsevier. 1991
22. Blanding F.H.; REACTION RATES IN CATALYTIC CRACKING OF PETROLEUM, *Industrial and Engineering Chemistry.* 45 (6), 1186-1197. 1953.
23. de Lasa Hugo; FLUIDIZED BED CATALYTIC CRACKING TECHNOLOGY. *Lat. am. j. chem. eng. appl. chem.* 12, 171-184. 1982
24. Yen L.C., Wrench R.E., Ong A.S.; REACTION KINETIC CORRELATIOS FOR PREDICTION COKE YIELD IN FLUID CATALYTIC CRACKING. *Catalistics '8th Annual fluid Cat Cracking Symp.* Vol 7,1-7.Hungria, 1988.
25. Lee L.S., Chen W., Huang T.N., Pan W.Y.; FOUR LUMP KINETIC MODEL FOR FCC PROCESS. *Can. J. Chem. Eng.* Vol. 67, 615-619. 1989.
26. Lee W., Weekman V. W.; ADVANCED CONTROL PRACTICE IN THE CHEMICAL PROCESS INDUSTRY: A VIEW FROM INDUSTRY. *AIChE Journal.* 22 (1), 27-38. 1976

27. Sugungun M.M., Kolesnikov I.M., Vinogradov V.M., Kolesnikov S.I.; KINETIC MODELING OF FCC PROCESS. *Catalysis Today*. 43, 315-325. 1998.
28. Stockwell D.M., Wieland W.S., Himpsl F.L.; CATALYST EVALUATION USING FIXED FLUID BED REACTORS. Engelhard Corporation. 1998.
29. CATALYST CHARACTERIZATION TEST TO RISER REACTORS. American Chemical Society. Fluid Catalytic Cracking II: Concepts in catalyst design. 1990.
30. Moorehead E. L., McLean J.B., Cronkright W.A.; MICROACTIVITY EVALUATION ON FCC CATALYSTS IN THE LABORATORY: PRINCIPLES, APPROACHES AND APPLICATIONS. San Antonio, Texas. USA. National Petroleum Refiners Association. 1990
31. Wallestein D., Harding R.H., Witzler J., Zhao X.; RATIONAL ASSESSMENT OF FCC CATALYST PERFORMANCE BY UTILIZATION OF MICRO-ACTIVITY TESTING. *Applied Catalysis*. 167, 141-155. 1998.
32. Quintana S. R., Moreno M. J.C.; DATOS EXPERIMENTALES NO PUBLICADOS, OBTENIDOS EN PRUEBAS DE EVALUACIÓN DE CATALIZADORES EN EL INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO. 2000.
33. Sapre A.V., Leib T.M.; TRANSLATION OF LABORATORY FLUID CRACKING Soares C.H, Chalbaud B.E., Falabella S.E.; MATHEMATICAL MODELING AND SIMULATION OF CATALYTIC CRACKING OF GASOIL IN A FIXED BED: COKE FORMATION. *Applied Catalysis*. 164, 35-45. 1997.
34. The Catalyst Report: Micro Activity Testing of FCC Catalysts. Engelhard Corporation Petroleum Catalysts and Processes Department 1988

35. O'Connor P., Hartkamp M.B.; A MICROSCALE SIMULATION TEST FOR FLUID CATALYTIC CRACKING. *American Chemical Society*. Characterization and catalyst development. **1989**
36. Van L.F., Nevicato D., Pitault I., Forissier M., Turlier P., Derouin C., Bernard J.R.; FLUID CATALYTIC CRACKING : MODELLING OF AN INDUSTRIAL RISER. *Applied Catalysis*. 138, 381-405. **1996**.
37. Hollander M.A., Makkee M., Moulijn J.A.; FLUID CATALYTIC CRACKING (FCC): ACTIVITY IN THE (MILLI) SECONDS RANGE IN AN ENTRAINED FLOW REACTOR. *Applied Catalysis*. 187, 3-12. **1999**.
38. Helmsing M.P., Cybulski A., Makke M., Moulijn J.A.; A NOVEL LABORATORY SCALE MICRO RISER REACTOR APPLIED TO FLUID CATALYTIC CRACKING. *AIChE SPRING Meeting*, Atlanta, April **1994**.
39. Dadyburjor D.B., Zhenyu L.; COKING IN PULSE AND FLOW MICROREACTORS. *Chemical Engineering Science*. 47 (3), 645-651. **1992**.
40. Smith J.M.; INGENIERIA DE LA CINÉTICA QUÍMICA, Ed. Continental. México **1995**.
41. Pitault I., Nevicato D., Forissier M., Bernard J.R.; KINETIC MODEL BASED ON A MOLECULAR DESCRIPTION FOR CATALYTIC CRACKING OF VACUUM GAS OIL, *Chemical Engineering Science*. 49 (24A), 4249-4269. **1994**.
42. Morton M.D.; PROCESS MODELING, Ed. Longman Scientific & Technical. USA. **1987**.
43. Carey G.F., Finlayson B.A., ORTHOGONAL COLLOCATIONS ON FINITE ELEMENTS. *Chemical Engineering Science*. 30, 587-596. **1975**.

44. Finlayson B.A.; **NONLINEAR ANALYSIS IN CHEMICAL ENGINEERING**. Ed. McGraw-Hill. USA **1980**.
45. Villadsen J.V., Stewart W.E.; **SOLUTION OF BOUNDARY-VALUE PROBLEMS BY ORTHOGONAL COLLOCATION**. *Chemical Engineering Science*. 22, 1483-1501. **1967**.
46. Michalakos P.M., Robinson R.C., Tang Y.; **CATALYST DEACTIVATION IN THE CRACKING OF HEXADECANE AND A COMMERCIAL FCC FEED AS STUDIED BY MICROACTIVITY TEST-MULTIPLE COLD TRAP (MAT-MTC) TECHNIQUE**. *Catalysis Today*. 46, 13-26. **1998**.
47. Adewuyi Y.G. **COMPOSITIONAL CHANGES IN FCC GASOLINE PRODUCTS RESULTING FROM HIGH-LEVEL ADDITIONS OF ZSM-5 ZEOLITE TO RE-USY CATALYST**. *Applied Catalysis*. 163, 15-29. **1997**.
48. Brait A., Seshan K., Weinstabls H., Ecker A., Lercher J.A.; **EVALUATION OF COMMERCIAL FCC CATALYSTS FOR HYDROCARBON CONVERSION II. TIME-ON-STREAM BEHAVIOR OF N-HEXANE CONVERSION AND COMPARISON OF N-HEXANE CONVERSION TO MAT**. *Applied Catalysis*. 169, 315-329. **1998**.
49. Carberry J.J., Goring R.L.; **TIME-DEPENDENT PORE-MOUTH POISONING OF CATALYSTS**. *Journal of Catalysis*. 5 (3), 529-543. **1996**.
50. de la Puente G., Sedran U.A.; **THE ENERGY GRADIENT SELECTIVITY CONCEPT AND THE ROUTES OF PARAFFIN CRACKING IN FCC CATALYSTS**. *Journal of catalysis* 179, 36-42. **1998**.

51. Forissier M., Bernard J.R.; MODELING THE "MICRO-ACTIVITY TEST" OF FCC CATALYSTS TO COMPUTE KINETIC PARAMETERS. *AIChE Meeting*, Houston, April 1989.

52. Masuda T., Fujikata Y., Mukai S., Hashimoto K.; CHANGES IN CATALYTIC ACTIVITY OF MFI-TYPE ZEOLITES CAUSED BY DEALUMINATION IN A STEAM ATMOSPHERE. *Applied Catalysis*. 172, 73-83. 1998.

53. Moustafa A. R., Kiotani T., Tomita A.; CHARACTERIZATION OF COKE DEPOSITED FROM CRACKING OF BENZENE OVER USY ZEOLITE CATALYST. *Applied Catalysis*. 192, 43-50. 200

APÉNDICE A

Datos experimentales del reactor ACE-R™

PRUEBA I

Condiciones de operación

Catalizador y carga estándar a la planta ACE-R™

Temperatura de reacción: 520°C

Espacio velocidad (WHSV): 8

Tiempo de contacto: 60 seg

Relación catalizador/aceite (C/O): 7.5

Corrida	1	2	3	4	5	6	7	8
C/O, g/g	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
t. de inyección, s	60	60	60	60	60	60	60	60
Flujo, g/min	1.2	1.6	0.8	0.4	0.5	0.60	1.10	1.50
Catalizador, g	9	12	6	3	3.75	4.5	8.25	11.25
Rendimientos, % peso								
Coque	7.075	7.244	6.915	6.365	6.331	6.525	6.900	7.278
Gas seco	2.649	2.546	2.364	2.116	2.147	2.209	2.386	2.474
Hidrogeno	0.228	0.180	0.173	0.132	0.158	0.153	0.164	0.167
H ₂ S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Metano	0.996	0.896	0.751	0.660	0.665	0.681	0.741	0.770
Etano	0.547	0.564	0.506	0.417	0.440	0.468	0.546	0.584
Etileno	0.877	0.906	0.935	0.907	0.885	0.907	0.936	0.954
C ₃ -C ₄ Ligeros	13.407	14.434	13.983	12.238	11.244	11.813	13.042	13.586
Propano	1.502	1.756	1.593	1.240	1.166	1.289	1.550	1.692
Propileno	5.193	5.112	5.413	5.269	4.839	4.866	4.883	4.826
n-Butano	1.272	1.456	1.297	1.009	0.937	1.012	1.250	1.364
Isobutano	5.440	6.110	5.680	4.720	4.302	4.646	5.359	5.704
C ₄ Olefinas	6.603	5.166	5.700	5.842	5.173	4.975	5.038	4.821
1-Buteno	1.243	1.175	1.254	1.221	1.120	1.091	1.129	1.095
Isobutileno	1.312	1.162	1.435	1.646	1.426	1.331	1.219	1.108
c-2-Buteno	1.283	1.227	1.311	1.281	1.144	1.107	1.166	1.132
t-2-Buteno	1.664	1.602	1.700	1.659	1.484	1.446	1.512	1.476
Butadieno	0.000	0.000	0.000	0.034	0.000	0.000	0.012	0.010
Gasolina	46.024	46.715	47.390	43.372	43.995	45.309	47.387	46.941
ACL	15.263	15.113	15.106	16.464	17.089	16.731	15.715	15.734
ACP	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fondos	10.080	8.784	8.542	13.604	13.982	12.099	9.533	8.941
Lig. en gasolinas	0.000	0.000	0.000	0.000	0.040	0.338	0.000	0.225

Corrida	9	10	11	12	13	14	15
C/O, g/g	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
t. de inyección, s	60	60	60	60	60	60	60
Flujo, g/min	0.3	1.7	1.333	1.2	0.933	0.67	0.67
Catalizador, g	2.25	12.75	10	9	7	5	5
Rendimientos, %peso							
Coque	64575	7.227	7.304	7.166	7.082	6.905	6.456
Gas seco	2.076	2.415	2.597	2.658	2.738	2.486	2.411
Hidrogeno	0.140	0.174	0.189	0.189	0.179	0.179	0.202
H ₂ S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Metano	0.625	0.739	0.969	1.006	1.097	0.791	0.790
Etano	0.393	0.574	0.536	0.544	0.525	0.545	0.548
Etileno	0.919	0.929	0.903	0.919	0.937	0.971	0.872
C ₃ -C ₄ Ligeros	10.177	13.626	13.82	14.012	13.899	13.175	12.634
Propano	0.997	1.695	1.652	1.667	1.628	1.451	1.276
Propileno	4.689	4.777	5.077	5.250	5.358	5.439	5.443
n-Butano	0.777	1.385	1.360	1.358	1.297	1.150	1.084
Isobutano	3.714	5.769	5.731	5.737	5.616	5.125	4.831
C ₄ Olefinas	5.046	4.726	5.248	5.446	5.532	5.698	6.121
1-Buteno	1.043	1.082	1.179	1.220	1.230	1.244	1.332
Isobutileno	1.523	1.064	1.225	1.313	1.388	1.515	1.606
c-2-Buteno	1.082	1.117	1.234	1.270	1.261	1.267	1.372
t-2-Buteno	1.397	1.463	1.599	1.642	1.638	1.645	1.778
Butadieno	0.000	0.000	0.012	0.000	0.015	0.027	0.033
Gasolina	37.951	46.810	48.102	46.247	46.988	46.110	46.873
ACL	19.230	15.869	15.119	15.442	15.122	14.917	15.082
ACP	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fondos	19.063	8.770	7.811	9.019	8.638	10.711	10.423
Lig. en gasolinas	0.000	0.547	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

PRUEBA II

Condiciones de operación

Catalizador y carga estándar a la planta ACE-R™

Temperatura de reacción: 520°C

Espacio velocidad (WHSV): 8

Tiempo de contacto: 57-150 seg

Catalizador: 9 g

Tamaño de partícula F1: 0.250 mm – 0.150 mm

F2: 0.150 mm – 0.074 mm

F3: 0.074 mm – 0.044 mm

Corrida	1-F1	2-F1	3-F1	4-F1	5-F2	6-F2	7-F2
C/O, g/g	3.50	4.53	6.06	7.54	3.00	4.50	6.00
t. de inyección, s	123	95	71	57	150	100	75
Flujo, g/min	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Catalizador, g	9	9	9	9	9	9	9
Rendimientos, % peso							
Coque	3.525	4.431	5.380	6.244	3.057	4.393	6.219
Gas seco	1.339	1.495	1.593	1.655	1.283	1.514	1.615
Hidrogeno	0.105	0.134	0.128	0.120	0.100	0.122	0.119
H ₂ S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Metano	0.411	0.471	0.506	0.534	0.395	0.481	0.519
Etano	0.328	0.358	0.368	0.374	0.325	0.363	0.378
Etileno	0.495	0.531	0.591	0.627	0.463	0.549	0.599
C ₃ -C ₄ Ligeros	7.894	8.547	9.338	9.728	7.615	9.002	9.705
Propano	0.748	0.789	0.869	0.920	0.710	0.827	0.898
Propileno	3.664	3.963	4.246	4.366	3.548	4.118	4.376
n-Butano	0.630	0.682	0.752	0.783	0.610	0.727	0.786
Isobutano	2.852	3.113	3.471	3.659	2.747	3.330	3.645
C ₄ Olefinas	4.687	5.088	5.287	5.304	4.727	5.236	5.368
1-Buteno	1.003	1.096	1.147	1.153	1.004	1.131	1.172
Isobutileno	1.321	1.403	1.434	1.444	1.343	1.404	1.418
c-2-Buteno	0.998	1.096	1.142	1.140	1.007	1.143	1.172
t-2-Buteno	1.353	1.479	1.546	1.544	1.363	1.545	1.590
Butadieno	0.011	0.015	0.018	0.022	0.011	0.014	0.017
Gasolina	43.918	45.610	46.212	46.514	44.463	46.668	47.571
ACL	20.970	20.119	19.259	18.627	21.577	20.061	19.069
ACP	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fondos	17.687	14.710	12.930	11.929	17.278	13.115	11.454
Lig. en gasolinas	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOTAL	100	100	100	100	100	100	1000


 COORDINACION DE SERVICIOS
 DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

Corrida	8-F2	9-F3	10-F3	11- F3	12- F3
C/O, g/g	7.50	3.00	4.50	6.0	7.5
t. de inyección, s	60	150	100	75	60
flujo, g/min	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Catalizador, g	9	9	9	9	9
Rendimientos, % peso					
Coque	6.105	3.090	4.311	5.278	6.133
Gas seco	1.709	1.353	1.572	1.702	1.771
Hidrogeno	0.115	0.113	0.137	0.132	0.1254
H ₂ S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Metano	0.553	0.416	0.496	0.539	0.564
Etano	0.393	0.341	0.381	0.406	0.409
Etileno	0.649	0.483	0.558	0.625	0.674
C ₃ -C ₄ Ligeros	10.293	7.698	9.098	9.961	10.534
Propano	0.961	0.710	0.823	0.911	0.966
Propileno	4.567	3.642	4.235	4.533	4.718
n-Butano	0.841	0.605	0.721	0.798	0.847
Isobutano	3.925	2.741	3.319	3.719	3.973
C ₄ Olefinas	5.460	4.798	5.356	5.486	5.607
1-Buteno	1.198	1.019	1.159	1.203	1.230
Isobutileno	1.429	1.361	1.432	1.428	1.443
c-2-Buteno	1.192	1.022	1.169	1.204	1.237
t-2-Buteno	1.621	1.385	1.583	1.635	1.677
Butadieno	0.020	0.010	0.013	0.016	0.020
Gasolina	47.753	45.398	47.723	48.665	48.721
ACL	18.335	21.615	19.874	18.680	17.877
ACP	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fondos	10.343	16.048	12.067	10.229	9.387
Lig. en gasolinas	0.000	0.000	0.040	0.000	0.000

APÉNDICE B

Evaluación de parámetros cinéticos

El modelo cinético propuesto es el siguiente.

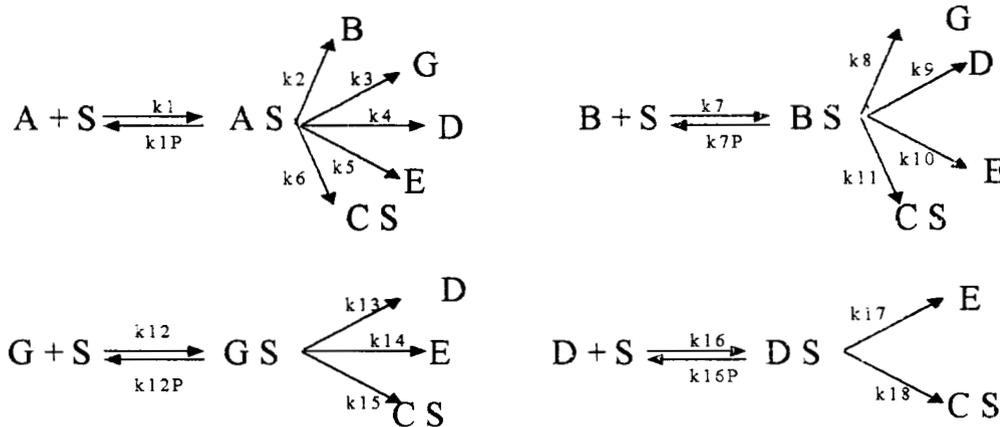


Figura 1b. Modelo cinético propuesto

En base a las ecuaciones obtenidas para la velocidad de reacción de cada una de las n pseudoespecies, las constantes adimensionales obtenidas en base a la simulación del modelo, se muestran en la tabla 1b.

Tabla 1b. Constantes cinéticas adimensionales obtenidas mediante la simulación del modelo.

Ak_1	1	Ak_7	0.33	Ak_{12P}	0.1
Ak_{1P}	0.65	Ak_{7P}	0.00001	Ak_{13}	0.5
Ak_2	45520	Ak_8	50000	Ak_{14}	0.25
Ak_3	38000	Ak_9	13520	Ak_{15}	0.5
Ak_4	6140	Ak_{10}	12250	Ak_{16}	0.0001
Ak_5	5250	Ak_{11}	32000	Ak_{16P}	0.00001
Ak_6	4980	Ak_{12}	0.009	Ak_{17}	0.05
Ak_{18}	14050				

Las constantes adimensionales Ak_i y Ak_{iP} , están dadas por las siguientes ecuaciones.

$$Ak_1 = k_1 / k_1 \quad (1b)$$

$$Ak_i = k_i / (k_1 * C_{A0}) \quad \text{donde } 2 \leq i \leq 18 \text{ excepto para } i \neq 7, 12 \text{ y } 16 \quad (2b)$$

$$Ak_j = k_j / k_1 \quad (3b)$$

$$Ak_{jP} = k_{jP} / (k_1 * C_{A0}) \quad \text{donde } j = 7, 12 \text{ y } 16 \quad (4b)$$