

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

CBI

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**"MODELAMIENTO Y SIMULACION DEL
ESTADO ESTACIONARIO DE UN
REACTOR DE DESINTEGRACION CATALITICA"**

PRESENTA

IQ. CELIA ARAUJO MONROY

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
DOCUMENTALES - BIBLIOTECA



ASESOR

DR. HECTOR FELIPE LOPEZ ISUNZA

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Hector Felipe Lopez Isunza', is written to the right of the name.

SINODALES

**DR. RAFAEL MAYA YESCAS
DR. DANIEL SALAZAR SOTELO
DR. RICHARD STEVE RUIZ MARTINEZ**

OCTUBRE 2000

INDICE

Resumen	225977	6
Objetivos		8
1. Introducción		9
2. El proceso de desintegración catalítica		13
2.1 Descripción del proceso		16
2.1.1 Sección de desintegración catalítica		17
2.1.2 Sección de agotamiento del catalizador		18
2.1.3 Sección de regeneración		19
2.2 Caracterización de crudo		21
2.2.1 Gasóleo de vacío		23
2.3 Catalizadores de desintegración catalítica		26
2.3.1 Desactivación del catalizador		28
2.4 Reacciones presentes en la desintegración		30
3. Descripción de los modelos		33
3.1 Los esquemas aglomerados		33
3.2 Reactor de desintegración catalítica		38
3.3.1 Efectos esperados por la variación de parámetros operacionales		39
4. Modelo matemático		42
4.1 El reactor de desintegración (riser)		44
4.1.1 El modelo adimensional		50
4.2 El regenerador		53
4.3 La solución numérica		60

5. La simulación del estado estacionario - Análisis y discusión -	61
5.1 Simulación del caso base	62
5.1.1 Resultados obtenidos de la simulación	63
5.2 Estimación de parámetros cinéticos	71
5.3 Efectos por variación de parámetros	72
5.3.1 Temperatura de alimentación y la relación C/O	72
5.3.2 Variaciones en el regenerador	75
5.3.2 Efecto del parámetro de desactivación	77
5.4 Región óptima de operación	80
6. Conclusiones	83
Perspectivas – Trabajo futuro –	85
Lista de abreviaturas	87
Referencias	90
Apéndice I. Resultados obtenidos en la simulación del caso base	93
Apéndice II. Especificaciones de la carga de alimentación	95
Apéndice III. Parámetros y correlaciones	96
Apéndice IV. Diagrama de flujo del programa	96

RESUMEN

Un requisito de operación de los reactores de desintegración catalítica, es el cambio en las condiciones de operación inducido por la variabilidad en las propiedades de las cargas de alimentación, el cambio de características de catalizador y las perturbaciones a las que se encuentra sujeta una unidad de FCC. De esta forma, es necesario evaluar los efectos que se producen en las variables de proceso, por lo tanto se desarrolla un modelo que permita simular el estado estacionario de una unidad industrial de desintegración catalítica de gasóleos.

En este trabajo se lleva a cabo la simulación del estado estacionario de un reactor industrial de desintegración catalítica fluidizado (FCC). Este reactor considera dos unidades básicas: el reactor de desintegración (riser) y el regenerador. El modelamiento se realiza para condiciones típicas de operación de una planta FCC que procesa 40,000 barriles diarios de gasóleo. El modelo propone un esquema cinético de reacción de 6 pseudocompuestos (gasóleo de vacío, aceite cíclico ligero, gasolina, olefinas ligeras, gases ligeros y coque) en el reactor, el cual considera una cinética de segundo orden para gasóleo y aceite cíclico ligero, así como de primer orden para los grupos restantes. También se considera la cinética de desactivación exponencial del catalizador por depósito de coque, modelándola con una expresión del tipo de Voorhies [28]. Este modelo supone que la vaporización del gasóleo se presenta en los primeros metros del reactor de desintegración, el cual es considerado como un lecho transportado. El regenerador es considerado como un lecho fluidizado de flujo pistón con recirculación. De esta forma se describen los balances de materia y energía para cada pseudocompuestos dentro del riser, así como para las especies presentes en el regenerador. Posteriormente, se lleva a cabo la simulación del estado estacionario considerando un caso base de operación, analizando principalmente rendimiento de gasolina y olefinas ligeras, además de la cantidad de coque quemado en el regenerador.

Finalmente, se analizan los efectos sobre las condiciones de operación, que pudieran ser generados por variaciones en algunos de los parámetros operacionales tales como la relación catalizador/aceite (C/O) y/o la temperatura de alimentación (T_0).

OBJETIVOS

General

Modelar y simular el comportamiento de un reactor de desintegración catalítica en estado estacionario que describa la distribución de productos: gasóleo de vacío, aceite cíclico ligero, gasolina, olefinas ligeras, gases ligeros y coque.

Particulares

- Desarrollar una cinética de reacción utilizando un modelo de 6 lumps: gasóleo de vacío, aceite cíclico ligero, gasolina, olefinas ligeras, gases ligeros y coque, que normalmente constituyen los cortes reportados en las refinerías de petróleo.
- Mediante la simulación del estado estacionario de un reactor de desintegración catalítica, se pretende encontrar una región óptima de operación que resulte en un máximo en el rendimiento de gasolina.
- Con la simulación del estado estacionario del reactor y su comparación con datos reales de planta, analizaremos el efecto de los parámetros operacionales como: la relación catalizador/aceite (C/O) y la temperatura de entrada al riser (T_0), en las condiciones de operación.

1. INTRODUCCION

Aunque el petróleo se menciona en la Biblia y los chinos lo utilizaron para la cocción de sus alimentos, fue hasta 1859 que Edwin L. Drake en Estados Unidos, perforó el primer pozo petrolero del mundo. Pero no fue hasta 1895, que con la aparición de los automóviles se necesitó de la gasolina. A principios de siglo era un verdadero milagro su obtención, actualmente, es un producto hecho por el hombre (elaboración sintética) mediante el proceso llamado Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC).

En el mundo de la refinación del petróleo, el proceso FCC es uno de los más importantes, siendo su objetivo principal la producción de gasolina a partir de destilados más pesados y de menor valor agregado. Esta necesidad surge con el incremento en el uso del automóvil a principios del siglo XX, donde la utilización de gasolina en máquinas de combustión interna, provocó que este tipo de combustible se convirtiera en uno de los productos refinados más valorados, manteniéndose esta condición hasta nuestros días. Además de que los destilados pesados, como gasóleo de vacío, tendrían un valor comercial muy bajo si se vendieran como tales, lo que disminuiría la rentabilidad de la refinación.

Debido a que el proceso FCC es considerado por muchas refinerías como la base de su rentabilidad, éstas dependen básicamente de su operación exitosa para determinar si son competitivas. Existen aproximadamente 400 unidades de desintegración catalítica operando en el mundo, con una capacidad de procesamiento total de aproximadamente 12 millones de barriles por día.

Haciendo un poco de historia, a principios de la década de los 20's, da inicio el proceso industrial FCC, el cual revolucionó la refinación del petróleo con la invención de la desintegración catalítica hecha por Houdry [3] en 1942, usando catalizadores "ácidos" sólidos dentro de un reactor de lecho fijo, en contacto con una corriente de alimentación.

COORDINACION DE SERVICIOS
DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

Inicialmente se obtuvieron resultados positivos, sin embargo se presentaron obstáculos en el proceso, provocando principalmente dos innovaciones:

- 1) Un método para recircular el catalizador entre la zona de reacción y la zona de regeneración, proporcionando un mejor contacto entre las fases dentro del reactor.
- 2) La disminución del tamaño de la partícula de catalizador, aumentando el área superficial dispuesta para la reacción.

En 1935 apareció la idea de la catálisis de desintegración en movimiento, poniéndose en marcha inicialmente en unidades de Craqueo Catalítico Térmico (TCC). En este proceso se tiene un reactor de lecho móvil y uno o más regeneradores, desde donde fluye el catalizador, ya sea por gravedad o neumáticamente por corrientes de aire. La desintegración térmica contribuyó fuertemente en la transformación del craqueo de gasóleos, aportando información acerca del proceso y de las condiciones de operación. Sin embargo, por no ser este proceso térmico lo suficientemente selectivo con productos importantes como la gasolina, se da origen a la evolución de la desintegración de gasóleos con un proceso mucho más selectivo como lo es la *desintegración catalítica* o *craqueo catalítico fluidizado*, así como el desarrollo de los catalizadores utilizados en dicho proceso.

A finales de los años 30's y principios de los 40's, algunas de las compañías más fuertes del mundo formaron un consorcio y comenzaron a trabajar sobre el proceso FCC. En sus inicios realizaron pruebas con distintas técnicas de fluidización, así como con partículas de catalizador muy pequeñas (30-100 μ). La primera unidad comercial fue el Modelo I de la Compañía Standard Oil Development CO. en 1940; pero fue en 1942 que surgió la verdadera unidad pionera en el proceso FCC, la unidad II. La capacidad de estas primeras unidades se incrementaron hasta tres veces la capacidad original. Durante la Segunda Guerra Mundial, operaban principalmente para producir gasolina de alto octanaje y butilenos para alquilación, utilizados luego como combustible para la aviación.

enfocadas a la calidad de los combustibles. Estos factores ambientales sumados a los económicos, han provocado que se modifique en alto grado la operación de los procesos FCC, con el objetivo de producir combustibles más limpios, optimizar la producción de intermediarios de interés (olefinas ligeras). Además, al cambiar las cargas de alimentación del proceso FCC, aprovechando los residuos pesados que anteriormente no se utilizaban, se varía la severidad en las condiciones de reacción, impactando en la seguridad de la operación.

Como consecuencia ha resultado de vital importancia el desarrollo de estudios que permitan el mejoramiento del proceso a nivel mundial. De esta forma, se han generado incentivos económicos enfocados hacia el desarrollo de modelos matemáticos que involucren la simulación, optimización y el control del proceso, debido a la gran importancia que resulta del incremento en el rendimiento de gasolina y otros productos de interés.

Los principales estudios que se han desarrollado, son llevados a cabo dentro de las compañías que licencian el proceso, por lo que se desconoce mucho acerca de él. En lo que corresponde a la literatura, se han encontrado diversos trabajos que presentan el sistema *reactor-regenerador* desde diferentes puntos de vista, en algunos casos no se representa de manera adecuada el comportamiento observado industrialmente. Una de las causas de este problema, lo ha generado la naturaleza multicomponente de la alimentación y la gran cantidad de reacciones que se presentan durante la desintegración del gasóleo, haciendo imposible su identificación. Esto generó la creación de una estrategia que consiste en utilizar el concepto de agrupamiento de compuestos llamada "*lumping*", con el objetivo de reducir la complejidad de la cinética de las reacciones de desintegración de gasóleos.

Desde entonces han existido desarrollos en varias áreas, como el descubrimiento de zeolitas naturales para desintegración y la síntesis de zeolitas especializadas particularmente por la Compañía Mobil en los años 60's; además de la evolución en las condiciones de operación del proceso. En nuestros días, el reactor de FCC opera como un lecho transportado con altas velocidades y con tiempos de residencia de pocos segundos solamente. Tal es el caso de las unidades desarrolladas por Kellogg a partir de los años 60's llamadas *Orthoflow*, que actualmente se encuentran operando en distintas partes del mundo.

En la tabla 1.1 se presentan los principales avances en la evolución del proceso FCC desde los años 60's hasta la fecha.

1961	Kellogg y Phillips desarrollaron el primer fraccionador de residuos en Borger, Texas.
1964	Mobil desarrolló los catalizadores USY y ReY para FCC.
1972	Amoco inventa la regeneración a alta temperatura.
1974	Mobil introduce los promotores de CO.
1975	Petróleo Phillis desarrolla el antimonio para la reducción del níquel.
1981	TOTAL inventa la regeneración de dos etapas para el procesamiento de residuos.
1983	Mobil reporta el primer uso comercial del ZSM-5 octano/olefinas como aditivo en FCC.
1985	Mobil inicia la instalación cerrada del sistema de ciclones en las unidades de FCC.
1994	La Corporación Coastal conduce las pruebas comerciales con tiempos de residencia muy cortos para la selectividad de la desintegración.

Tabla 1.1. Evolución del proceso FCC desde los años 60's [24]

Por otro lado, la gran cantidad de fuentes contaminantes que utilizan gasolina como combustible, han generado severos problemas ambientales, destacando principalmente los vehículos automotores que son los mayores generadores de SO_x y NO_x. Este ha sido un conflicto mundial que ha provocando el surgimiento de nuevas regulaciones ambientales

2. EL PROCESO DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA

El proceso FCC constituye la conversión primaria de una refinería integrada. Existen aproximadamente 400 unidades operando en todo el mundo, con una capacidad aproximada de procesamiento de 12 millones de barriles por día [24]. En la figura 2.1 podemos observar la ubicación del proceso FCC dentro del esquema resumido de una refinería.

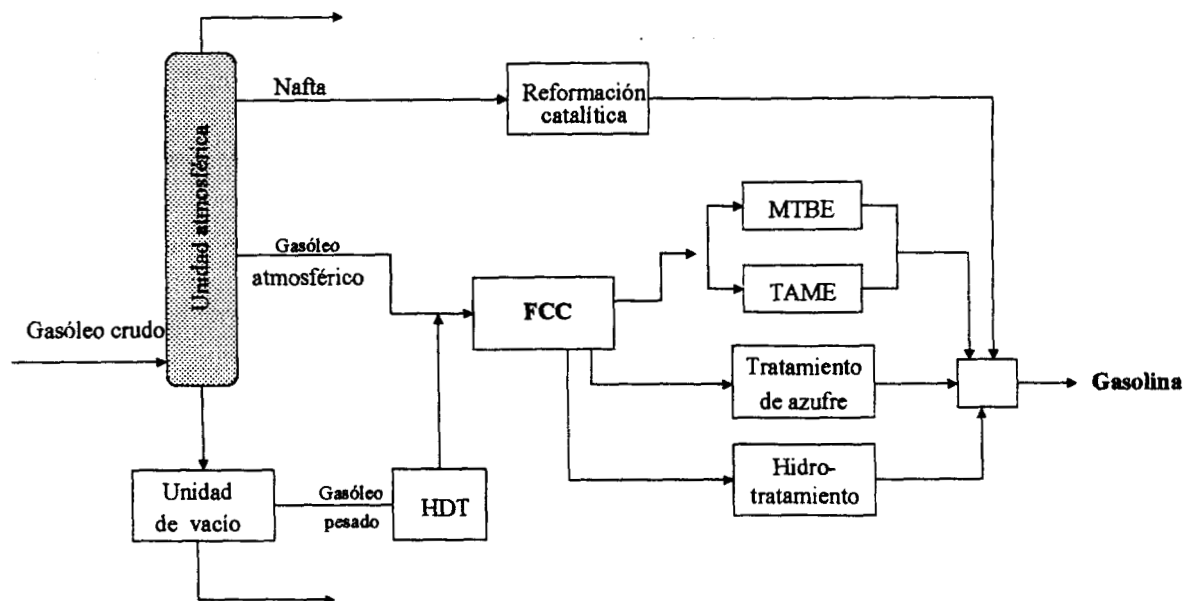


Fig. 2.1 Ubicación del proceso FCC en la refinería.

Debido a la necesidad de procesar cargas más pesadas, las condiciones de operación de la unidad de FCC han variado notablemente. Además, los altos niveles de contaminación de catalizadores por metales, provocan un aumento en el consumo de catalizador como se

muestra a continuación. Observemos como en Estados Unidos, ha aumentado el número de unidades que procesan residuos pesados en los últimos 30 años y el efecto que se presenta en el aumento de consumo de catalizador (Fig. 2.2) [5].

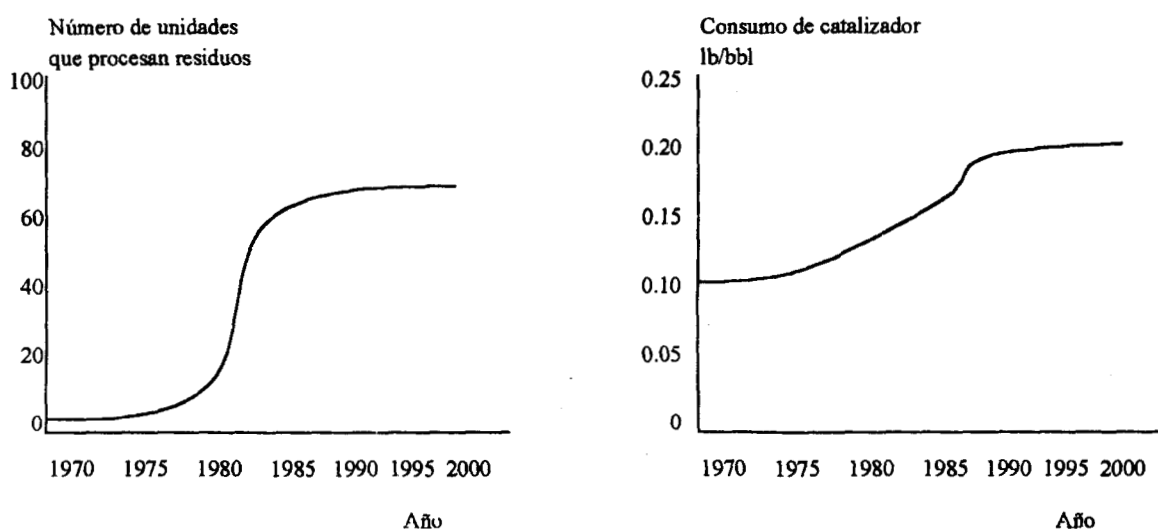


Fig. 2.2 Incremento de residuos en las unidades de FCC en Estados Unidos.

Para proveer un claro entendimiento de la operación de la unidad de FCC, es necesario presentar la descripción del proceso y cada una de sus secciones principales. Por otro lado, también es necesario conocer los métodos de caracterización de la carga de alimentación, como se presenta en esta sección. La unidad industrial de FCC cuenta con 7 secciones que se mencionan a continuación :

1. Precalentamiento de la alimentación
2. Reactor
3. Regenerador
4. Agotador de catalizador
5. Fraccionador principal
6. Planta de gas
7. Sección de tratamiento

Cada una de estas secciones tiene características y funciones específicas dentro del proceso. En este trabajo nos enfocaremos al reactor de desintegración catalítico, por esta razón, se enfocará el análisis en esta parte del proceso, desarrollando el modelo del sistema de craqueo “reactor-regenerador”. En esta parte se presentan las operaciones principales de la desintegración, donde se han desarrollado las principales innovaciones del proceso. A continuación se describen estas unidades principales.

2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La desintegración catalítica, es un proceso en el cual una alimentación de gasóleo es fracturada en un reactor (llamado “riser”) en presencia de un catalizador sólido. Este promueve el mecanismo de reacción de desintegración, acompañado por el depósito de coque sobre el sólido, disminuyendo la actividad del catalizador debido a un bloqueo de los sitios activos. El catalizador es separado de los productos de reacción en la parte alta del reactor, siendo transportado hacia el regenerador para la recuperación de su actividad mediante el quemado del coque depositado en presencia de aire. El sólido que circula entre el reactor y el regenerador actúa como un acarreador de energía, debido a que el calor absorbido por el catalizador en el regenerador, provee la energía necesaria para vaporizar la alimentación y llevar a cabo las reacciones de desintegración en el riser.

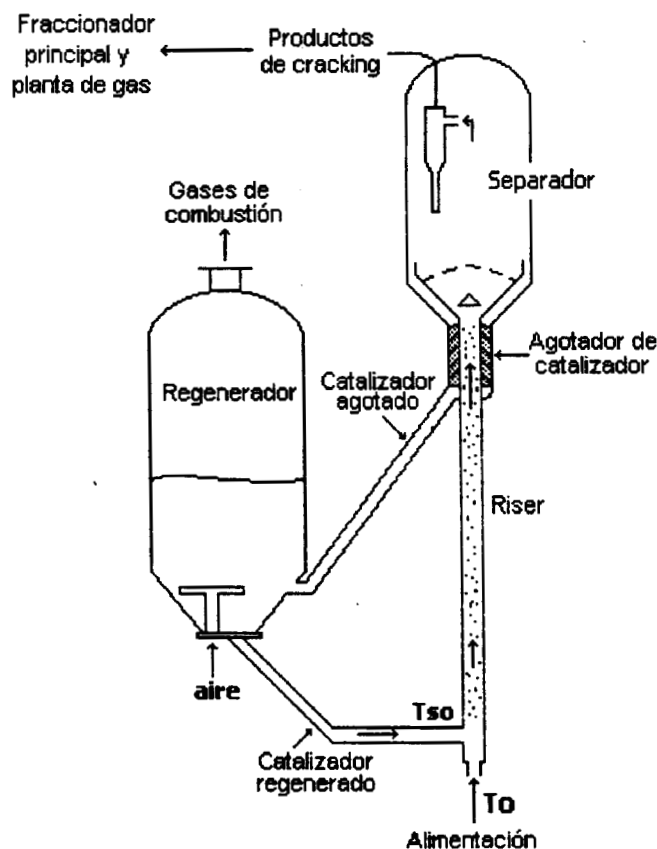


Fig. 2.3 Unidad típica industrial de FCC.

Los vapores de productos salen por el domo del reactor y son recuperados en el fraccionador principal y en la planta de gas. El fraccionador se encarga de separar los productos más pesados de la gasolina y los ligeros. Posteriormente la planta de gas separa la gasolina de los compuestos ligeros como C_3 's y C_4 's (gas seco). Estos productos contienen compuestos de azufre y necesitan ser tratados antes de ser utilizados. (Fig. 2.3) [31]

2.1.1 SECCIÓN DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA

El riser se describe como un lecho transportado que opera de la siguiente manera: a la entrada del reactor, se pone en contacto una alimentación de gasóleo parcialmente vaporizada en un intervalo de temperatura entre 280°C y 340°C con el catalizador regenerado entre 670°C y 700°C ; esto provoca la vaporización del gasóleo generando una mezcla de gas y sólido que asciende, el sólido viaja con una velocidad relativamente menor a la del gas debido a la diferencia entre densidades. En la salida del reactor se encuentra el separador, el cual contiene un sistema de ciclones que se encargan de enviar los productos hacia el fraccionador principal y al catalizador hacia el regenerador (Fig. 2.4).

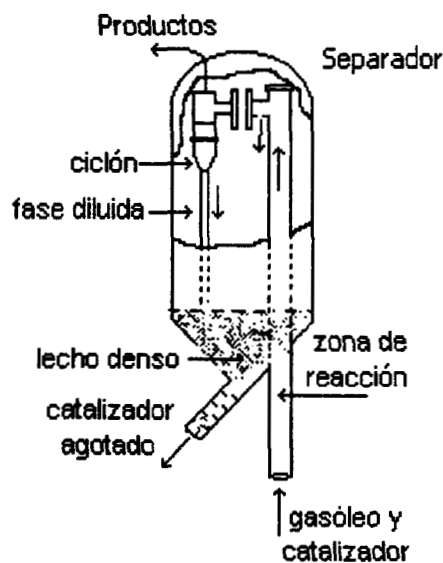


Fig. 2.4 Sección de reactor-separador.

La operación de la unidad industrial de FCC está determinada por la necesidad de calor en la sección del reactor, indispensable para el calentamiento y la vaporización de la alimentación, así como para las reacciones endotérmicas de craqueo. El calor necesario para el funcionamiento de la unidad, es proporcionado por el coque quemado dentro del regenerador.

2.1.2 SECCIÓN DE AGOTAMIENTO DEL CATALIZADOR

Dado que el catalizador promueve la desintegración en el riser, este se cubre con una capa aceitosa y coque que le impide ser utilizado nuevamente. Por lo tanto, como un paso preliminar a la eliminación del coque en el regenerador, el catalizador gastado es transferido desde el separador pasando por la sección de agotamiento (figura 2.5). En esta parte del proceso, el catalizador pasa en contracorriente a un flujo de vapor introducido abajo del agotador.

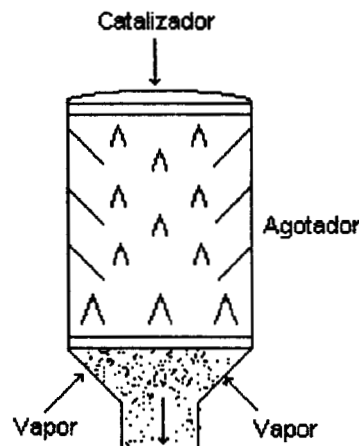


Fig. 2.5 Sección de agotamiento del catalizador.

La función de la sección de agotamiento es eliminar los vapores de hidrocarburos absorbidos en el catalizador durante su paso en el reactor de desintegración. Esta sección es importante su buen funcionamiento, ya que una falla para agotar adecuadamente al catalizador, causará un incremento significativo en la cantidad de aire requerida para la regeneración.

2.1.3 SECCIÓN DE REGENERACIÓN

El regenerador tiene dos funciones principales: restaurar la actividad del catalizador y abastecer el calor para las reacciones de desintegración en el reactor. El catalizador gastado entra al regenerador conteniendo entre 8 y 2.5 % en peso de coque, dependiendo de la calidad de la carga de alimentación. Los componentes del coque son carbono, hidrógeno y trazas de azufre y nitrógeno. Las reacciones típicas de combustión pueden resumirse en la tabla 2.1 y asumir un valor para cada una de las entalpías de reacción [24]

	Kcal/Kg de C, H ₂ o S
C + ½ O ₂ → CO	2,200
2CO + O ₂ → 2CO ₂	5,600
C + O ₂ → CO ₂	7,820
H ₂ + ½ O ₂ → H ₂ O	28,900
S + ^x / ₂ O ₂ → SO _x	2,209
N + ^x / ₂ O ₂ → NO _x	

Tabla 2.1 Reacciones típicas en el regenerador

Para llevar a cabo el proceso, es necesario tener los requerimientos: combustible, oxígeno y temperatura de ignición. El combustible es el coque sobre el catalizador, el oxígeno es suministrado como parte del aire inyectado por el soplador y la temperatura de ignición puede provenir de una fuente externa (en el arranque del proceso), o bien por la temperatura del sólido en el regenerador. La combustión del coque se lleva a cabo a temperaturas superiores a 420°C, por lo tanto, la eficiencia de la combustión así como la regeneración del catalizador se mejoran a altas temperaturas. El regenerador tiene dos regiones: la fase densa y la fase diluida. En la fase densa se encuentra la mayor concentración de sólido y se localiza en la entrada del distribuidor del aire (Fig. 2.6)

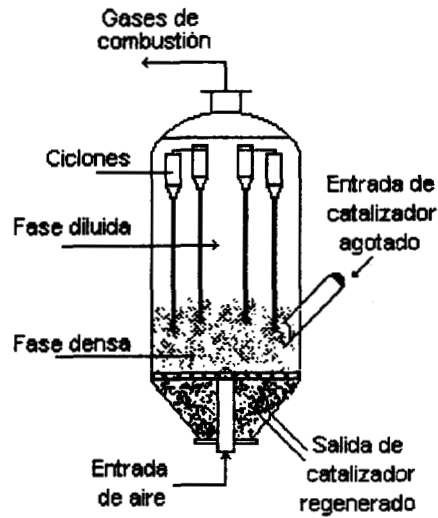


Fig. 2.6. Sección de regeneración.

El calor que se suministra al regenerador puede obtenerse por tres vías:

- ✓ Entrada de catalizador gastado
- ✓ Entrada de aire para la combustión
- ✓ Combustión de coque presente.

De la misma forma, el calor removido del regenerador puede deberse a:

- ✓ Flujo de salida del catalizador hacia el reactor de desintegración.
- ✓ Salida de los gases de combustión.

Más detalles acerca de los fenómenos que ocurren dentro del regenerador, así como los aspectos sobre la desactivación del catalizador por depósitos de coque, se abordarán en las siguientes secciones.

2.2 CARACTERIZACION DE CRUDO

Los crudos están constituidos por una mezcla de miles de compuestos diferentes, estos pueden ser simples como CH_4 (metano), hasta muy complejos como $\text{C}_{85}\text{H}_{60}$. Generalmente todos son combinaciones de átomos de carbono e hidrógeno, llamados hidrocarburos. La característica más importante de cada uno de estos compuestos es su temperatura de ebullición; esta propiedad es la más usada en la industria del petróleo. A partir de esta base, puede generarse una curva de destilación, la cual se presenta como un gráfico de temperatura de ebullición contra un porcentaje evaporado (Fig. 2.6) [33]. Cada tipo de crudo tiene una única curva de destilación (TBP), que es característica del tipo de compuestos presentes en el crudo. Generalmente a mayor número de átomos de carbono, el punto de ebullición es más alto.

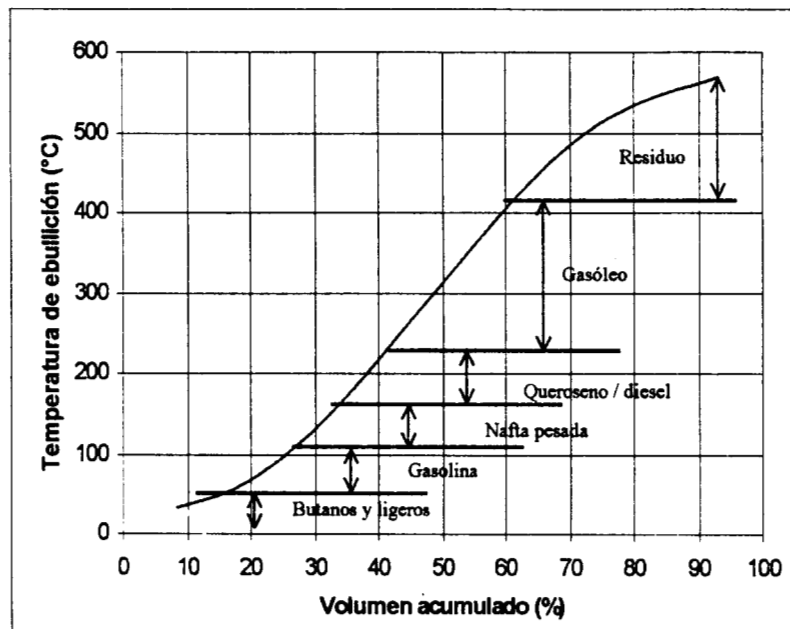


Fig. 2.6 Curva de destilación de gasóleo crudo.

El crudo puede caracterizarse por fracciones o cortes, estos son grupos de compuestos que se encuentran entre una temperatura de ebullición y otra, llamados puntos de corte. En este trabajo nuestro principal interés es la fracción que corresponde al gasóleo de vacío, ya que

éste constituye la alimentación del reactor de craqueo catalítico, responsable de la producción de gasolina y otros subproductos

Temperatura	Fracción o corte
Menor de 32°C	Butanos y ligeros
32-104°C	Gasolina
104-157°C	Nafta pesada
157-232°C	Keroseno / diesel
232-427°C	Gasóleo de vacío
Mayor de 427°C	Residuo

Tabla 2.2. Fracciones de una carga típica de crudo.

Las refinерías procesan diferentes tipos de crudos y debido a que la calidad de estos crudos fluctúa, puede ocurrir lo mismo con las propiedades de carga. De esta forma, la caracterización de la alimentación es el proceso de determinar las propiedades físicas y químicas, representando uno de los más importantes requerimientos en el proceso. Puede suceder que dos alimentaciones con similares intervalos de puntos de ebullición, exhiban diferencias en el desarrollo de las reacciones de desintegración y por consiguiente, en el rendimiento de productos.

Como se mencionó anteriormente, el conocimiento de las propiedades de la alimentación y su impacto en el funcionamiento de la unidad, son esenciales en la operación del proceso. Para realizar la caracterización existen técnicas analíticas sofisticadas como una espectrometría de masas, para determinar la composición completa de la alimentación de una unidad de FCC, sin embargo, esta no se lleva a cabo en el ámbito industrial debido a que no se dispone del equipo en la planta. Para un mejor análisis de la composición de la alimentación, deberán determinarse tanto las propiedades físicas y químicas como se muestra en el siguiente capítulo.

2.2.1 GASÓLEO DE VACÍO

El gasóleo de vacío constituye uno de los productos intermedios provenientes de la destilación de vacío del crudo. Esta fracción es una de las más pesadas, con un rango de temperatura de ebullición entre 232°C y 427°C (Tabla 2.2), sin embargo, la severidad del proceso de desintegración, hace posible la utilización de esta carga pesada como alimentación al reactor para la producción de gasolinas y otros productos.

Para obtener una buena caracterización de la alimentación de gasóleo, es necesario determinar las propiedades físicas y químicas del hidrocarburo, sin embargo, debido a lo sofisticado de las técnicas analíticas no resulta práctica la determinación de la composición química de la alimentación. De esta forma, con frecuencia las propiedades físicas son usadas para medir cualitativamente la composición de gasóleo. Las propiedades más ampliamente usadas a nivel industrial por las refinerías son las siguientes:

-
- Gravedad específica
 - Curvas de destilación
(Factor Kuop)
 - Índice de refracción
 - Número e índice de bromo
 - Viscosidad
 - Pruebas Conradson, Métodos de
Ramsbotton y Heptano insoluble
-

Tabla 2.3. Propiedades físicas de los hidrocarburos.²

Esta es una descripción de las propiedades que se toman en cuenta en una refinería para caracterizar las cargas de alimentación durante la operación. Sin embargo, para realizar estudios de investigación, es necesario que se considere alguna otra descripción en

términos moleculares, que nos permita proponer una estrategia de análisis del proceso FCC.

Debido a la gran cantidad de especies presentes en las fracciones del petróleo, es necesario definir los constituyentes moleculares más importantes que se encuentran en la fracción de alimentación del reactor de desintegración, ya que a pesar de los estudios realizados, no ha sido posible conocer el mecanismo de reacción real que se lleva a cabo en el reactor durante la desintegración del gasóleo. Estos miles de compuestos presentes en el gasóleo de vacío, pueden organizarse en grupos moleculares denominados lumps [23].

Lump	Naturaleza química
Gasóleo (alimentación)	Parafinicos
>350°C	Olefinicos
P.M. = 400g/mol	Nafténicos con 1 a 3 ciclos
	Nafténicos con más de tres ciclos
	Aromáticos
	Poliaromáticos

Tabla 2.4. componentes químicos del gasóleo.¹¹

Una propuesta de agrupamiento muy utilizada en el craqueo catalítico es la que se muestra en la tabla 2.4, esta toma como base 4 familias químicas, que son: parafinas (P), olefinas (O), nafténicos (N) y aromáticos (A). Esta descripción de la naturaleza química es muy importante, ya que constituye la base de las reacciones elementales en la desintegración cuando se obtiene de crudos ligeros de gasóleo, los cuales están formados entre el 50 y 65% en peso de la alimentación total de parafinas. Estas moléculas están disponibles y son fácilmente fraccionadas hacia olefinas, y a su vez puede generar naftenos y compuestos aromáticos. También las olefinas se fraccionan para dar compuestos cada vez más pequeños en peso molecular. La combinación de todos estos compuestos originan la composición de productos obtenidos por los procesos de FCC, como gasolina principalmente y en menor cantidad gases ligeros y coque (depositado sobre el catalizador).

A nivel industrial, existen varios métodos para predecir la fracción de PONA. Una vez que la configuración molecular es conocida, el modelo cinético puede ser desarrollado para predecir los rendimientos de los productos. A nivel investigación, en los últimos años los avances que se han alcanzado demuestran que el tipo de modelo cinético es muy importante en el modelado de un reactor de desintegración, ya que se ha demostrado (Harding, 1996) [14] que la selectividad de los productos del proceso FCC son ampliamente dependientes de las propiedades del gasóleo. Harding hace la descripción de un método de caracterización de la reactividad de los componentes de la alimentación, separándola en fracciones en función del rango de ebullición y el tipo químico de los componentes.

2.3 CATALIZADORES DE DESINTEGRACION CATALITICA

Una gran parte del desarrollo del proceso FCC, ha estado enfocado en el desarrollo de catalizadores. Históricamente en el uso de catalizadores puede distinguirse dos etapas: el periodo “amorfo” (arcillas) y el periodo “cristalino (zeólita)” (Tabla 2.5) [5]. Inicialmente se utilizaban arcillas naturales, posteriormente tuvo lugar la utilización de catalizadores sintéticos amorfos como la silica-alúmina, siendo remplazados por catalizadores con altos porcentajes de alúmina. Con esto se han generado catalizadores altamente activos, favoreciendo la selectividad de la gasolina y el coque, mejorando la estabilidad, pero bajando un poco el índice de octano.

Año	Primer uso
1942	Catalizadores bajos en alúmina
1947	Catalizadores sintéticos
1952	Catalizadores altos en alúmina
1964	Catalizadores zeolíticos
1967	Catalizadores ultra-estables
1974	Promotores de la combustión completa de monóxido de carbono (aditivos)
1975	Reducción de metales
1978	Catalizadores para incremento del octano
1980	Catalizadores resistentes a los metales, reductores de SO _x (aditivos), actividad de matriz controlada
1983	Aditivos de incremento de octano ZSM-5
1984	Trampas de vanadio
1985	Extracción de aluminio de la estructura de la zeolita
1986	Estabilización química de la zeolita Y i.e. re inserción de la estructura de silicón
1987	Nuevo énfasis en la tecnología de matriz
1988	Mejoramiento de las estructuras zeolíticas con bajos defectos

Tabla 2.5 Desarrollo de los catalizadores de desintegración catalítica

Por consiguiente, aparece una serie de catalizadores de alta actividad cuando se introducen las zeolitas en una matriz, típicamente de sílica-alúmina. Estos catalizadores promueven la disminución en la formación de coque y en el sobre-rompimiento de la gasolina. Este fenómeno generó gran impacto en la operación y el diseño del proceso FCC.

Actualmente se busca un incremento en el octanaje de la gasolina, ya que una de las opciones para lograrlo es elevar la temperatura del reactor, pero esto podría provocar también una mayor generación de gases. Por lo tanto, en la operación industrial como en las pruebas de laboratorio se utiliza un catalizador zeolítico dentro de una matriz de sílica-alúmina, sobre el cual deben analizarse los siguientes parámetros.

- *Distribución del tamaño de partícula* (Indicador de las propiedades de fluidización).
- *Área superficial* (Se relaciona con la actividad del catalizador fresco).
- *Porcentaje en peso de sodio* (juega un papel en la manufactura del catalizador).
- *Porcentaje en peso de tierras raras* (provee actividad y estabilidad térmica).

El catalizador usado en el proceso de desintegración catalítica se produce como partículas microscópicamente pequeñas con una estructura porosa, cada una de éstas tiene en promedio 60 micrones (μ) de tamaño. Además, las partículas deben tener una gran área superficial, con objetivo de aumentar el efecto catalítico.

La mayoría de los avances obtenidos en materia de catalizadores de desintegración, aplican las condiciones más severas sobre los siguientes aspectos:

- Estabilidad del catalizador
- Selectividad
- Resistencia a envenenamiento por metales
- Actividad de desintegración de residuos
- Aumento de octanaje en la gasolina
- Disminución de emisiones de SO_x y NO_x

2.3.1 DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

Los catalizadores utilizados en el proceso de la desintegración, están expuestos al fenómeno de la “desactivación”. Esta desactivación puede ocurrir de dos formas: física, presentándose principalmente con el sinterizado, la oclusión y la atrición; o bien la desactivación química, que puede clasificarse en dos tipos: reversible e irreversible. A continuación describiremos como se presentan los dos tipos de desactivación química .

a) Desactivación reversible

Este tipo de desactivación se presenta cuando el catalizador fresco entra al reactor de desintegración (riser) y el coque que se produce durante las reacciones, se deposita sobre él. Sin embargo, el coque (compuestos carbonáceos) es quemado en el regenerador, devolviendo al sólido su actividad. Aunque la cantidad de coque removido del catalizador es suficiente para que sea enviado al riser y nuevamente se lleven a cabo las reacciones de desintegración, existe una parte que se preserva en el sólido, dando origen a un catalizador de equilibrio.

El catalizador de equilibrio puede tener hasta cinco veces menos área superficial que el catalizador fresco, conteniendo el porcentaje de coque que no pudo ser removido completamente durante la regeneración. Este coque residual reduce el área superficial del catalizador, disminuyendo su actividad.

b) Desactivación irreversible

Otra forma de desactivación se presenta cuando los metales presentes en el gasóleo, como níquel y vanadio, atacan al catalizador, destruyendo la estructura de la zeolita. Por otro lado, también puede presentarse una desactivación por la exposición del sólido al vapor y la

temperatura. Esto es probablemente el resultado del cierre de los poros del catalizador, lo cual resulta en una reducción en el área superficial efectiva.

La “actividad catalítica” es una medida de la capacidad de trabajo o función de un catalizador de desintegración fluida. Es uno de los factores más importantes para determinar la operación óptima de un reactor de FCC y obtener los mejores rendimientos de los productos valiosos. Lo anterior ha generado que se realicen muchos estudios sobre la desactivación de los catalizadores.

Uno de los estudios más importantes es el de Voorhies [28], quien fue uno de primeros investigadores en determinar los aspectos importantes de la desactivación. Voorhies es quien determinó que la formación de carbón en la desintegración catalítica depende del tipo de catalizador, de la alimentación y de las condiciones de operación, existiendo una uniformidad intrínseca en la ruta de los depósitos carbonáceos sobre el catalizador, que se incrementa con el tiempo.

$$C_c = A \cdot \theta^n \quad (1)$$

Finalmente se presenta una expresión que relaciona el porcentaje de carbón formado sobre el catalizador, como una función logarítmica del tiempo transcurrido. Este tipo de expresión es útil para un cierto tipo de catalizador, de alimentación y una cierta temperatura.

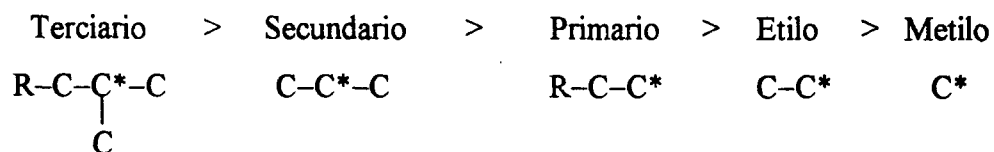
2.4 REACCIONES PRESENTES EN LA DESINTEGRACION

El craqueo catalítico es un proceso en el cual, el gasóleo de vacío y los residuos son convertidos principalmente en gases olefinicos y gasolinas de alto octano. El mecanismo de reacción que se promueve, puede explicarse por medio de la teoría del ion carbenio, además las reacciones de craqueo son acompañadas por la formación de coque sobre el catalizador.

Las reacciones catalíticas pueden ser clasificadas en dos grandes categorías:

- 1) Ruptura de las moléculas de gasóleo
- 2) Rearreglo secundario y sobre ruptura de productos

Cuando se pone en contacto el gas con un catalizador sólido, ocurre la formación de los átomos de carbono cargados positivamente llamados carbocationes, los cuales en un futuro pueden subdividirse en iones *carbenios* y *carbonios*. La carga de los iones carbonios no es estable y los sitios ácidos del catalizador probablemente no son lo bastante fuertes para formar una gran cantidad de éstos iones. Como se mencionó anteriormente, casi toda la química de la desintegración catalítica está representada por la química del ion carbenio. La estabilidad de los iones carbenios depende de la naturaleza de los grupos alquílicos adjuntos a la carga positiva como se muestra a continuación:



En un estado inicial, la desintegración involucra una serie de reacciones simultáneas. Algunas de estas reacciones son endotérmicas y algunas son exotérmicas. Cada reacción tiene un calor de reacción asociado y el calor total de reacción se refiere a la suma de todas

las reacciones. A pesar de que algunas de las reacciones son exotérmicas, la red de reacción es endotérmica.

225977

MECANISMO DE REACCION¹¹

Esta descripción es una primera aproximación del mecanismo general de reacción, que se presenta cuando un hidrocarburo reacciona sobre la superficie de un catalizador sólido. Esta serie de reacciones se encuentran en función de las familias presentes en la alimentación de gasóleo.

I) Rompimiento de parafinas hacia olefinas ligeras y parafinas:



II) Rompimiento de olefinas hacia olefinas ligeras:



III) Cadenas alquílicas aromáticas generan reacciones de desalquilación:



IV) Rompimiento en posición β de cadenas alquílicas aromáticas:



V) Rompimiento de hidrocarburos nafténicos hacia olefinas:



AODM COORDINACION DE SERVICIOS DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

VI) Transferencia de hidrógeno:

- Nafteno + olefinas → aromático + parafinas
- Nafteno-aromático + olefinas → coque + parafinas (7)
- Precursor de coque

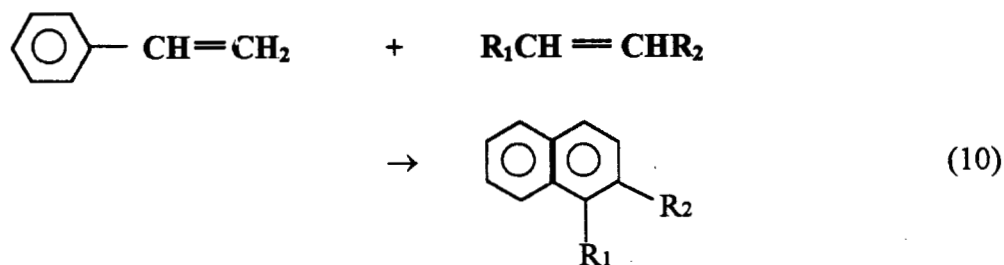
VII) Isomerización:



VIII) La transferencia de una cadena alquímica de un aromático a otro:



IX) Reacciones de condensación:



Cada una de estas reacciones químicas es el resultado de pasos elementales que involucran un ion carbonio como intermediario, este a su vez, es función del sitio ácido presente en el catalizador. Como podemos observar, la determinación de un solo mecanismo no es posible, debido a una gran variedad de sitios activos presentes en los catalizadores heterogéneos. Estos no sólo difieren en la fuerza ácida, sino también en su naturaleza. Además, se sugiere también que las reacciones ocurren en un rango limitado de energía de los sitios activos. Surge entonces la necesidad de abordar algunos aspectos acerca de los catalizadores que se utilizan en la desintegración catalítica, como se muestra en el capítulo siguiente.

3. DESCRIPCIÓN DE LOS MODELOS

3.1 LOS ESQUEMAS AGLOMERADOS

Una característica de las fracciones del petróleo, es la presencia de cientos o miles de especies químicas. De esta forma, la cantidad de reacciones involucradas hace que el proceso de desintegración se vuelva verdaderamente complejo. Esto ha dado origen a la necesidad de “agrupar” o concentrar muchas de las especies individuales en pseudoespecies o pseudocompuestos (lumps), con el objetivo de desarrollar una cinética basada en una secuencia de reacciones simplificada.

Uno de los primeros autores en estudiar los aspectos cinéticos de la desintegración catalítica fue Blanding [6], determinando tanto la naturaleza de la reacción, como la conversión obtenida. Los modelos cinéticos basados en pseudocompuestos, toman gran importancia a partir del estudio presentado por Weekman y Nace en 1979 [30], en este trabajo se consideran tres grupos característicos de productos y reactivos: la alimentación total de gasóleo (L_1), la gasolina producida (L_2) y los gases junto con el coque producidos (L_3).

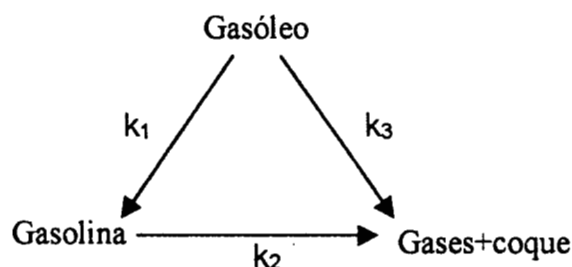


Fig. 3.1. Sistema de tres lumps

Usualmente este modelo puede determinar tanto la conversión total de gasóleo y la transformación selectiva de gasóleo en gasolina. La simplicidad del modelo permite analizar la interacción de las variables de operación, observando el comportamiento del

sistema y evaluando los parámetros cinéticos. Sin embargo, se presenta una desventaja cuando se mantiene agrupado al coque con los gases, ya que no puede analizarse la cinética de desactivación claramente, ni la cantidad de coque producido, siendo esta la cantidad más importantes a conocer debido al papel tan importante que juega dentro del proceso FCC.

El uso del modelo cinético de tres lumps ha sido muy importante en muchos de los estudios sobre desintegración catalítica, debido a la simplicidad por el número reducido de parámetros cinéticos. También es útil para la realización de estudios que pretenden evaluar los aspectos hidrodinámicos [13], de diseño de reactores [Avidan 1990] o aspectos cinéticos de una mezcla de reacción compleja [Harding, 1996; Pitault, 1996; Sugungun, 1998].

Sin embargo, la necesidad de formular modelos más descriptivos en términos de las cantidades medidas industrialmente, ha obligado a muchos investigadores a incrementar el número de lumps, generando modelos cinéticos de cuatro o más lumps. Dentro de los esquemas cinéticos de cuatro lumps, son varios los autores que han desarrollado estudios; como Yen y col. [2] quienes basándose en el modelo de Weekman, separan al coque de los gases para predecir su rendimiento de forma independiente.

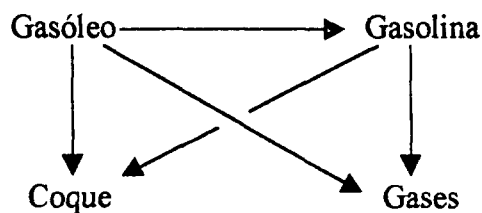


Fig. 3.2. Sistema de cuatro lumps

Este tipo de modelo puede resultar más representativo, sin embargo, la tendencia se ha manifestado hacia cinco o más número de lumps como lo describimos a continuación. Ancheyta [1] propuso un modelo de cinco lumps que involucra siete constantes cinéticas y una para la desactivación del catalizador, prediciendo los rendimientos de un reactor de

microactividad. Maya-Yescas y López-Isunza [22] también propusieron un modelo cinético de cinco lumps para la simulación dinámica y en estado estacionario de un reactor de FCC. Los grupos de compuestos consideran gasóleo de vacío, gasóleo ligero, gasolina, gases volátiles y coque (Fig. 3.3). En el modelo se considera una cinética de segundo orden para el gasóleo y de primer orden para el resto de los agrupamientos.

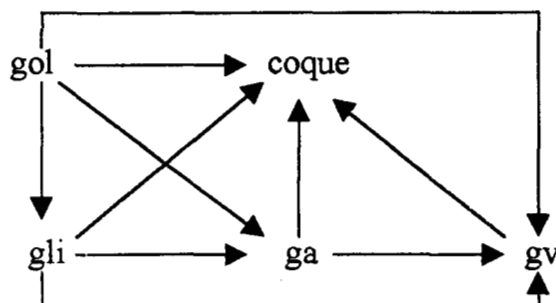


Fig. 3.3. Sistemas cinéticos de cinco lumps

Hasta este momento, hemos presentado modelos que se han basado en el punto de ebullición como criterio para definir los grupos de compuestos, sin embargo, ha existido otra dirección para la definición de los lumps. Nos referimos a los modelos que pretenden una descripción más fundamental de la carga de alimentación de gasóleo, y de los productos más importantes de la desintegración. Este criterio mencionado se refiere a los grupos de familias que se han identificado dentro de las mezclas complejas de gasóleos.

De esta forma, se han propuesto modelos de seis o más grupos de compuestos; como el desarrollado por Jacob en 1976 [15] proponiendo un modelo de diez lumps como se muestra en la figura 3.4. En este estudio se separa al gasóleo de carga en especies agrupadas en parafinas, nafténicos, y anillos aromáticos. Además, se introduce el efecto de la cantidad de nitrógeno presente y el decaimiento de la actividad del catalizador. En este modelo las constantes cinéticas se mantienen independientes de la composición de la carga. Este aspecto es muy importante, ya que gracias a este tipo de modelo, se puede predecir el comportamiento de la desintegración para una gran variedad de composición en la

alimentación y posteriormente, se conoce el rendimiento y selectividad de los productos importantes como gasolina, ligeros, etc.

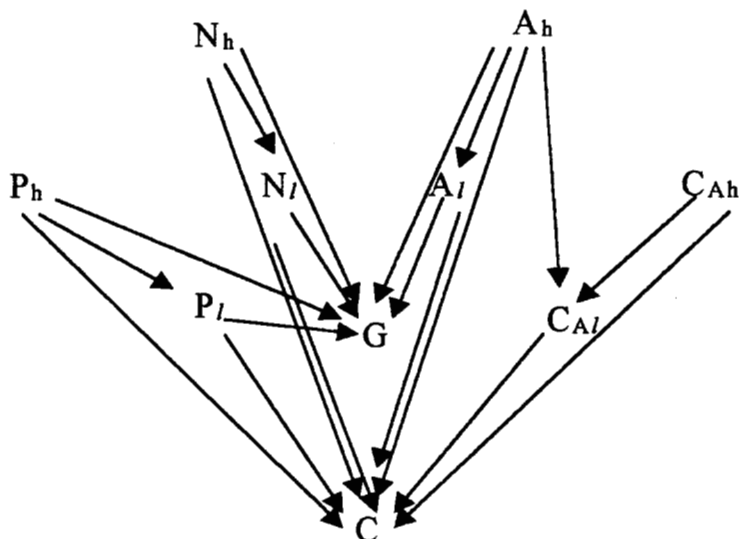


Fig. 3.4. Sistema de diez familias de compuestos

Este tipo de modelos basados en familias de moléculas ha sido muy utilizado en los últimos años, según el interés específico de cada estudio. En 1994, Pitaut y col. [23] se basaron en el mismo criterio y desarrollaron una descripción molecular de la composición de la alimentación con cuatro familias básicas: parafinas, olefinas, nafténicos y aromáticos (Figura 3.5). El esquema de reacción involucraba, en promedio, 15 a 20 reacciones basadas en el método de “evento-simpie” [11] y con un orden de reacción de 1 para todas las reacciones involucradas.

En trabajos muy recientes como el de Jinsen en 1999 [13], cuyo objetivo principal se encuentra en la evaluación de aspectos hidrodinámicos, utiliza un modelo cinético de 13 lumps en función de la composición de la estructura de grupos como: parafinas, nafténicos, aromáticos, gasolina y coque. Otro trabajo que analiza los aspectos de una cinética más compleja es el realizado por Sugungun [25], el cual propone un modelo con cinco etapas de

reacción y los productos del rompimiento de gasóleo agrupados como: gasóleo pesado y ligero, gasolina, butanos y butenos, propanos y propilenos, gases secos y coque.

Lump	Naturaleza química
Gasóleo (alimentación) >350°C P.M. = 400g/mol	Parafínicos Nafténicos con 1 a 3 ciclos Nafténicos con más de tres ciclos Aromáticos
Aceite cíclico ligero 215-350°C P.M. = 200g/mol	Parafínicos Olefínicos Olefínicos nafténicos Nafténicos Aromáticos
Gasolina C ₅ - 215°C P.M. = 100g/mol	Parafínicos Olefínicos Olefínicos nafténicos Nafténicos Aromáticos
Gases C ₃ -C ₄ P.M. = 50g/mol	Parafínicos Olefínicos
Coque P.M. >= 400g/mol	

Fig. 3.5. Composición de los lumps como función de familias básicas.

Como se ha observado, el aumento en el número de lumps está directamente relacionado con el incremento en el número de parámetros cinéticos (constantes de velocidad de reacción k 's, energías de activación y entalpías de reacción), debido a la cantidad de reacciones que se involucran en el rompimiento de compuestos. La evaluación de dichos parámetros se vuelve muy compleja, esto implica que se propongan criterios para determinar el mejor modelo de agrupamiento, considerando el número de grupos adecuado a las necesidades de la investigación.

3.2 REACTOR DE DESINTEGRACION CATALITICA

Aunque desde los inicios del proceso de desintegración en los años 20's, se realizaron cambios en la tecnología utilizada, fue durante el transcurso de los años 50's que se comenzó a utilizar una combinación de dos lechos fluidizados densos (el reactor y el regenerador) y dos líneas transportadas. La consideración más importante entre estos dos reactores es su operación adiabática, donde se aprovecha el calor generado en el regenerador para la evaporación y las reacciones de desintegración en el riser. El catalizador transfiere el calor de la región caliente (regenerador) hacia la región fría (reactor) y viceversa.

En la mayoría de los estudios realizados sobre el modelado de los reactores de desintegración catalítica, podríamos considerar dos niveles: el experimental y el industrial. Para un nivel de laboratorio, resultan más fáciles de operar los reactores de lecho fijo, sin embargo, las mayores aplicaciones industriales se obtendrían a partir de los reactores móviles y de lecho fluidizado. El principal objetivo es interpretar los datos obtenidos experimentalmente y relacionarlos con los que se observan industrialmente.

Uno de los primeros trabajos sobre modelamiento de reactores de desintegración, es presentado por Weekman y col. [29], donde se estudia la conversión de gasóleo hacia gasolina principalmente en tres diferentes reactores: de lecho fijo, móvil y fluidizado. Basados en principios cinéticos se relacionan y comparan dichos reactores, determinando tanto los intervalos de operación, como las limitaciones para cada uno de ellos.

El proceso FCC está en un constante desarrollo tecnológico, con especial modernización en el reactor de desintegración (también llamado riser). Esto puede observarse en el estudio desarrollado por Sugungun [25], este considera un bloque entre el riser y el separador. En el reactor se considera como un flujo pistón ideal a la mezcla de reacción+catalizador; al separador se le considera como un RCTA.

En la mayoría de los modelamientos matemáticos del proceso de desintegración, se han considerado los lechos fluidizados y móviles para el riser. Para el regenerador, la mayor parte de los estudios se enfocan en un comportamiento de lecho fluidizado con dos fases, que pueden modelarse como RCTA. Además, casi todos los trabajos han despreciado el transporte tridimensional, tomando en cuenta solamente los efectos en la dirección del flujo de la mezcla reaccionante. Sin embargo, actualmente se han encontrado en la literatura algunos estudios que han decidido considerar todas las posibilidades. Tal es el caso de Jinsen [13] quien modela una gran variedad de interacciones que dependen del flujo y de la reacción de dos fases. Su modelo es tridimensional y considera flujo turbulento, enfocando su interés en la hidrodinámica del sistema.

En nuestro caso de estudio, deseamos utilizar el conocimiento sobre la cinética de los sistemas de reacción, así como sobre los procesos de transporte que se desarrolla en las unidades FCC, con el objetivo de desarrollar un modelo matemático que nos permita describir el proceso en cada uno de los reactores: riser y regenerador.

A continuación presentamos algunos resultados observados industrialmente en las variables de operación.

3.2.1 LOS EFECTOS ESPERADOS POR LA VARIACIÓN DE PARÁMETROS OPERACIONALES

A nivel industrial, existen algunos parámetros que son muy importantes en la operación de un reactor de desintegración, ya que determinan las condiciones de salida de los productos, afectando su rendimiento y selectividad y no olvidemos que este es uno de los objetivos principales del proceso. Debido a esto, presentamos algunos aspectos sobre los efectos que, según los reportes de una planta industrial, se esperarían con la variación de algunos de los parámetros operacionales.

a) Temperatura de salida del riser

La temperatura de salida del riser es considerada en la industria como la temperatura de reacción, y es una variable muy importante en la operación de la unidad. Debido a que es función de la temperatura del catalizador proveniente del regenerador, el cual se pone en contacto con la carga de gasóleo a la entrada del reactor de desintegración. Como consecuencia de la mezcla de estas corrientes se genera un cambio en la temperatura del catalizador y de la mezcla. Estas variaciones afectan finalmente a la conversión, por lo que es importante mantener un intervalo de variación pequeño de la temperatura de reacción.

Si la temperatura de salida del riser (T_s) varía considerablemente, podrían esperarse los siguientes efectos:

- Si T_s aumenta y/o se incrementa la relación catalizador/aceite: se incrementará la conversión.
- Si T_s disminuye y/o se disminuye la relación catalizador/aceite: se disminuirá la conversión de gasóleo.

Industrialmente se ha observado que para un intervalo de temperatura de salida entre 518°C y 526°C [21] se logran rendimientos óptimos a gasolina, principalmente.

b) Relación catalizador aceite (C/O)

A nivel industrial la relación catalizador/aceite (C/O) se fija mediante balances de calor tanto en el reactor como en el regenerador. Otro método es simplemente la circulación de catalizador dividida únicamente entre la carga fresca alimentada, de acuerdo a lo recomendado por los licenciadores del proceso. Los efectos esperados por incrementos de la relación C/O a intervalos, manteniendo la conversión constante y la actividad del catalizador son los siguientes:

- Incremento sobre el rendimiento de coque.
- Disminución del rendimiento del gas seco y del hidrógeno.
- Disminución del rendimiento de butano.
- Disminuye la recuperación de líquidos.
- Poco cambio en el rendimiento de gasolina y número de octano.

225977

c) Tiempo de contacto

Esta es una medida del tiempo de residencia de los vapores de aceite en el reactor fraccionador. Es normal que el catalizador por ser más pesado, se mueve más lento y provoca que su tiempo de residencia sea ligeramente mayor que el tiempo de residencia de los vapores. Con los resultados que se han obtenido industrialmente, se observa que se produce más gasolina y menos coque y gases, si se reduce al mínimo el tiempo de contacto catalizador/aceite. Se piensa que la gasolina producida en los primeros instantes de la reacción debe ser removida antes de que pueda ser fraccionada a gases y coque.

Como se ha observado, las variaciones en uno o varios de los parámetros operacionales del reactor de FCC, pueden afectar significativamente los resultados obtenidos; un daño importante podría presentarse en el rendimiento de productos. En capítulos posteriores se comparan los resultados obtenidos de las simulaciones con el reactor de desintegración catalítica dentro de los rangos típicos de operación industrial.

4. MODELO MATEMÁTICO

Como se presentó en el capítulo 2, la existencia de miles de compuestos en el gasóleo, nos llevó a la necesidad de formar pseudocompuestos para representar la cinética del proceso de desintegración. En este trabajo, la elección de los grupos se realizó en base a los cortes usados en las refinerías y bajo la consideración de aspectos importantes como:

- La capacidad de análisis de los productos.
- El número suficiente de lumps para predecir los rendimientos de los productos de interés.

Con la generación de nuevos modelos se pretende resolver algunas de las limitaciones que presentan los ya existentes. Tomando como referencia los esquemas cinéticos de 3, 4 y 5 lumps, se pretende lograr una mayor capacidad de predicción de algunos productos de interés, como las olefinas ligeras y poder optimizar su producción al ser estas expresadas separadamente como un lump independiente, notando que estas también son precursores de la formación de coque. Es importante mencionar que con el aumento en el número de lumps, se incrementa la cantidad de parámetros cinéticos involucrados en la reacción de desintegración, por lo que se requiere de la estimación de éstos como se observa en los siguientes capítulos.

La modelación del sistema reactor-regenerador se encuentra basada en el sistema mostrado en la figura 4.1. En el modelo se consideran los dos reactores: riser y regenerador. Estos son descritos a continuación en forma separada, describiendo cada uno de los fenómenos que ocurren dentro de ellos. La simulación del estado estacionario contempla los dos reactores acoplados.

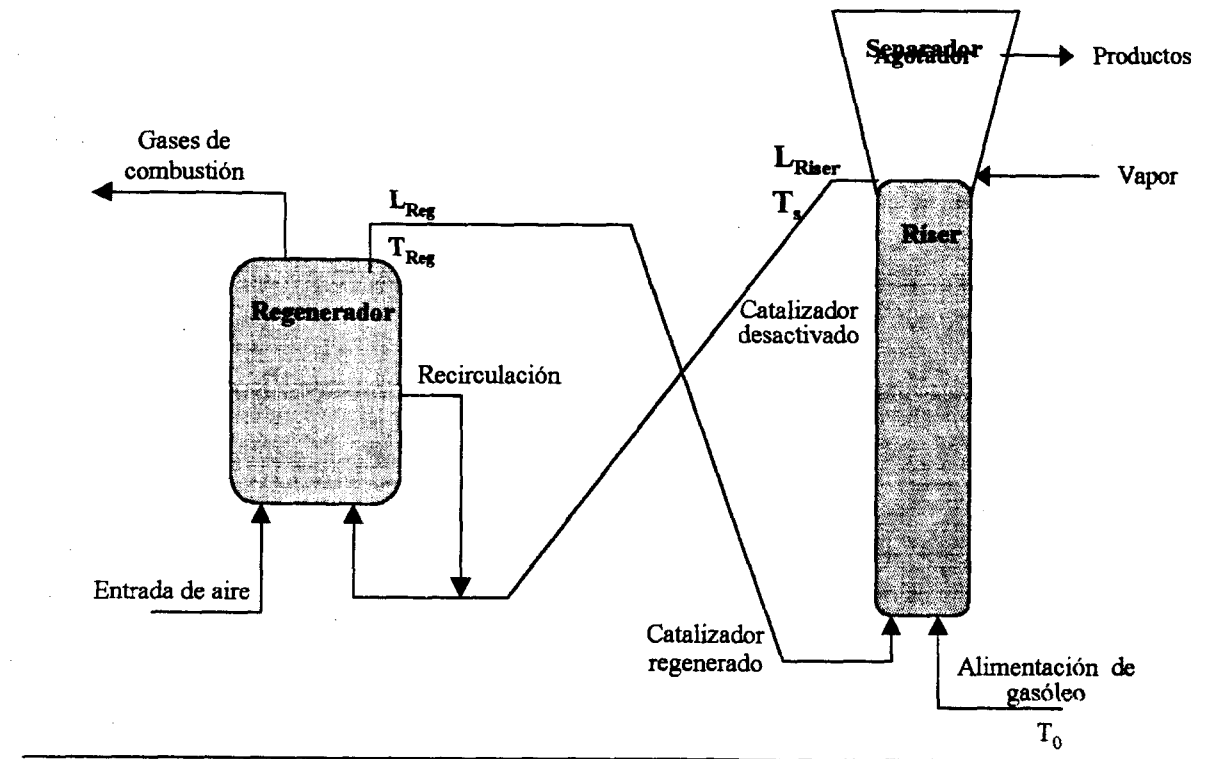


Fig. 4.1. Diagrama de flujo considerado en la modelación.

Los reactores se encuentran conectados por una serie de tubos que transportan el catalizador de una unidad a otra, esta condición plantea la interacción entre ellos y la dependencia con las condiciones de entrada y salida. Como se observa, la condición de entrada al riser afecta a las condiciones de salida del mismo, y posteriormente, esta salida corresponde a las condiciones de entrada del regenerador. De la misma forma, las condiciones en la salida del regenerador corresponden a las de entrada al riser.

Como puede observarse, el regenerador presenta una corriente de recirculación de catalizador que se mezcla con la corriente de entrada, este aspecto se retomará más profundamente cuando se presente el modelo del regenerador.

A continuación se presenta el desarrollo de los balances de materia y energía involucrados en el proceso.

4.1 REACTOR DE DESINTEGRACION (RISER)

→ MODELO CINÉTICO

El modelo cinético propuesto para este estudio se presenta en la figura 4.2. se considera que la alimentación de gasóleo (GOV) se descompone en pseudocompuestos más ligeros como el aceite cíclico (ACL), la gasolina (GA), las olefinas (OLE), los gases ligeros (GLP) y el coque. Esta propuesta para la cinética de la desintegración catalítica, se encuentra basada en un modelo de 5 lumps que proponen Maya-Yescas y López-Isunza [22], de tal forma que representa a su vez los grupos utilizados a nivel industrial, pretendiendo evaluar el rendimiento de cada uno de los productos de interés en el proceso. Además, en nuestro estudio desagregamos un nuevo grupo: las olefinas ligeras. Esto se basa en la importancia que han adquirido dentro de la industria de la refinación del petróleo, utilizándolas como aditivos de las gasolinas reformuladas y/o como materia prima de la petroquímica básica en general.

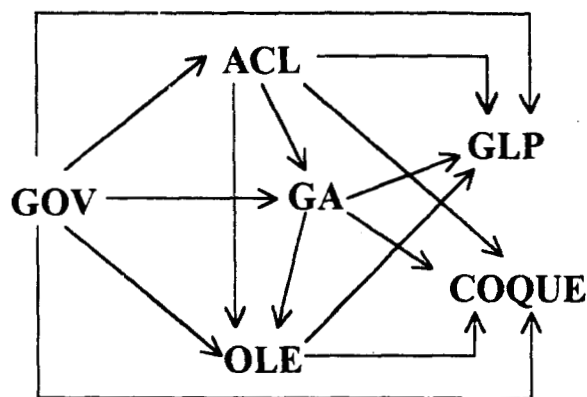


Fig. 4.2. Esquema cinético de reacción.

El mecanismo propuesto considera que tanto el gasóleo [6] como el aceite cíclico presentan una cinética de segundo orden, en tanto que al resto de los lumps se les considera como de

primer orden [29]. Lo que sucede con los grupos más pesados como gasóleo y aceite cíclico ligero, es que se generan un gran número de reacciones, las cuales pueden ser descritas en términos de una cinética de segundo orden (Blanding, 1959). Por otro lado, la gasolina y los grupos más ligeros pueden representarse adecuadamente por una cinética de primer orden [27]. Para la desactivación por depósito de coque, se considera el modelo empírico utilizado por Weekman y Nace [31], basado en la expresión de Voorhies [28].

Las velocidades másicas globales de reacción para cada uno de los lumps se expresan de la siguiente forma:

$$R_1 = - [k_{12} + k_{13} + k_{14} + k_{15} + k_{16}] \rho_g^2 \cdot Y_1^2 \varphi \quad (11)$$

$$R_2 = [k_{12} Y_1^2 - (k_{23} + k_{24} + k_{25} + k_{26}) Y_2^2] \cdot \rho_g^2 \varphi \quad (12)$$

$$R_3 = [(k_{13} Y_1^2 + k_{23} Y_2^2) \cdot \rho_g^2 - (k_{34} + k_{35} + k_{36}) \rho_g \cdot Y_3] \varphi \quad (13)$$

$$R_4 = [k_{14} Y_1^2 + k_{24} Y_2^2] \cdot \rho_g^2 + k_{34} \rho_g \cdot Y_3 - (k_{45} + k_{46}) \rho_g \cdot Y_4] \varphi \quad (14)$$

$$R_5 = [(k_{15} Y_1^2 + k_{25} Y_2^2) \cdot \rho_g^2 + k_{35} \rho_g \cdot Y_3 + k_{45} \rho_g \cdot Y_4] \varphi \quad (15)$$

$$R_6 = [k_{16} Y_1^2 + k_{26} Y_2^2] \cdot \rho_g^2 + k_{36} \rho_g \cdot Y_3 + k_{45} \rho_g \cdot Y_4] \varphi \quad (16)$$

Las tasas de reacción de cada uno de los pseudocompuestos tienen como unidades $Kg_{comp}/Kg_{cat} \text{ seg}$. Los índices representan cada uno de los lumps:

1 = Gasóleo

2 = Aceite cíclico ligero

3 = Gasolina

4 = Olefinas

5 = Gases ligeros

6 = Coque

En este modelo se considera una expresión global de reacción de la forma:

$$R_n = \sum k_{ij} \rho_g Y_n \varphi \quad (17)$$

donde k_{ij} es la constante de velocidad de reacción, ρ_g es la densidad total del gas, Y_n es la fracción másica del componente n en la fase gas y φ es la actividad remanente del catalizador.

La constante de velocidad k_{ij} toma en consideración su relación con la temperatura, obedeciendo una expresión del tipo Arrhenius

$$k = A e^{-EA/R_g T} \quad (18)$$

donde A es el factor de frecuencia y EA es la energía de activación, R_g es la constante universal de los gases y T es la temperatura del catalizador.

Estas expresiones de velocidad de reacción se ven afectadas por el decaimiento de la actividad del catalizador, ya que junto con las reacciones de desintegración se presenta también el depósito de coque sobre la superficie del catalizador. Existen correlaciones empíricas basadas en observaciones experimentales y que carecen de principios cinéticos fundamentales. En nuestro estudio consideraremos una funcionalidad de este tipo que es la misma para todas las reacciones.

$$\varphi = e^{-\alpha t_c} \quad (19)$$

La expresión que representa esta desactivación por coque, contiene dos parámetros cinéticos muy importantes: el tiempo de contacto t_c entre la mezcla y el catalizador, que es un factor clave en los sistemas reactivos heterogéneos; y el parámetro empírico de desactivación α , que en nuestro caso, considera tanto la respuesta del catalizador, como el tipo de la alimentación de gasóleo.

→ EL MODELO MATEMÁTICO

El modelo matemático que se desarrolla a continuación, se basa en una operación adiabática del reactor de desintegración catalítica (Shah comprobó que las pérdidas de calor eran menores al 5% en una unidad industrial), el cual se comporta como un lecho transportado. Se hacen las siguientes consideraciones:

- La mezcla de reacción que contiene a los gases y al catalizador se comporta como un lecho transportado.
- No se existen pérdidas de calor y el reactor de FCC es adiabático.
- La vaporización del gasóleo se presenta en los primeros metros del reactor.
- Tiempo de residencia de la mezcla en un intervalo de 3-10 seg.
- Las reacciones de desintegración que se producen en la superficie del sólido son endotérmicas.
- Las fases gas y sólido se mueven con diferente velocidad dentro del reactor.

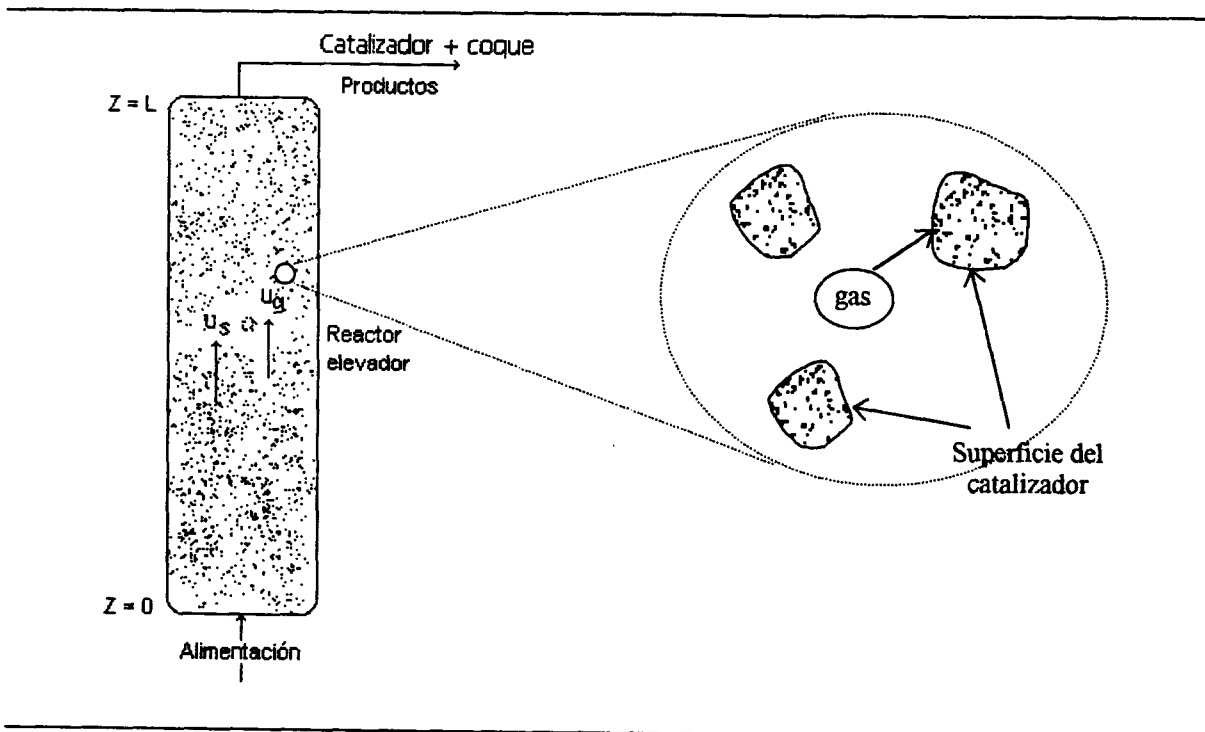


Fig. 4.3 Consideraciones físicas del sistema

Considerando al sistema como un modelo de dos fases: el gas (reactivos y productos) y el sólido (catalizador), las reacciones de desintegración se producen sobre el sólido. Por otro lado, bajo un régimen turbulento se puede considerar que los efectos por el transporte convectivo en la dirección radial y angular pueden despreciarse. A continuación desarrollamos el modelo en estado estacionario basado en los balances de materia y energía dimensionales para el reactor de desintegración.

Desarrollo de los balances de materia y energía

Para una reacción de desintegración el cambio de la concentración másica de un componente en fase gas se puede expresar de la forma siguiente.

$$\varepsilon u_g \rho_g \frac{dY_n}{dz} = \rho_B R_n \quad n = 1,2,3,4,5 \quad (20)$$

donde ε es la fracción del lecho ocupada por la fase gas, u_g es la velocidad del gas, ρ_g es la densidad total del gas, ρ_b es la densidad del catalizador en el lecho y φ es la función de desactivación del catalizador. Los términos de la ecuación de continuidad tienen como dimensiones $\text{kg}_n/\text{m}^3 \cdot \text{s}$. Además n corresponde a cada uno de los lumps en fase gas.

Para el coque sólido que se encuentra depositado sobre el catalizador, se tiene

$$(1-\varepsilon) u_s \rho_g \frac{dY_6}{dz} = \rho_B R_6 \quad 6 = \text{coque} \quad (21)$$

donde $(1-\varepsilon)$ es la fracción ocupada por el sólido (catalizador + coque) y φ es la expresión que relaciona la desactivación del catalizador. Los términos de la ecuación de continuidad tienen como dimensiones $\text{kg}_{\text{coque}}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$.

Debido al comportamiento adiabático del reactor, no existe intercambio de calor en la superficie, por lo tanto la ecuación de energía para la fase gaseosa se puede expresar como:

$$\varepsilon u_g \rho_g C_{p_g} \frac{dT_g}{dz} = h a_v (T_s - T_g) \quad (22)$$

Aquí h es el coeficiente de transferencia de calor interfacial y a_v es el área superficial de la partícula por unidad de volumen del reactor.

De la misma forma, el balance de calor en la fase sólida se puede expresar como:

$$(1 - \varepsilon) \rho_s u_s C_{p_s} \frac{dT_s}{dz} = h a_v (T_g - T_s) - \rho_B \sum_{m=1}^{NR} (\Delta H_r) R_m - Q_{evap} \quad (23)$$

donde NR es el número total de reacciones presentes en el reactor, h_s es el coeficiente de transferencia de calor en el sólido ΔH_r representa la entalpía de cada reacción y Q_{evap} es la cantidad de calor que se requiere para vaporizar el gasóleo dentro del reactor. En el modelo Q_{evap} se describe por una correlación empírica.

Las ecuaciones 20 a 23 están sujetas a las siguientes condiciones de frontera iniciales:

en $z=0$

$$y_1(0) = y_1^\circ \quad ; \quad y_n(0) = 0 \quad n = 2,3,4,5 \quad (24)$$

$$y_6(0) = y_6^\circ (L_{Reg}) \quad (25)$$

$$T_g(0) = T_g^\circ \quad (26)$$

$$T_s(0) = T_e(L_{Reg}) \quad (27)$$

Donde

L_{Reg} = condiciones en la salida del regenerador

4.1.1 El modelo adimensional

Par resolver el sistema de ecuaciones anterior, resulta más adecuado expresarlo en forma adimensional. De esta forma, aparecen números adimensionales que describen la contribución de cada una de los mecanismos de transporte y reacción.

El método de adimensionalización se lleva a cabo definiendo cada una de las variables adimensionales como se muestran a continuación:

Composición adimensional	$X_n = \frac{Y_n}{Y_1}$	$X_6 = \frac{Y_6}{Y_1}$
Temperatura adimensional	$\theta_g = \frac{T_g}{T_g^\circ}$	$\theta_s = \frac{T_s}{T_g^\circ}$
Constantes cinéticas adimensionales	$k_n = \frac{k_n}{k_{12}}$	$k_6 = \frac{k_6}{k_{12}}$
Longitud del reactor adimensional	$\xi = \frac{z}{L_R}$	
Tiempo de contacto	$t_{ref} = \frac{z}{u_g}$	
Velocidad relativa	$\delta = \frac{u_s}{u_g}$	

Una vez cada una de las variables adimensionales son sustituidas en las ecuaciones originales, damos paso al nuevo modelo adimensional como se presenta posteriormente. Como consecuencia, se genera una serie de grupos adimensionales que representan los fenómenos de transporte y reacción involucrados en el proceso. La generación de resultados basándonos en estos grupos, nos permite observar representativamente los efectos de algunas de las variables del proceso.

INSTITUCIÓN DE SERVICIOS
 EDUCACIONALES - IES - IOTFOA

Esta forma adimensional del modelo simplifica su solución, obteniéndose un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales. A continuación se describe el cambio de la fracción másica en función de la longitud adimensional del reactor para cada uno de los pseudocomponentes.

225977

$$\frac{dX_1}{d\xi} = -Da_2 [\hat{k}_{12} + \hat{k}_{13} + \hat{k}_{14} + \hat{k}_{15} + \hat{k}_{16}] X_1^2 \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (15)$$

$$\frac{dX_2}{d\xi} = Da_2 [\hat{k}_{12} X_1^2 - (\hat{k}_{23} + \hat{k}_{24} + \hat{k}_{25} + \hat{k}_{26}) X_2^2] \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (16)$$

$$\frac{dX_3}{d\xi} = [Da_2 (\hat{k}_{13} X_1^2 + \hat{k}_{23} X_2^2) - Da_1 (\hat{k}_{34} + \hat{k}_{35} + \hat{k}_{36}) X_3] \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (17)$$

$$\frac{dX_4}{d\xi} = [Da_2 (\hat{k}_{14} X_1^2 + \hat{k}_{24} X_2^2) + Da_1 (\hat{k}_{34} X_3 - \{\hat{k}_{45} + \hat{k}_{46}\} X_4)] \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (18)$$

$$\frac{dX_5}{d\xi} = [Da_2 (\hat{k}_{15} X_1^2 + \hat{k}_{25} X_2^2) + Da_1 (\hat{k}_{35} X_3 + \hat{k}_{45} X_4)] \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (19)$$

$$\frac{dX_6}{d\xi} = [Da^*_2 (\hat{k}_{16} X_1^2 + \hat{k}_{26} X_2^2) + Da^*_1 (\hat{k}_{36} X_3 + \hat{k}_{46} X_4)] \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (20)$$

De la misma forma, el cambio de temperatura en las fases gas y sólido a lo largo del reactor también se representa en forma adimensional.

$$\frac{d\theta_g}{d\xi} = a_1 (\theta_s - \theta_g) \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_s}{d\xi} = & - \{ Da^*_2 [\beta_1 (\hat{k}_{12} + \hat{k}_{13} + \hat{k}_{14} + \hat{k}_{15} + \hat{k}_{16}) X_1^2 + \beta_2 (\hat{k}_{23} + \hat{k}_{24} + \hat{k}_{25} + \hat{k}_{26}) X_2^2] \\ & + Da^*_1 [\beta_3 (\hat{k}_{34} + \hat{k}_{35} + \hat{k}_{36}) X_3 + \beta_4 (\hat{k}_{45} + \hat{k}_{46}) X_4] \} + a_2 (\theta_g - \theta_s) \\ & + a_3 Q_{evap} \end{aligned} \quad (22)$$

Continuando con la adimensionalización, toca el turno a las condiciones de frontera iniciales.

$$\text{En } \xi=0 \quad X_n(0) = 1 \quad (23)$$

$$X_m(0) = 0 \quad m = 2,3,4,5 \quad (24)$$

$$X_6(0) = X_0(L_{\text{Reg}}) \quad X_0(\xi = 1) \quad (25)$$

$$\theta_g(0) = \theta_{g,0} \quad (26)$$

$$\theta_s(0) = \theta_{s,0}(L_{\text{Reg}}) \quad \theta_{s0}(\xi = 1) \quad (27)$$

Donde L_{Reg} representa la salida del regenerador donde se evalúan las condiciones de frontera adimensionales.

A continuación presentamos el modelo para el regenerador, basado en el trabajo desarrollado por López-Isunza [20]. En este modelo se considera al regenerador como un flujo pistón con recirculación, que consta de dos fases: burbuja y emulsión. Los detalles se presentan en la siguiente sección.

4.2 EL REGENERADOR

El regenerador presenta una situación diferente al riser, dentro de éste se quema el coque del catalizador para recuperar su actividad y catalizar nuevamente las reacciones de desintegración. En el regenerador, la cinética de reacción involucra las reacciones de combustión (figura 4.6), aunque este aspecto es importante, el funcionamiento del regenerador es muy complejo.

En algunas unidades se utiliza un modelo de *dos pasos* para el diseño de un regenerador industrial, el cual mejora la relación total del quemado del carbón depositado sobre el catalizador. Este modelo optimiza el nivel de temperatura y carbón sobre el catalizador, que permita alcanzar la relación más alta posible de quemado junto con otras limitantes como la presión, el contenido de O_2 y sobrequemado. En este estudio se considera el esquema mostrado en la figura 4.4, donde se tiene una corriente de recirculación interna, la cual proporciona un cierto grado de mezclado.

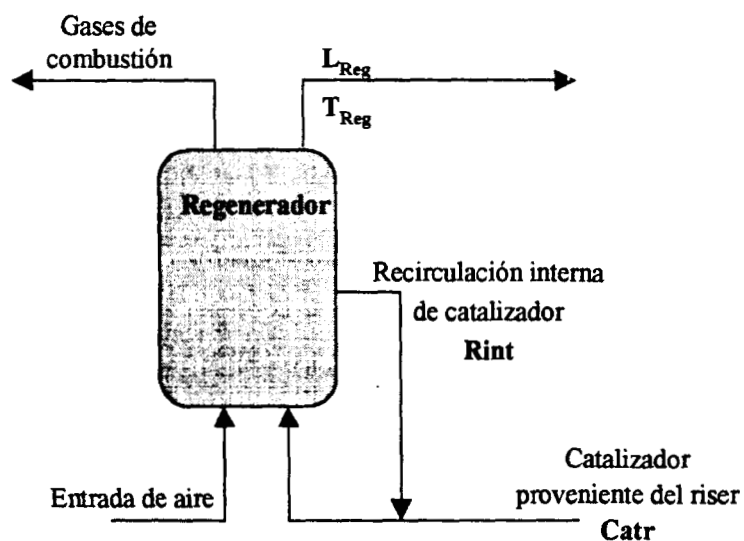


Fig. 4.4. Diagrama de flujo en el regenerador.

Modelo de dos fases

El regenerador es la segunda unidad más importante del reactor FCC. El modelo teórico que representa físicamente lo que sucede dentro de esta unidad es el “*modelo de dos fases*” (Fig. 4.5), el cual está conformado por la fase burbuja y la fase emulsión. Una fracción del flujo total es considerada como la burbuja, donde se deprecia la cantidad de catalizador presente, el resto es considerado como la emulsión que contiene a las partículas de catalizador. El contacto entre las fases provoca un intercambio de gas, por lo que las concentraciones de cada fase se mezclan hipotéticamente para generar una sola concentración de salida. En este sistema de dos fases se considera que en la burbuja se lleva a cabo una reacción de combustión homogénea y debido a la alta velocidad del flujo a través de esa fase se toma como flujo pistón. Por otro lado, para la fase emulsión no se puede proponer un flujo pistón, ya que se ha observado mezclado axial [12].

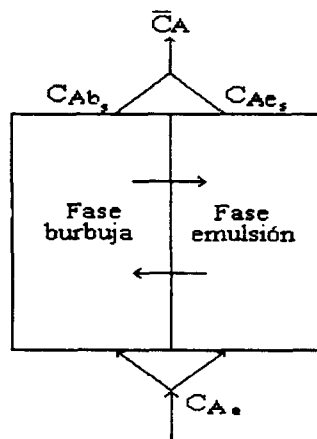


Fig. 4.5. Modelo de dos fases

→ Modelo cinético

Como lo mencionamos en el inicio del capítulo, se tiene conocimiento de la cinética que se presenta en el regenerador. En este estudio, se considera una cinética de regeneración del catalizador, donde el quemado de coque produce CO y CO₂. Las reacciones de combustión se presentan en el siguiente esquema:

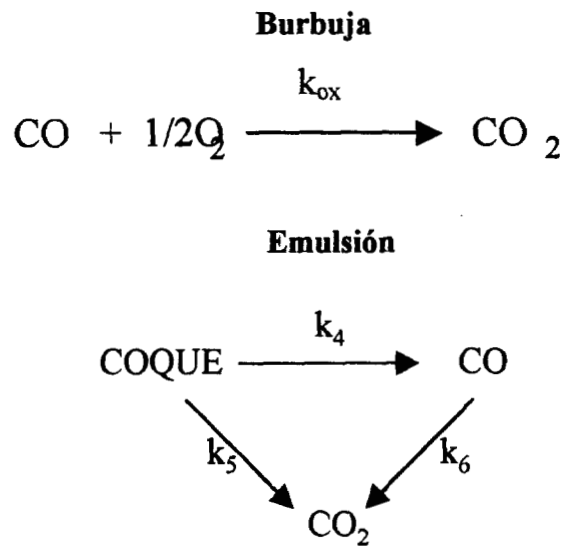


Fig. 4.6 Esquema cinético de reacción.

Como se observa en la figura 4.6, en este estudio estamos considerando aquellas reacciones en las que se encuentra involucrado el coque, así como las reacciones posteriores a éstas. Lo anterior se define así debido a los aspectos que se pretenden analizar, como la cantidad de coque que entra al regenerador y el porcentaje que es quemado, ya que de esto depende que se genere el calor necesario para las reacciones en el riser y se recupera la actividad catalítica.

Existen ciertas condiciones que considera el modelo cinético de combustión, éstas son las siguientes:

1. La formación de CO₂ es promovida por aditivos en el catalizador.
2. La cinética de oxidación de CO a CO₂ es diferente para la burbuja y para la emulsión.
3. No se distingue entre la combustión de las diferentes clases de coque

→ Modelo matemático

En algunos trabajos reportados, se considera al regenerador como un lecho fluidizado denso [10], sin embargo, se ha observado que en realidad se presentan dos etapas: un lecho denso y un lecho diluido en la parte superior del reactor. En este trabajo, se considera un solo lecho denso, modelándolo como un reactor de flujo pistón con recirculación interna para la fase emulsión, y flujo pistón ideal para el caso de la burbuja [20]. Retomando la figura 4.4., tanto el parámetro de recirculación interna (R_{int}), como la cantidad de catalizador que se transfiere al reactor (C_{cat}), nos representan el estado en el que se encuentra operando, es decir, la relación entre ellos puede medir el grado de mezclado presente en el regenerador. Se tienen dos casos:

1. Si $\frac{R_{int}}{C_{cat}} \rightarrow 0$ se tiene un flujo pistón ideal.
2. Si $\frac{R_{int}}{C_{cat}} \rightarrow \infty$ se tiene un comportamiento de RCTA.

A continuación se presentan los balances de materia y energía adimensionales para las especies químicas presentes en cada una de las fases. Las concentraciones de cada una de las especies en fase gas se normalizaron con respecto a la concentración de alimentación del oxígeno.

→ Fase burbuja

En la fase burbuja se encuentran presentes el O_2 , CO y CO_2 , por lo que sus respectivas concentraciones molares en esta fase se describen mediante los balances de materia. De la misma forma, la distribución de temperatura a lo largo del regenerador queda representada por el balance de energía, ambos se presentan en su forma adimensional como se muestra a continuación

$$v_b \frac{dx_{bO_2}}{dz} = a_b (x_{eO_2} - x_{bO_2}) - \frac{1}{2} Da_2 k_{ox} x_{bCO} x_{bO_2} \quad (28)$$

$$v_b \frac{dx_{bCO}}{dz} = a_b (x_{eCO} - x_{bCO}) - Da_2 k_{ox} x_{bCO} x_{bO_2} \quad (29)$$

$$v_b \frac{dx_{bCO_2}}{dz} = a_b (x_{eCO_2} - x_{bCO_2}) + Da_2 k_{ox} x_{bCO} x_{bO_2} \quad (30)$$

$$v_b \frac{d\tau_b}{dz} = a_{hb} (\tau_e - \tau_b) + Da_2 \beta_{6g} k_{ox} x_{bCO} x_{bO_2} \quad (31)$$

Donde $X_{b,j}$ es la concentración adimensional de las especies en la fase burbuja, el parámetro v_b representa una relación de tiempos de residencia de la burbuja en el regenerador y del gasóleo en el riser. La variable z es la posición adimensional en el regenerador y τ_e y τ_b representan las temperaturas adimensionales de la emulsión y la burbuja respectivamente.

→ **Fase emulsión**

En la fase emulsión se encuentra el O_2 , CO , CO_2 y el coque, al igual que en la burbuja, las concentraciones molares se pueden representar mediante sus respectivos balances de materia para cada especie. La temperatura en la fase emulsión se describe a través del balance de energía como se presenta a continuación.

$$v_e \frac{dx_{eO_2}}{dz} = a_e (x_{bO_2} - x_{eO_2}) - [Da_1 (k_4 + k_5) x_C + \frac{1}{2} Da_2 k_6 x_{eCO}] x_{eO_2} \quad (32)$$

$$v_e \frac{dx_{eCO}}{dz} = a_e (x_{bCO} - x_{eCO}) - [Da_1 k_5 x_C - Da_2 k_6 x_{eCO}] x_{eO_2} \quad (33)$$

$$v_e \frac{dx_{eCO_2}}{dz} = a_e (x_{bCO_2} - x_{eCO_2}) + [Da_1 k_5 x_C + Da_2 k_6 x_{eCO}] x_{eO_2} \quad (34)$$

$$v_e \frac{dx_C}{dz} = -Da_1 (k_4 + k_5) x_C x_{eO_2} \quad (35)$$

$$v_e \frac{d\tau_e}{dz} = a_{he} (\tau_b - \tau_e) + [Da_1 (\beta_4 k_4 + \beta_5 k_5) x_C + Da_2 \beta_6 k_6 x_{eCO}] x_{eO_2} \quad (36)$$

Donde $X_{e,j}$ es la concentración adimensional de las especies en la fase emulsión, nuevamente el parámetro v_e representa una relación de tiempos de residencia de la emulsión en el regenerador y del gasóleo en el riser; la variable z es la posición adimensional en el regenerador y τ_e y τ_b representan las temperaturas adimensionales de la emulsión y la burbuja respectivamente.

Las condiciones iniciales adimensionales para la burbuja y la emulsión en el regenerador son las siguientes:

En $z = 0$

$$x_{bO_2}(0) = x_{bO_2}^0 \quad (37)$$

$$x_{bCO}(0) = x_{bCO_2}(0) = 0 \quad (38)$$

$$x_{eO_2}(0) = x_{eO_2}^0 \quad (39)$$

$$x_{eCO}(0) = x_{eCO_2}(0) = 0 \quad (40)$$

$$x_C(0) = x_C^0 = \frac{x_C(L_{Reg}) * R_{int} + Y_C(L_{Riser}) * C_{art}}{R_{int} + C_{art}} \quad (41)$$

$$\tau_b = \tau_b^0 \quad (42)$$

$$\tau_e = \tau_e^0(L_{Riser}) \quad (43)$$


 COORDINACION DE SERVICIOS
 DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

Como se puede observar, dado que el catalizador mantiene un ciclo entre el reactor y el regenerador, las condiciones iniciales de los dos sistemas están relacionadas. La cantidad de coque (X^0_c) y la temperatura del sólido (τ^0_e) que entran al regenerador, corresponden a las condiciones de salida del reactor de desintegración (L_{Riser}). De la misma forma, la concentración de coque sobre el catalizador (Y^0_c) y la temperatura del sólido (τ^0_s) que entran al reactor de desintegración, corresponden a las condiciones de salida del regenerador (L_{Reg}).

Al igual que con el riser, el tratamiento de las ecuaciones para la adimensionalización del modelo del regenerador utilizó las siguientes variables adimensionales, además de la combinación de las presentadas anteriormente para el riser.

Composición adimensional	$x_{b,j} = \frac{X_{b,j}}{X_{O_2}^0}$	$x_{e,i} = \frac{X_{e,j}}{X_{O_2}^0}$
Temperatura adimensional	$\tau_e = \frac{T_e}{T_g^0}$	$\tau_b = \frac{T_b}{T_g^0}$
Constantes cinéticas adimensionales	$\hat{k}_{i,j} = \frac{k_{i,j}}{k_4}$	$i = b, e \quad ; \quad j = 4, 5, 6$
Longitud del reactor adimensional	$z = \frac{z}{L_{Reg}}$	

En la sección de apéndices, se presentan las correlaciones utilizadas para calcular algunos de los parámetros importantes en la simulación del reactor-regenerador. De la misma forma, se reportan valores típicos para las diferentes condiciones de operación.

4.3. LA SOLUCIÓN NUMÉRICA

Las ecuaciones 15 a 43 constituyen un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias no-lineales. Este sistema de ecuaciones se transformó en un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales, mediante el método de colocación ortogonal en elemento finito, utilizándose seis puntos de colocación en la dirección axial del reactor. Una vez discretizado el sistema, es resuelto numéricamente utilizando los métodos de Broyden y el de Runge-Kutta de 4° orden.

En el capítulo siguiente se lleva a cabo la simulación del reactor de desintegración en estado estacionario. Las condiciones de operación utilizadas, son las de una planta que opera industrialmente, utilizándolo como caso base y analizando los efectos por variaciones en dichas condiciones de operación.

5. LA SIMULACIÓN DEL ESTADO

225977

ESTACIONARIO - ANÁLISIS Y DISCUSIÓN -

La simulación del estado estacionario del reactor de desintegración catalítica considera la operación de una planta típica de una refinería, donde las condiciones de operación del reactor y algunos otros parámetros fueron tomados de datos reales de la planta en operación [21]. La simulación del reactor se divide en tres etapas:

1. Simulación del estado estacionario con un caso base que considera la predicción de la operación de un reactor industrial.
2. Análisis del efecto de las condiciones de operación como la temperatura de alimentación del gasóleo (T_0), la relación catalizador aceite (C/O) y el parámetro de desactivación (α).
3. Determinación de regiones óptimas de reacción en función de los parámetros operacionales antes mencionados.

A continuación presentamos cada una de las etapas en las que dividimos la simulación, presentando los resultados obtenidos y realizando una comparación de los datos de planta contra los obtenidos por el modelo. Básicamente se requiere obtener los rendimientos de los productos: gasóleo no convertido, aceite cíclico ligero, gasolina, olefinas, gases ligeros y coque, debido a que se han elegido como los más representativos e importantes en las plantas de operación de los reactores de FCC. Finalmente, evaluamos los efectos promovidos por cambios en las variables estratégicas de operación.

5.1 SIMULACIÓN DEL CASO BASE – PREDICCIÓN DE UN REACTOR INDUSTRIAL FCC –

Esta primera simulación tiene como objetivo predecir adecuadamente la operación de un reactor industrial de desintegración catalítica, por consiguiente, debemos utilizar en el modelo las mismas condiciones de operación de la planta. Estas condiciones se resumen a continuación, mientras que las especificaciones completas de los informes de operación se muestran en el apéndice II.

Operación	Unidades	Corrida
Carga de alimentación	Barriles/día	40,000
Temperaturas		
Carga precalentada	°C	340
Salida del reactor	°C	520
Entrada de aire al regenerador	°C	250
Salida del regenerador		670
Presiones,		
Reactor	Kg/cm ²	2.65
Regenerador	Kg/cm ²	3.19
Relaciones		
Circulación de catalizador	Ton/min.	26.31
Catalizador/alimentación	Kg _{cat} /Kg _{gasóleo}	6.87
Flujo de aire	Kg/s	48.89
α (parámetro de desactivación)	s ⁻¹	0.6
t_{contacto}	s	5 - 10

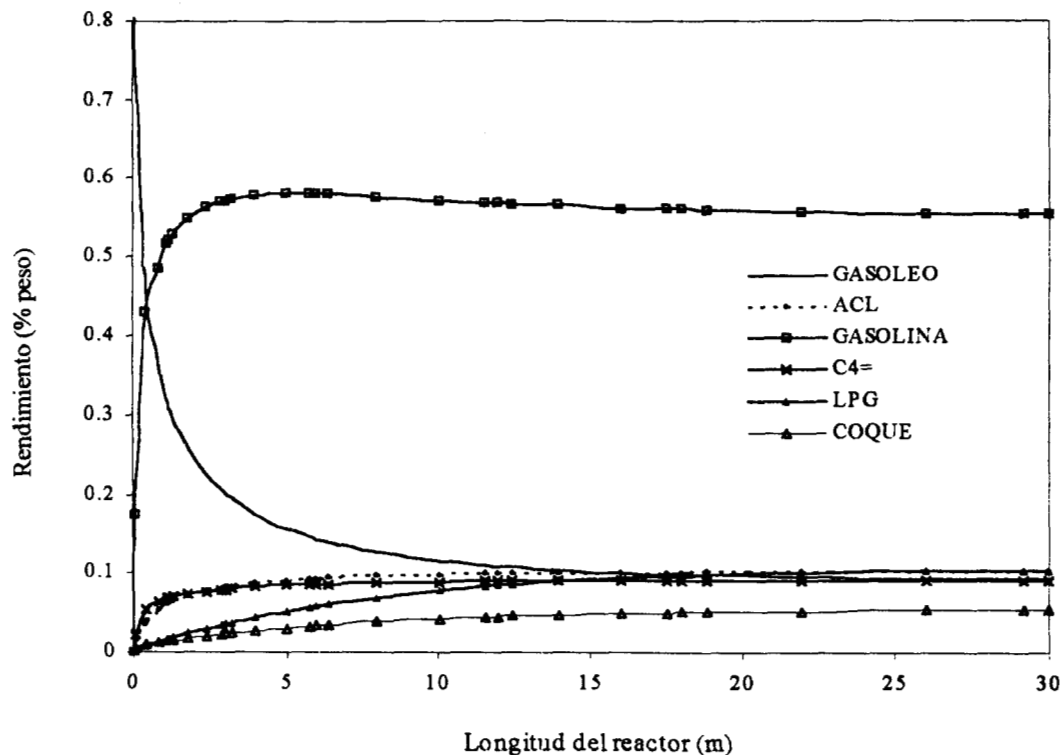
Tabla 5.1. Condiciones de operación del reactor de craqueo.

En esta primera simulación, se llevó a cabo un ajuste de parámetros cinéticos para obtener la reproducción de los resultados obtenidos en la unidad industrial FCC. Estos datos de planta con los que ajustamos nuestro modelo, se refieren a las composiciones de productos en la salida del riser. Esta poca información disponible, provocó que nuestra simulación se ajustara a unos pocos datos que en el modelo corresponden a las condiciones finales de cada pseudocompuesto.

5.1.1 RESULTADOS OBTENIDOS DE LA SIMULACIÓN

a) Rendimiento de productos

En la gráfica 5.1 observamos la evolución de la concentración como función de la posición axial en el reactor, observándose un alto contenido de gasolina (55%). Estos resultados se obtuvieron manteniendo fijos los parámetros que se especifican en la tabla 5.1.



Gráfica 5.1 Distribución de productos

Las reacciones que se presentan en la desintegración del gasóleo según el modelo, se llevan a cabo en el inicio del contacto entre las fases gas-sólido y durante los primeros metros del reactor. Según la figura 5.1, la desaparición del gasóleo es proporcional a la formación de la gasolina, por lo que podría asegurarse según el modelo, es que el primer contacto de la

importantes en la desintegración catalítica, sin embargo, nos preguntamos que sucede con la siguiente parte del riser (10 a 30 m), dejando como opciones las siguientes:

1. Se necesita de una longitud de 30 metros del reactor para que se lleven a cabo los efectos hidrodinámicos necesarios para el mezclado de la corriente de reacción y los productos posean la composición necesaria.
2. Aunque nuestro modelo prediga este tipo de comportamientos (Fig. 5.1), pudieran existir perfiles diferentes para las concentraciones de los pseudocompuestos dentro del riser, donde se utilice en realidad, la mayor parte de la longitud del reactor para las reacciones de desintegración.

Si analizamos este último aspecto, comparando los resultados de nuestro modelo con las observaciones hechas por Froment y col. [11], en donde se lleva a cabo la simulación de un reactor tipo riser con una longitud de 50 m. En este trabajo publicado en 1999, la evolución de los grupos que ellos determinan a lo largo del riser, es de forma distinta a nuestro modelo; es decir, los grupos que ellos consideran se convierten en todo el reactor, de tal forma que no se tiene un rápido crecimiento en el inicio, sino más bien, un incremento a lo largo de la posición axial para los productos y la desaparición de la alimentación hasta la salida del reactor. Solo para la gasolina se observa una producción importante en el inicio de las reacciones de desintegración y después un incremento monotonico hasta el término de las mismas.

Este tipo de estudios, se encuentra respaldado con una serie de datos experimentales y de operaciones comerciales muy valiosos. Por otro lado, nuestro trabajo cuenta con una cantidad muy reducida de información, dado que sólo contamos con reportes de rendimiento de productos en la salida de un reactor industrial típico FCC. Desde este punto de vista, los perfiles que nuestro modelo predice, se encuentran relativamente alejados de aquellos modelos que consideran cientos de especies que reaccionan en el proceso de desintegración, contrario a nuestra hipótesis, donde solo se están siguiendo 6 lumps

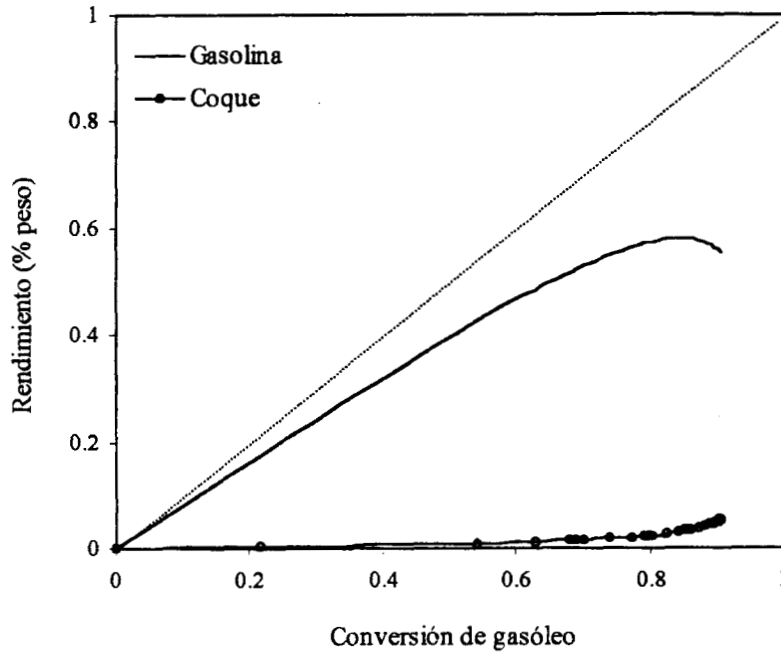
globales, que pueden estar involucrando cientos o miles de componentes distintos y de los cuales nada puede saberse.

Continuando con nuestro análisis, el modelo que nosotros proponemos considera que el primer producto del rompimiento del gasóleo es el aceite cíclico ligero y posteriormente continua el rompimiento hacia los siguientes productos. De los perfiles en la gráfica de rendimientos (5.1), se observa que el ACL alcanza su máximo valor muy rápidamente, al mismo tiempo que la gasolina. Podríamos pensar que esta primera reacción es muy rápida, donde el ACL se comporta como un intermediario hacia la producción de gasolina, olefinas, gases ligeros y coque. Estos últimos aparecen en posiciones más avanzadas en el reactor, es decir, cuando los productos primarios alcanzan su rendimiento máximo y empiezan a romperse hacia productos más ligeros. Es congruente pensar que resulta más fácil para el gasóleo, como una molécula de gran tamaño, romperse hacia ACL que hacia ligeros por ejemplo, sin olvidar la fracción convertida (aunque pequeña) también de gasóleo hacia cada uno de los productos inicialmente.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Relación C/O	6.87
Parámetro α	0.6
T alimentación	340°C
T regenerador	670°C
T aire	250°C

Tabla 5.2 Parámetros para la simulación del caso base

En el proceso de desintegración de gasóleo, es muy importante determinar principalmente la cantidad de gasolina producida y el porcentaje de coque depositado sobre el catalizador. Debido a esto se grafican los rendimientos de los productos de interés, contra la conversión de gasóleo, observando un aspecto ya mencionado: la producción de gasolina como función directa de la desaparición del gasóleo en el inicio de la desintegración, y posteriormente, la aparición de otros productos que son formados a partir de gasolina y aceite cíclico ligero principalmente (gráfica 5.2). Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros estudios realizados por otros autores [31].



Gráfica 5.2. Rendimiento de gasolina y coque en función de la conversión del gasóleo

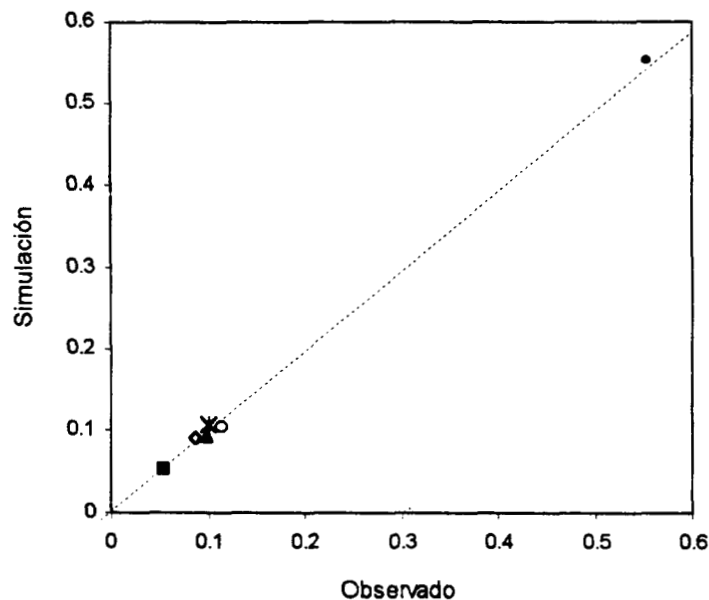
A continuación comparamos los resultados obtenidos para la conversión final, es decir, a la salida del reactor ($L=30m$) con los datos reportados de dos unidades industriales que se encuentran en operación. Una forma de comparar los resultados teóricos y los de la simulación, es tomando las conversiones obtenidas a la salida del reactor y representarlas de forma gráfica como se observa en la gráfica 5.3. Para lograr este análisis, los productos que se manejaron en la simulación, son los mismos que se consideran en la planta industrial.

Para obtener los siguientes resultados, se llevó a cabo la simulación ajustando los parámetros cinéticos tanto en el riser como en el regenerador, de tal forma que lográramos reproducir los rendimientos de productos obtenidos industrialmente de la desintegración de gasóleo de la forma más cercana, así como reproducir el comportamiento de las condiciones de operación.

Productos (Lumps)	Simulación	Salamanca % peso	Cadereyta ¹
Gasóleo	9.46	9.61	6.49
Aceite cíclico ligero	10.30	10.11	14.97
Gasolina	55.30	55.31	49.69
Olefinas	9.13	9.07	13.33
Gases ligeros	10.40	10.49	9.89
Coque	5.41	5.41	6.00

Tabla 5.3. Rendimiento de productos

En la figura 5.3 se tomó en consideración la producción de la refinería de Salamanca, ya que la simulación se basa en las dimensiones y condiciones de operación de ésta planta. No sucede lo mismo con la planta de Cadereyta, debido a que las dimensiones, la capacidad de producción, y por consiguiente, las condiciones de operación no son las mismas que en los casos anteriores. La comparación se hizo solamente con las composiciones finales de productos. Como se observa, los resultados obtenidos mediante el modelo y la simulación representan aceptablemente los observados industrialmente.

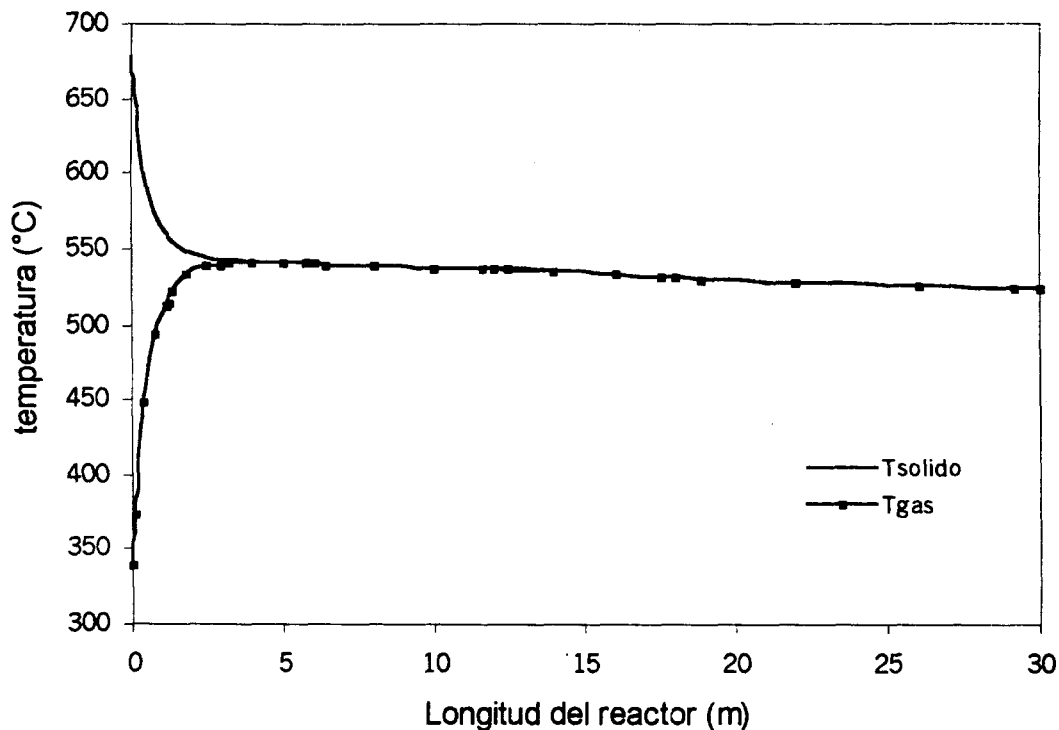


Gráfica 5.3. Análisis comparativo entre rendimientos reales y la simulación.

¹Sólo se compara el rendimiento final de productos, ya que las condiciones de operación no son las mismas.

(b) Perfil de temperatura en el riser

Otro aspecto determinante en el proceso de desintegración catalítica es la temperatura dentro del reactor. La gráfica 5.4 nos muestra las predicciones del modelo para los perfiles de temperatura, correspondientes al sólido y los gases desde la entrada ($L=0$ m), hasta la salida del reactor ($L_{Reg} = 30$ m). El catalizador sólido proviene del regenerador a una temperatura de 670°C y entra en contacto con la alimentación que tiene una temperatura de 340°C aproximadamente, en este momento comienza la vaporización. Sin embargo, también dan comienzo las reacciones de desintegración dentro de este intervalo de temperaturas que se observan en la gráfica 5.4, justamente aquí es donde el modelo predice la generación de la mayor cantidad de gasolina.



Gráfica 5.4. Perfil de temperatura en el reactor

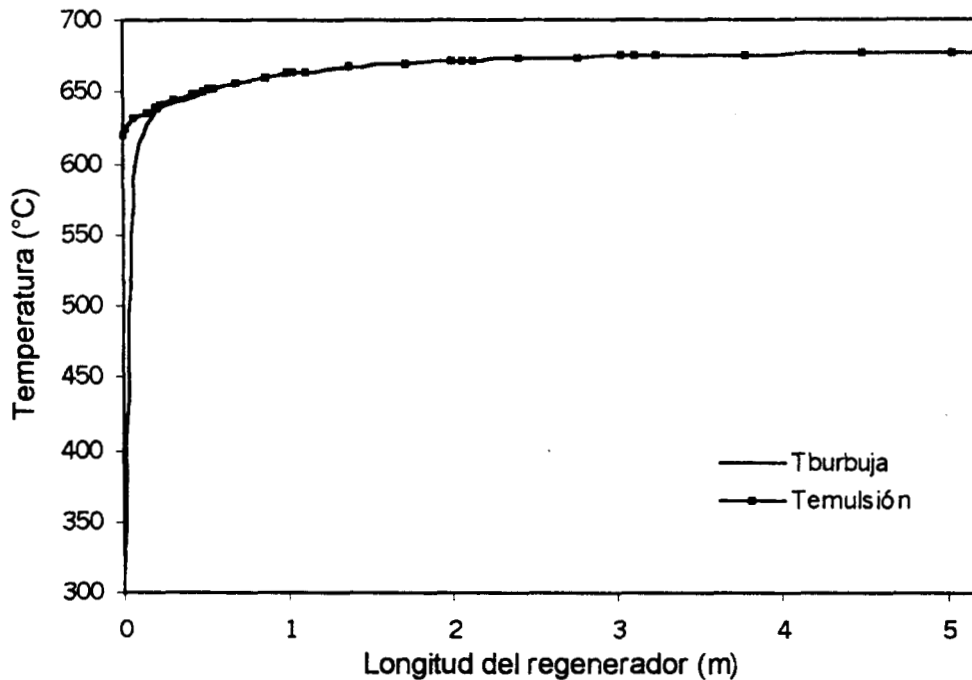
Resaltemos nuevamente la importancia de los primeros cinco metros del reactor, tomando en cuenta el rendimiento de productos, el intercambio de calor entre el sólido y la

alimentación, convergiendo hacia una igualdad en las temperaturas de las fases. Esta temperatura de equilibrio se mantiene hasta la salida del reactor (520°C aproximadamente).

En este trabajo nuestro principal objetivo es determinar la operación del reactor de desintegración, pero debido a la interacción que tiene con el regenerador, se han simulado de manera conjunta. Debemos decir además, que el principal análisis se encuentra enfocado en el riser, sin dejar a un lado aspectos importantes en el regenerador. Por esta razón presentamos a continuación los resultados obtenidos en el perfil de temperatura dentro del segundo reactor.

c) Perfil de temperatura en el regenerador

En el regenerador podemos observar que las temperaturas del aire de entrada y de la fase emulsión (catalizador), llegan rápidamente a una igualarse a penas en la entrada del tanque. Este efecto que predice el modelo, nos puede dar información sobre la seguridad de



Gráfica 5.5 Perfil de temperaturas en el regenerador.

que el regenerador, realmente se comporta como un tanque agitado para cuando se utilizan valores altos de recirculación interna en el modelo.

Este perfil que se presenta en la gráfica 5.5 se obtuvo para las mismas condiciones del caso base en el riser. Por consiguiente, la temperatura de salida del regenerador deberá ser la temperatura de entrada al reactor. Si observamos, este criterio se cumple cuando la temperatura de salida del reactor obtenida en la simulación, se encuentra muy cercana a la supuesta inicialmente - 667.4°C contra 670°C respectivamente -.

5.2 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

A continuación se presentan los valores de los parámetros cinéticos para el riser y el regenerador, los cuales fueron estimados por prueba y error durante la simulación del estado estacionario, considerando el modelo cinético de 6 lumps en el riser, así como las especies presentes en el regenerador.

Número de reacción	Tipo de reacción	k_0 (³ , ⁴)	EA (cal/g)	$\Delta H_{\text{reacción}}$ (kcal/Kg)
1-2	GOV - ACL	590 ²	10500	80
1-3	GOV - GA	13850 ³	11900	60
1-4	GOV - OLE	5600 ³	12900	55
1-5	GOV - GLP	700	15000	40
1-6	GOV - COQUE	3600	17500	50
2-3	ACL - GA	900	12900	70
2-4	ACL - OLE	1000	13500	65
2-5	ACL - GLP	5000	14700	58
2-6	ACL - COQUE	3800	15000	44
3-4	GA - OLE	2050	10600	64
3-5	GA - GLP	19000	13200	59
3-6	GA - COQUE	15000	16200	52
4-5	OLE - GLP	19500	11500	50
4-6	OLE - COQUE	30000	12000	45

Tabla 5.4 a. Parámetros cinéticos estimados por la simulación para el riser.

Número de reacción	Tipo de reacción	k_0 (³ , ⁴)	EA (cal/g)	$\Delta H_{\text{reacción}}$ (kcal/Kg)
k_4	Coque - CO	1.9×10^7	37500	12220
k_5	Coque - CO ₂	6.77×10^4	16400	16520
k_6	CO - CO ₂	4.27×10^5	24000	15600
k_{ox}	CO - CO ₂ (ox)	5.6×10^4	27000	

Tabla 5.4 b. Parámetros cinéticos estimados por la simulación para el regenerador.

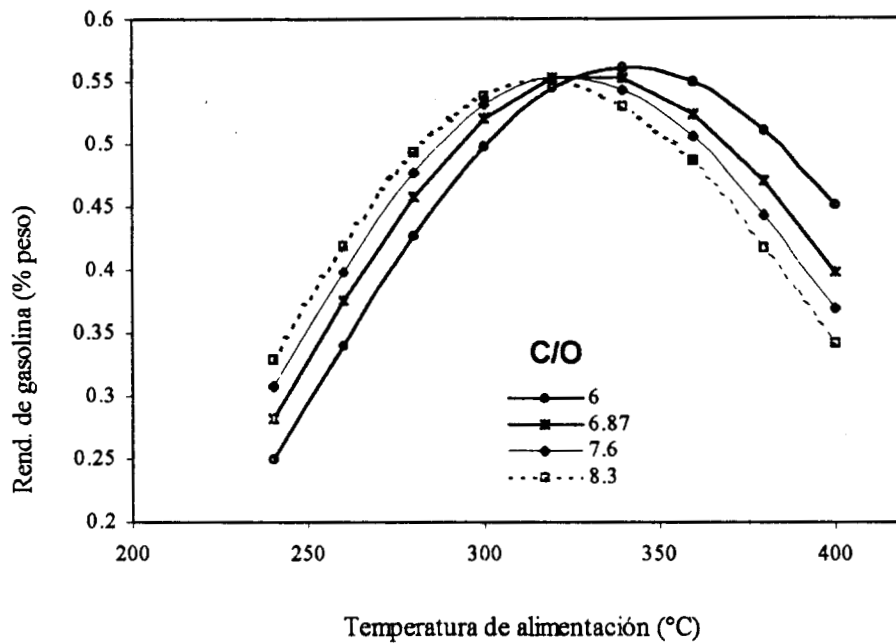
² En este caso las unidades son $(\text{m}^3)^2 / \text{Kg}_{\text{cat}} \text{Kg}_n \text{seg}$

³ Para las reacciones siguientes son $\text{m}^3_{\text{gas}} / \text{Kg}_{\text{cat}} \text{seg}$

5.3 EFECTOS POR VARIACIÓN DE PARÁMETROS

5.3.1 TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN Y RELACIÓN C/O

La temperatura de alimentación es una de variables operacionales más importantes en el proceso de desintegración, como ya hemos observado anteriormente, desde el primer contacto en la entrada del reactor dan comienzo las reacciones, de tal forma que es necesario evaluar como afectan los cambios en esta variable principalmente en el rendimiento de gasolina. En la gráfica 5.6 se predicen los efectos de la temperatura de alimentación en el rendimiento de gasolina para diferentes relaciones de catalizador/gasóleo (C/O).

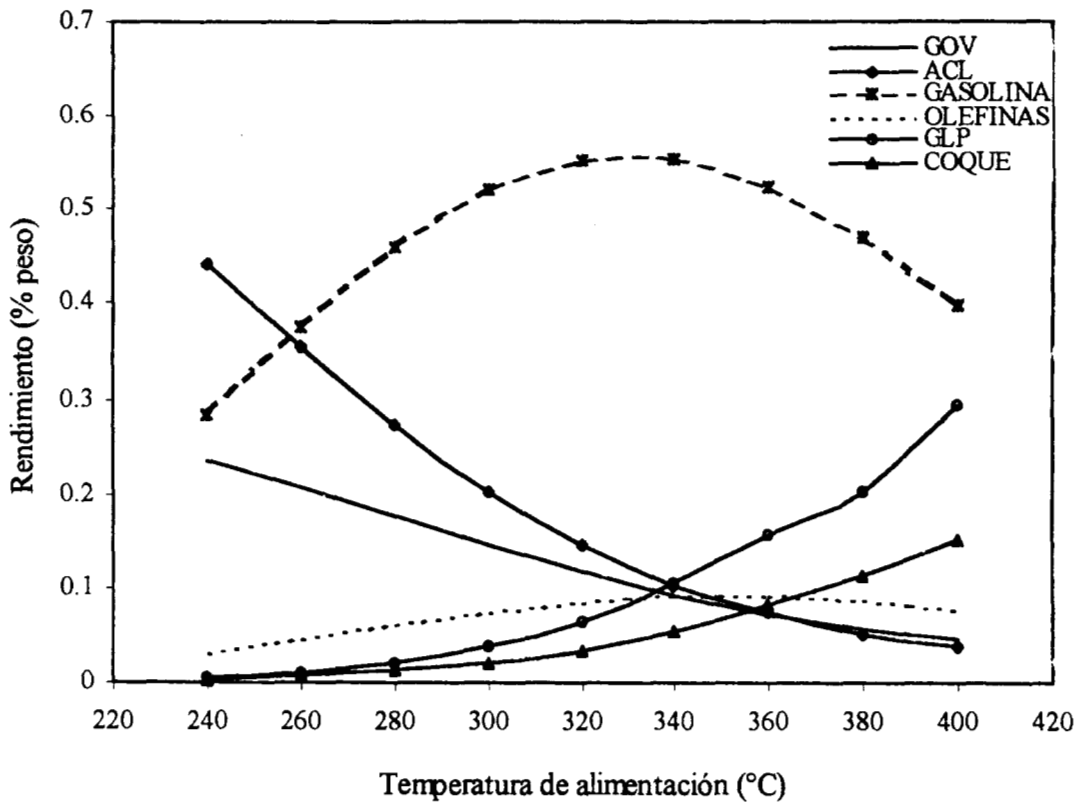


Gráfica 5.6 Efectos de la temperatura de alimentación en el rendimiento de gasolina para diferentes relaciones de catalizador/aceite (C/O).

En este caso, los resultados indican que altas conversiones de gasolina se obtienen en los intervalos de T_0 entre 300 y 350°C. Se tiene un punto crítico en 320°C, ya que antes de esta temperatura resultaría conveniente utilizar una relación de C/O de 8.3. Sin embargo,

arriba de 320°C los efectos se invierten y es preciso operar con valores de C/O más bajos, sin rebasar el límite donde la conversión de gasolina disminuye. Por ejemplo, para temperaturas por arriba de 340°C, el modelo predice que la gasolina se desintegra en otros productos más ligeros como gases y coque, por eso se observa una disminución en su rendimiento.

Por otro lado, observemos como afecta la temperatura de alimentación en el rendimiento de todos los productos de la desintegración.

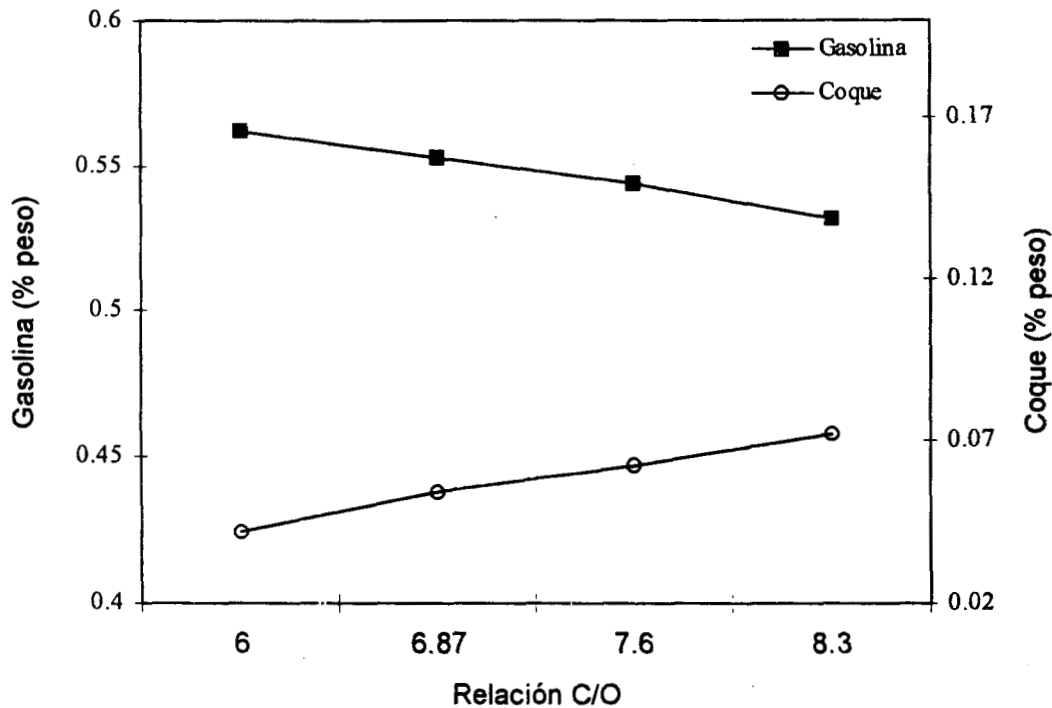


Gráfica 5.7 Efectos de la temperatura de alimentación en el rendimiento de los productos de desintegración.

Observemos que se presenta un gran efecto en algunos compuestos como aceite cíclico y gasolina principalmente. La gasolina aumenta su rendimiento considerablemente con la temperatura, como se había predicho en los anteriores análisis. Esto podría explicar el

225977

comportamiento de compuestos como gasolina, olefinas y ligeros, que aumentan su producción de forma proporcional a la desaparición del aceite cíclico. Esto se puede corroborar si observamos el gasóleo casi constante en la figura 5.7, lo cual nos predice entonces que la reacción hacia el aceite cíclico, sólo es un paso intermediario entre las siguientes reacciones, determinando la importancia de este fenómeno. Este aspecto fue planteado inicialmente y propuesto mediante la estimación de los parámetros cinéticos.



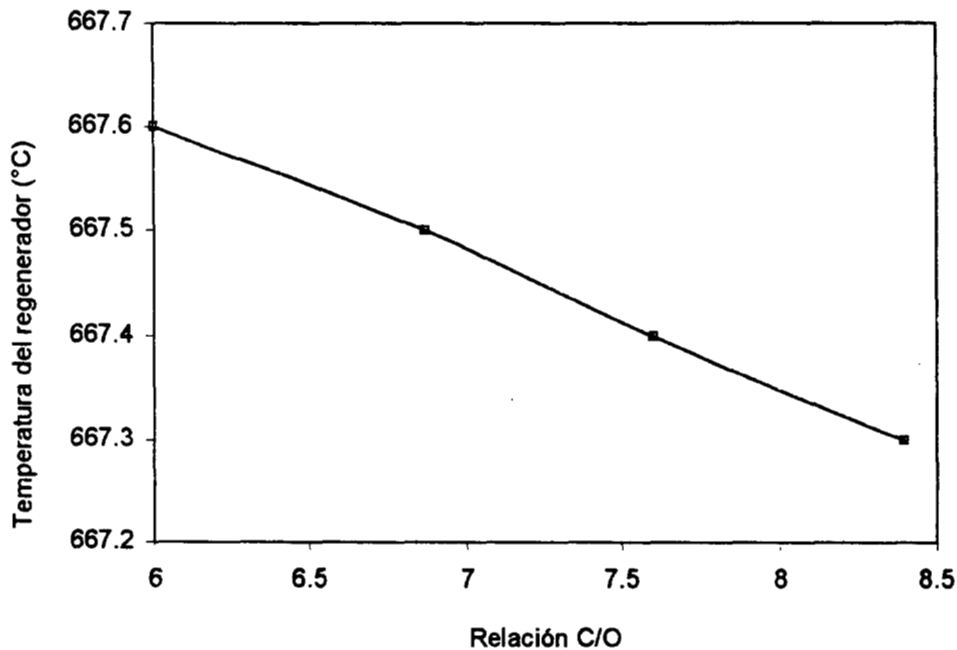
Gráfica 5.9 Efectos sobre los rendimientos de gasolina y coque para diferentes relaciones de catalizador/aceite (C/O).

En algunos estudios realizados anteriormente, se reporta que un aumento en la relación C/O provoca que disminuya el tiempo de residencia del catalizador en la zona de reacción por lo que deberá existir un decremento del coque depositado. Sin embargo los resultados obtenidos en nuestra simulación (mostrados en la gráfica 5.7) muestran un comportamiento distinto, pues la cantidad de coque producida aumenta con el aumento en la relación C/O. Nuestros resultados concuerdan satisfactoriamente con las observaciones a nivel industrial,

ya que como se predecía en el capítulo 2, un incremento en la relación C/O genera un aumento en el rendimiento de coque. Al contrario ocurre con la cantidad de gasolina producida, ya que esta disminuye. Este último comportamiento de la gasolina podría explicarse al disminuir el contacto entre el gas y el catalizador. En este caso, las observaciones industriales indican cambios pequeños en el rendimiento de gasolina y podríamos decir, que lo observado en la simulación fue un intervalo de variación del rendimiento en 6% aproximadamente.

5.3.2 VARIACIONES EN EL REGENERADOR

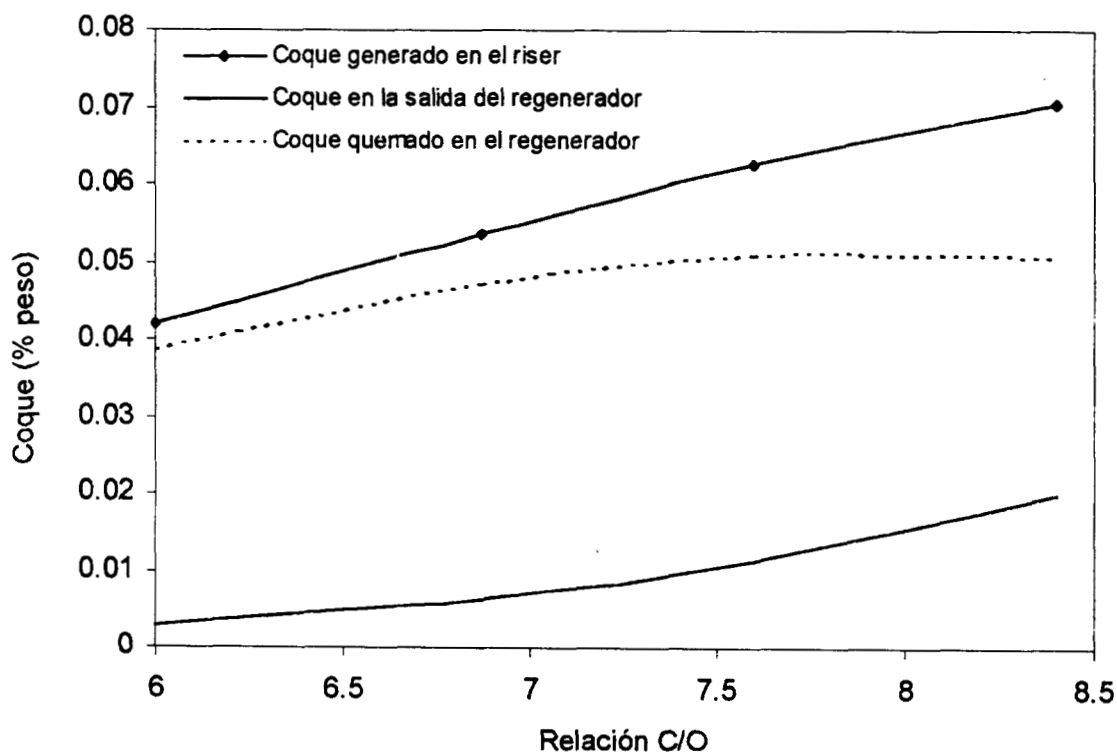
Lo que podemos observar en la figura 5.10, son los efectos de la relación catalizador aceite sobre la temperatura de salida del regenerador. Como podemos observar, esta temperatura tiende a disminuir cuando existe un aumento en la cantidad de catalizador que entra al riser, y aunque las variaciones en el intervalo de temperatura son relativamente pequeñas, este comportamiento podría ser el esperado. Una disminución pequeña en la temperatura de salida del regenerador cuando C/O aumenta, podría deberse a un doble efecto (figura 5.11).



Gráfica 5.10. Variación de la temperatura del regenerador debido a cambios en la relación C/O.

Lo que ocurre es que cuando la cantidad de catalizador que entra al riser aumenta, se provoca que la cantidad de calor que se retira del regenerador sea mayor. Sin embargo, este efecto puede estar contrarrestándose debido a una mayor cantidad de coque depositado, por consiguiente, la cantidad de coque quemado en el regenerador, aumenta: permitiendo así que la temperatura de salida no disminuya considerablemente.

Sin embargo, si observamos la figura 5.11 podremos identificar el proceso tanto en la cantidad formada de coque en el riser, como el porcentaje quemado del mismo en el regenerador. Aquí se presenta un fenómeno interesante, ya que si la cantidad de catalizador aumenta en la operación del proceso, se presenta un incremento en la cantidad de coque formada durante la desintegración. Del mismo modo, aunque la cantidad de coque quemado en el regenerador es mayor, el porcentaje de coque total removido disminuye, conforme la relación C/O aumenta, como puede observarse en la línea punteada de la figura 5.11.



Gráfica 5.11. Variación en los rendimientos de coque debido a cambios en la relación C/O.

5.3.3 PARÁMETRO DE DESACTIVACIÓN

El análisis en la variación del parámetro de desactivación (α) puede generar información acerca de dos aspectos: la respuesta en la actividad del catalizador o bien las posibles variaciones en la carga de alimentación. En la figura 5.12 observamos un importante aumento en el rendimiento de gasolina si aumentamos el parámetro α , para rangos de T_0 entre 315 y 340°C. Sin embargo, el modelo predice un decremento en el rendimiento de gasolina para temperaturas arriba de 340°C.

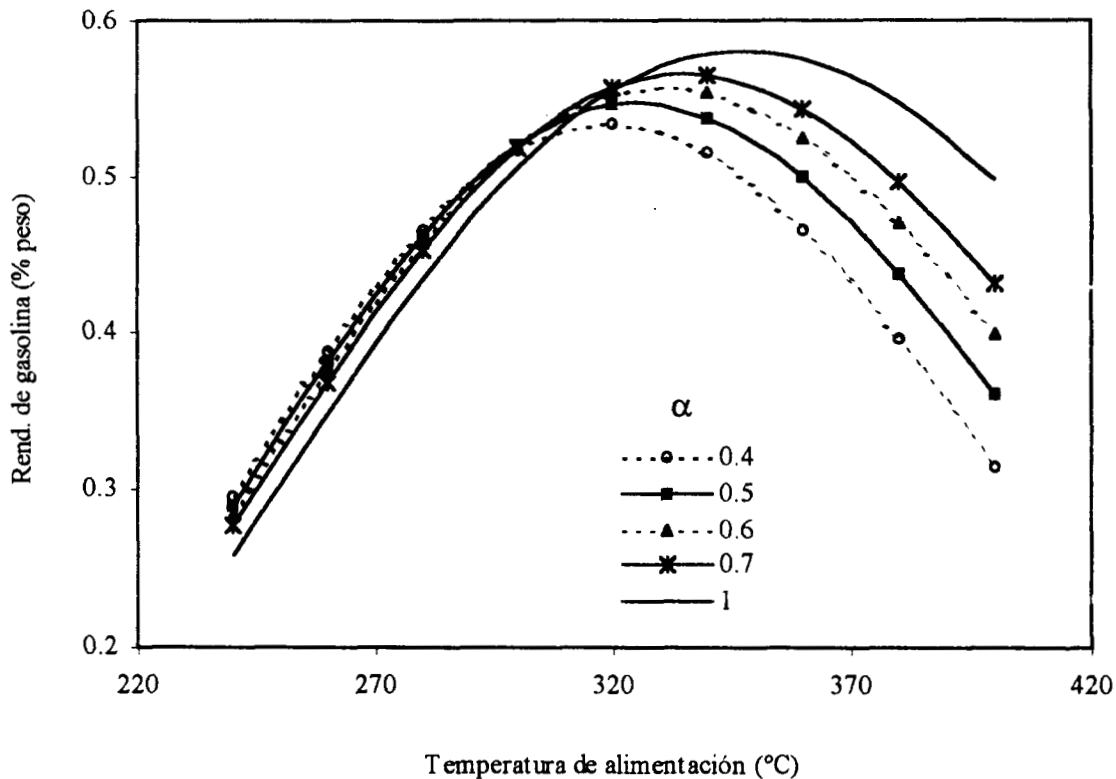


Figura 5.12 Efectos de la temperatura de alimentación en el rendimiento de gasolina a diferentes valores del parámetro de desactivación.

Este parámetro es el único que puede proporcionarnos información acerca de las características de la carga de alimentación, o bien de la desactivación que presenta el catalizador por depósito de coque. Como se observa, a mayores valores de α se alcanzan los rendimientos más altos de gasolina, que en nuestro modelo, esto nos representa cargas

de alimentación ligeras o bien catalizadores más activos. Por otro lado, valores relativamente pequeños de α , nos representa cargas más pesadas o bien catalizadores menos activos. Todos los casos para una temperatura de alimentación en el riser en un intervalo de $315^{\circ}\text{C} \leq T \leq 340^{\circ}\text{C}$. Estas mismas condiciones permite que la temperatura del reactor no se eleve más allá de 530°C ; esto mantiene también la temperatura permitida para la operación del regenerador.

Al igual que con la relación C/O, decidimos analizar como se afectan los rendimientos de los productos de interés como gasolina y coque cuando se varía el parámetro de desactivación α . Estos resultados se muestran en la gráfica 5.13.

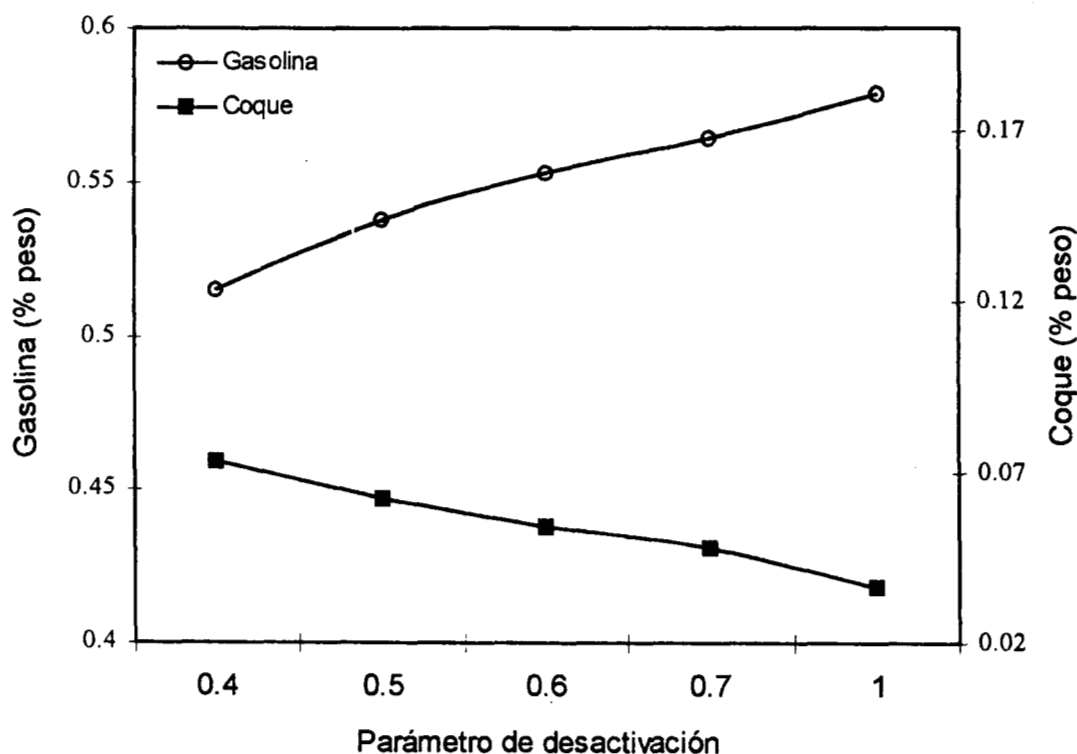


Figura 5.13 Rendimientos de gasolina y coque en función de α

En este caso, para una temperatura de alimentación y una relación catalizador/aceite fijas, hemos variado el parámetro de desactivación α . Aquí observamos que para valores

cercanos a 1, la cantidad de coque producido durante la desintegración en el riser es menor en relación a la obtenida con valores más pequeños. Esto concuerda con lo supuesto por nuestro modelo, pues para valores cercanos a 1, se esperaría que la desactivación fuera mínima. En caso contrario, cuando disminuimos el parámetro de desactivación, aumenta la cantidad de coque y disminuye el rendimiento de gasolina.

75
INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
LABORATORIO DE SISTEMAS DE PRODUCCIÓN DE PETROLIO

5.4 REGIÓN ÓPTIMA DE OPERACIÓN

Para determinar una región óptima de operación para el reactor de desintegración catalítica, es necesario tomar en cuenta todos los factores que afectan dicho proceso. A partir de los datos obtenidos de la operación de una planta industrial, pudieron definirse dos parámetros operacionales “manipulables” importantes:

- La temperatura de alimentación del gasóleo T_0 .
- La relación de catalizador a gasóleo alimentado (C/O).

Posteriormente, con la simulación del estado estacionario, hemos podido coincidir con la antelación de los resultados esperados. De esta manera, podemos situar una región óptima de operación para una planta industrial que procesa 40,000 barriles/día de gasóleo. Aunado a los resultados anteriores, se encuentran las contribuciones y efectos sobre los rendimientos de los productos y las condiciones de operación.

Rendimiento de gasolina	Temperatura de alimentación al riser	Temperatura de salida del regenerador	Relación catalizador aceite
48% – 55%	300°C – 340°C	667.3°C – 667.6°C	6.87 – 7.6

Tabla 5.5 Condiciones óptimas de operación.

De forma resumida, tenemos en la tabla 5.5 los intervalos de los parámetros operacionales considerados como óptimos, con el objetivo de alcanzar rendimientos óptimos durante la operación de la unidad industrial FCC. Estos intervalos que se muestran en la tabla, obedecen a la generación de los mayores rendimientos de gasolina, así como de la cantidad de coque necesaria para mantener el control del proceso.

Otra forma de visualizar esta región óptima, es observándola gráficamente como se muestra a continuación.

Región óptima de operación

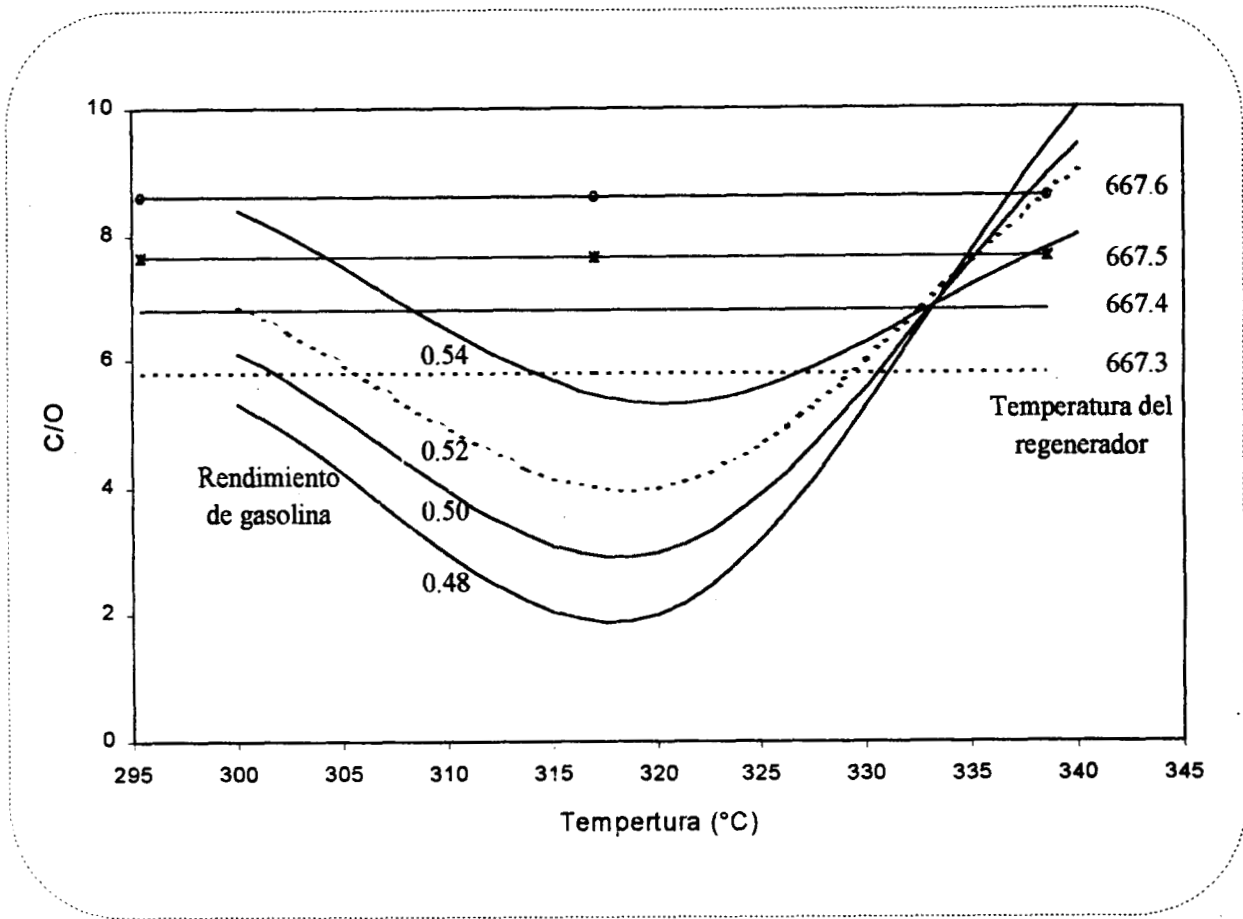


Figura 5.14 Región óptima de operación.

Este diagrama que representa las condiciones óptimas de operación es muy importante. Podemos ubicar la región más conveniente para trabajar, siempre y cuando se tenga en consideración lo siguiente.

1. Si el objetivo es alcanzar un cierto rendimiento de gasolina, se puede operar en dos intervalos distintos. Es decir, se trabaja a bajas temperaturas de tal forma que se ahorre energía durante el precalentamiento de la carga, sin embargo, sería necesario aumentar la cantidad de catalizador al riser.

2. De otra forma, se obtendría el mismo rendimiento de gasolina si disminuimos la relación catalizador/aceite, introduciendo menor cantidad de catalizador al riser, sin embargo, sería necesario calentar aún más la carga de alimentación de gasóleo.

La combinación de estos dos aspectos nos darán idea de la ubicación del proceso. Sin olvidar que a la temperatura del regenerador pudo observársele cambios (por cierto casi despreciables) solamente con la variación de la relación catalizador/aceite, no así con la temperatura de alimentación.

Además de los parámetros manipulables analizados como la temperatura de alimentación de la carga T_0 , de la cual depende en gran medida que las reacciones se lleven a cabo (así como de la temperatura del sólido T_s) y la relación catalizador aceite C/O (mediante su variación, puede controlarse industrialmente la temperatura de salida) ha sido suficiente determinar una región óptima de operación, cabe mencionar que durante la simulación se han analizado otras variables, entre ellas, la que destaca es la función de desactivación empírica ϕ , que contiene el llamado "parámetro de desactivación" α . Este parámetro que nos puede proporcionar información del comportamiento tanto del catalizador, como del tipo de carga de alimentación utilizada, puede ser controlado industrialmente si se introducen continuamente, cantidades de catalizador nuevo. De esta forma, se mantiene la actividad del catalizador que gradualmente se está agotando. Este parámetro de desactivación proporciona los mejores rendimientos de gasolina cuando su valor se encuentra entre 0.5 y 0.7 (Gráfica 5.12).

6. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en estas simulaciones para un caso base, han sido cotejados con datos de una unidad FCC industrial típica. En estos términos, se ha desarrollado satisfactoriamente un modelo en estado estacionario que predice razonablemente el comportamiento de un reactor de desintegración catalítica, con rendimiento de productos muy similares para las mismas condiciones de operación. Se obtuvo una alta conversión de gasolina, manteniendo la cantidad de ACL y gasóleo convertido. Estos resultados obtenidos en la simulación nos permiten validar el modelo cinético propuesto de 6 lumps, que son los agrupamientos típicos que se utilizan en la refinería. Por lo tanto, hemos corroborado que la utilización de lumps es una buena herramienta para el desarrollo de modelos de proceso de un reactor industrial de FCC.

Posteriormente, se analizaron satisfactoriamente los efectos sobre las variables de operación partiendo del caso base, generando diagramas operacionales que ofrecen información relevante sobre el proceso FCC.

Dentro de los resultados más importantes se destacan los siguientes:

- Una gran formación de aceite cíclico ligero (ACL) en el inicio de la desintegración del gasóleo de vacío, así como representativas cantidades de gasolina. Posteriormente a partir del aceite cíclico, la generación de los productos secundarios como gasolina, olefinas, gases ligeros y coque.
- La determinación de una región óptima de operación para las condiciones de la planta industrial elegida para la simulación, en función de temperatura de alimentación (T_0), y la relación catalizador/aceite (C/O). Esto es controlando la temperatura de reacción..

- Generación de diagramas operacionales útiles en la industria, particularmente en la operación de los reactores de desintegración catalítica, a partir de modelos básicos y una estrategia de agrupamiento de compuestos.

Las regiones de operación de estado estacionario para el reactor y la complejidad del sistema reactor-regenerador ha superado una de las metas del presente trabajo. A continuación se enumeran los problemas y dificultades que se encontraron en el desarrollo de la simulación.

- Aunque se logró una convergencia adecuada entre el reactor y el regenerador, lográndose observar algunos de los efectos en el regenerador por cambios en la relación C/O, no fue posible evaluar los efectos por variaciones en la temperatura de alimentación. Esto quizá tenga sus orígenes en el método numérico utilizado, sin embargo, haría falta analizar algunos aspectos en las variables de operación del regenerador para que se pueda determinar con exactitud el porque de este comportamiento.

PERSPECTIVAS – TRABAJO FUTURO –

En la mayoría de los trabajos recientes, se ha prestado atención a diferentes aspectos que involucran el proceso FCC. Uno de los aspectos más importantes es la cinética de desintegración en el reactor, la cual se puede ver afectada por los siguientes aspectos [Kramer y de Lasa]:

- a) La transferencia interfacial de calor en el área de entrada al riser.
- b) La vaporización de la alimentación dentro del reactor.
- c) El contacto del hidrocarburo con el catalizador.
- d) La relación de la cinética de reacción con la temperatura.
- e) La complicada geometría de los inyectores de la alimentación en el reactor.

Uno de los aspectos más próximos a considerar en los próximos estudios es la región de vaporización de la alimentación, aunque en este trabajo se consideró como una fracción del calor que entra al reactor y se describió mediante una correlación empírica, es muy importante su estudio detallado, ya que entre el 65-70% del calor que entra al reactor con el sólido es utilizado en esta función; mientras que el resto se utiliza para llevar a cabo las reacciones de desintegración. Estudios recientes [Theologos] se han ocupado de presentar la complejidad del proceso en la zona de entrada al reactor.

También se han enfocado muchos estudios sobre el mejoramiento de los modelos cinéticos, este fenómeno puede observarse en la figura A, donde se presenta la evolución desarrollada en función del número de lumps utilizados y la tendencia en próximos años. Sobre este aspecto, es importante resaltar la necesidad de contar con información experimental a nivel planta piloto, que nos permita definir cinéticas apropiadas en este proceso de desintegración.

Este tipo de modelos de proceso están basados en una composición molecular y tienen como objetivo predecir la calidad en los productos más importantes de la desintegración. Como consecuencia de utilizar un mayor número de lumps, deberán existir avances paralelos en la tecnología de cómputo para obtener las soluciones numéricas en tiempos razonables.

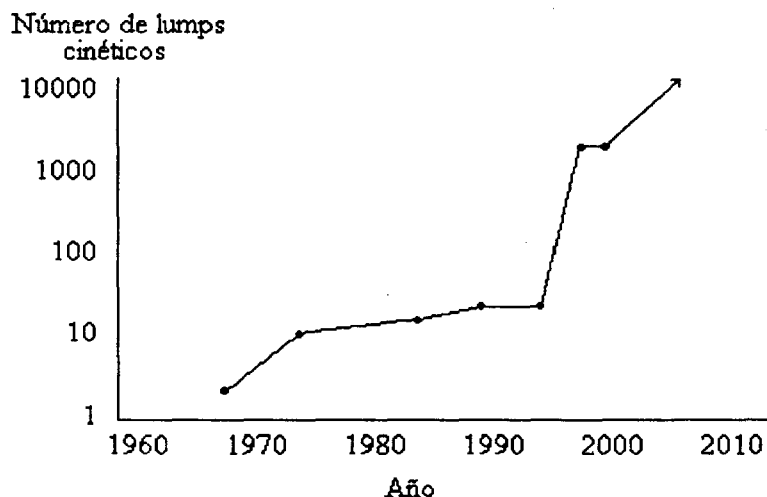


Figura A. Evolución en la complejidad del modelo de FCC

Como continuación y mejoramiento de esta propuesta de trabajo podríamos tomar en cuenta los siguientes aspectos:

- Caracterización de la alimentación de gasóleo considerando familias de especies químicas como por ejemplo: Parafinas, Olefinas, Nafténicos y Aromáticos (PONA).
- Vaporización de la alimentación a la entrada del riser.
- Inclusión en el modelo de la región de agotamiento de catalizador en la parte superior del riser, en la salida de los productos.
- Mejoramiento en el análisis del regenerador y en el método de solución numérica.
- Modelado y simulación del estado dinámico del reactor.

LISTA DE ABREVIATURAS

Agrupamientos (lumps)

GOV	Gasóleo de vacío
ACL	Aceite cíclico ligero
GA	Gasolina
OLE	Olefinas
GLP	Gases ligeros
COQUE	Coque

Abreviaturas

A_{Riser}	Area transversal del riser	m^2
A_{Reg}	Area transversal del regenerador	m^2
Cp_g	Capacidad calorífica del gas	cal/g K
Cp_s	Capacidad calorífica del sólido	cal/g K
Cp_b	Capacidad calorífica de la burbuja	cal/g K
Cp_e	Capacidad calorífica de la emulsión	cal/g K
h_g	Coef. de transferencia de calor en el gas	cal/cm ² s
h_s	Coef. de transferencia de calor en el sólido	cal/cm ² s
$k_{i,j}$	Constantes de velocidad de reacción	g_{cat}/g_i s GOV y ACL s ⁻¹ GA, OLE, GLP, COQUE
\hat{k}_{ox}	Constante de vel. de reacción de oxidación	Adimensional
$\hat{k}_{k,l}$	Constante de vel. de reacción en el regenerador	Adimensional
		k = burbuja, emulsión l = O ₂ , CO, CO ₂ , coque
K_b	Coef. de transferencia de masa en la burbuja	cal/cm ² s
K_e	Coef. de transferencia de masa en la emulsión	cal/cm ² s
L_{Riser}	Longitud del reactor de desintegración	m

L_{Reg}	Longitud del regenerador	m
S_{vel}	Velocidad del sólido/ Velocidad del gas	Adimensional
t_c	Tiempo de contacto	s
t_{ref}	Tiempo de referencia	s
T_b	Temperatura de la burbuja	K
T_e	Temperatura de la emulsión	K
T_g	Temperatura del gas	K
T_s	Temperatura del sólido	K
u_b	Velocidad de la burbuja	m/s
u_e	Velocidad de la emulsión	m/s
u_g	Velocidad del gas	m/s
u_s	Velocidad del sólido	m/s
Y_m	Fracción másica en el reactor	g/g_{total} m = núm. total de lumps
Y^o_l	Fracción másica de gasóleo en la alimentación	g/g_{total}
X_n	Fracción másica en el riser	Adimensional
$x_{k,l}$	Composición másica en el regenerador	Adimensional k = burbuja, emulsión l = O ₂ , CO, CO ₂ , coque
z	Coordenada axial en el riser	m
z	Coordenada axial en el regenerador	Adimensional

Símbolos

ΔH_r	Entalpía de reacción	cal/g
ρ_g	Densidad del gas	g/cm^3
ρ_B	Densidad del lecho en el riser	g_{cat}/cm^3
ρ'_B	Densidad del lecho en el regenerador	g_{cat}/cm^3
ρ_s	Densidad del catalizador	g/cm^3
ρ_b	Densidad de la burbuja	g/cm^3

α	Parámetro de desactivación	s^{-1}
γ	Coefficiente de desactivación	Adimensional
φ	Función empírica de desactivación	Adimensional
ε	Fracción vacía en el reactor	Adimensional
ε_b	Fracción vacía en la burbuja	Adimensional
ε_e	Fracción vacía en la emulsión	Adimensional
ξ	Coordenada axial en el reactor	Adimensional
θ_g	Temperatura del gas en el riser	Adimensional
θ_s	Temperatura del sólido en el riser	Adimensional
τ_e	Temperatura de la emulsión	Adimensional
τ_b	Temperatura de la burbuja	Adimensional

Números adimensionales

Números de Damkooler

$$Da_1 = \frac{\rho_B k_{12}^{\circ} L_R}{\varepsilon u_g}$$

$$Da_2 = \frac{\rho_B \rho_g k_{12}^{\circ} y_1^{\circ} L_R}{\varepsilon u_g}$$

$$Da_1^* = \frac{k_{12}^{\circ} L_R}{u_s}$$

$$Da_2^* = \frac{\rho_g k_{12}^{\circ} y_1^{\circ} L_R}{u_s}$$

$$a_1 = \frac{h_{av} L_R}{\varepsilon u_g \rho_g C_{p_g}}$$

$$a_2 = \frac{h_{av} L_R}{u_s \rho_b C_{p_s}}$$

$$a_3 = \frac{L_R}{(1-\varepsilon) u_s \rho_s C_{p_s} T_0}$$

$$\beta_i = Da_2^* \frac{(\Delta H r)_m}{\rho_B C_{p_s} T_0}$$

$i = \text{Núm. de reacciones}$

$$\beta_j = \frac{(\Delta H r)_j C_{bCO_2}}{\rho'_B C_{p_s} T_0}$$

$j = 4, 5, 6$

REFERENCIAS

1. Ancheyta, J., López I. y Aguilar, "5-lump kinetic model for gas oil catalytic cracking", *Applied Catalysis*, 177, 227-235 (1999).
2. Ancheyta, J. , López I. y Aguilar, "Estado del arte de modelos cinéticos para desintegración catalítica basados en el concepto de lump"
3. Avidan A. and Edwards, "Fluid Catalytic Cracking-Past and Furture Chanlleges", *Reviews in Chemical Engineering*, 6 (1), 1-70, 1990.
4. Avidan, Shinnar, "Development of catalytic cracking technology. A lesson in chemical reactor design", *American Chemical Society*, 29(6), 931-942, 1990.
5. Biswas J., *Appl. Catal.*, 63, 197 (1990).
6. Blanding, "Reaction Rates in Catalytic Crackinh of Petroleum" *Industrial and Engineering Chemistry*, 45 (6), 1186-1197 (1953).
7. Bruce A. Finlayson "Nonlinear analysis in chemical Engineering", McGraw-Hill, 1980.
8. Corma, A., Wojciechowski, B.W.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 7(1), 29-150 (1985).
9. Christensen G., Minas R., Karlton J., Stephen B., "Future directions in modeling the FCC process: An emphasis on product quality", *Chemical Engineering Science*, 54, 2753-2754, 1999.
10. De Lasa Hugo, "Fluidized Bed Catalytic Cracking Technology", *Rev. Latinoam. Ing. Quím. Apl*, 12:171-184. 1992.

11. Dewachtere, Santaella, Froment, "Application of a single-event kinetic model in the simulation of an industrial riser reactor for the catalytic cracking of vacuum gas oil", *Chemical Engineering Science*, 54, 3653-3660, 1999.
12. Froment, Bischoff, "Chemical reactor analysis and design", Ed. Wiley, 2ª. Ed., 1990.
13. Gao, Xu, Lin, Yang, "Advanced model for turbulent gas-solid flow and reaction in FCC riser reactors", *AIChE Journal*, 45(5), 1095-1113, 1999.
14. Harding, Zhao, Qian, Rajagopalan, Cheng, "Fluid catalytic cracking selectivities of gas oil boiling point and hydrocarbon fractions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2651-2569, 1996.
15. Jacob Solomon, Gross and Voltz; "A lumping and reaction scheme for catalytic cracking", *AIChE Journal*, 22 (4), 701-713, (1976).
16. Kallestrup S., "Simulation of Fluid Catalytic Cracking", 1994.
17. Kraemer, de Lasa, "Catalytic cracking of hydrocarbons in a riser simulator", *American Chemical Society*, 1988.
18. Krambeck, "Chemical reactions in complex mixures", *The Mobil Workshop*, Editado por Sapre A. New York, 1991.
19. Kunni, D., "Fluidization Engineering", John Wiley & Sons, Inc., USA, 1999.
20. López Isunza, "Dynamic Modelling of an industrial fluid catalytic cracking unit", 1992.
21. Manual de operación "Planta catalítica", Refinería de Salamanca, Gto.
22. Maya Y.R.; Tesis de doctorado, UAM-I 1998
23. Pitaut, Nevicato, Forissier and Bernard, "Kinetic Model Based on a Molecular Description for Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil", *Chemical Engineering Science*, 49 (24A), 4249-4262, 1994.

-
24. Reza Sadeghbeigi, "Fluid Catalytic Cracking", Handbook, GPC, 1995.
 25. Sugungun, Kolesnikov I., Vinogradov, Kolesnikov S., "Kinetic modeling of FCC process", *Catalysis Today*, 43, 315-325, 1998.
 26. Theologos, Nikou, Lygeros, Markatos, "Simulation and design of fluid catalytic-cracking riser-type reactors", *AIChE Journal*, 43(2), 486-494, 1997.
 27. Van Landeghem, Nevicato, Pitault, Forissier, Turlier, Derouin y Bernard, "Fluid catalytic cracking: modelling of an industrial riser", *Applied Catalysis A: General*, 138, 381-405, 1996.
 28. Voorhies A., "Carbon formation in catalytic cracking" *Industrial and Engineering Chemistry*, 37 (4), 318-322 (1945).
 29. Weekman, "A model of catalytic cracking conversion in fixed, moving, and fluid-bed reactors", *I & EC Process Design And Development*, 7(1), 90-95, 1968.
 30. Weekman, "Lumps, Models and kinetics in practice", *AIChE*, 11, vol.75 (1979).
 31. Weekman, Nace, "Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving, and fluid bed reactors", *AIChE Journal*, 16(3), 397-404, 1970.
 32. Weekman, V.W.; *I&EC Process Design and Development*, 7(1), 90-95 (1968).
 33. William L. L., "Petroleum Refining", PennWell Books, USA, 1979.

APENDICE I. Resultados obtenidos de la simulación del caso base

Rendimiento de productos

L reactor (m)	GASOLEO	ACL	GASOLINA	C4=	LPG	COQUE
0	1.0000	0	0	0	0	0.0007
0.08	0.7840	0.0140	0.1750	0.0222	0.0011	0.0038
0.40	0.4590	0.0400	0.4280	0.0550	0.0064	0.0095
0.80	0.3690	0.0540	0.4860	0.0635	0.0126	0.0126
1.12	0.3190	0.0618	0.5170	0.0682	0.0165	0.0145
1.20	0.3100	0.0634	0.5220	0.0691	0.0175	0.0150
1.32	0.2970	0.0657	0.5300	0.0704	0.0190	0.0157
1.79	0.2600	0.0725	0.5490	0.0741	0.0241	0.0180
2.41	0.2260	0.0788	0.5640	0.0775	0.0304	0.0208
2.88	0.2070	0.0823	0.5710	0.0795	0.0349	0.0228
3.00	0.2030	0.0832	0.5720	0.0800	0.0361	0.0234
3.21	0.1960	0.0844	0.5740	0.0807	0.0380	0.0242
3.99	0.1760	0.0882	0.5790	0.0829	0.0447	0.0272
5.01	0.1570	0.0917	0.5810	0.0850	0.0525	0.0306
5.79	0.1470	0.0937	0.5800	0.0861	0.0578	0.0330
6.00	0.1440	0.0941	0.5800	0.0864	0.0591	0.0336
6.42	0.1400	0.0950	0.5800	0.0869	0.0617	0.0347
7.98	0.1270	0.0973	0.5770	0.0883	0.0701	0.0385
10.02	0.1160	0.0992	0.5720	0.0894	0.0787	0.0424
11.58	0.1100	0.1000	0.5690	0.0899	0.0838	0.0447
12.00	0.1090	0.1010	0.5680	0.0900	0.0850	0.0453
12.42	0.1080	0.1010	0.5670	0.0901	0.0862	0.0458
13.98	0.1040	0.1010	0.5650	0.0904	0.0899	0.0475
16.02	0.1010	0.1020	0.5620	0.0907	0.0938	0.0493
17.58	0.0988	0.1020	0.5600	0.0909	0.0961	0.0503
18.00	0.0984	0.1020	0.5600	0.0909	0.0966	0.0506
18.83	0.0975	0.1030	0.5590	0.0910	0.0976	0.0511
21.96	0.0952	0.1030	0.5560	0.0911	0.1010	0.0524
26.04	0.0933	0.1030	0.5540	0.0912	0.1030	0.0535
29.17	0.0925	0.1030	0.5530	0.0913	0.1040	0.0540
30.00	0.0923	0.1030	0.5530	0.0913	0.1040	0.0541

Temperaturas del gas y el sólido en el riser

L reactor (m)	Temperatura del sólido °C	Temperatura del gasóleo °C
0.0	667.5	340.0
0.1	645.8	372.1
0.4	596.5	445.1
0.8	567.2	489.3
1.1	555.2	506.5
1.2	552.9	509.8
1.3	549.5	515.9
1.8	541.7	527.2
2.4	537.7	532.1
2.9	536.3	533.4
3.0	536.0	533.7
3.2	535.6	534.1
4.0	534.7	534.4
5.0	534.2	534.1
5.8	533.9	533.9
6.0	533.8	533.8
6.4	533.7	533.8
8.0	533.3	533.3
10.0	532.7	532.8
11.6	532.1	532.1
12.0	532.0	531.9
12.4	531.8	531.9
14.0	530.9	531.0
16.0	529.7	529.8
17.6	528.7	528.7
18.0	528.5	528.5
18.8	528.0	528.2
22.0	526.0	526.0
26.0	524.2	524.3
29.2	523.2	523.1
30.0	522.9	522.9

**Temperaturas de las fases en el
regenerador**

L reactor (m)	Temperatura de la burbuja °C	Temperatura de la emulsión °C
0.00	250.0	620.0
0.01	385.9	622.7
0.07	589.1	629.0
0.14	626.0	633.7
0.19	634.7	636.5
0.21	635.5	637.2
0.23	636.6	638.1
0.31	640.2	641.4
0.42	644.1	645.2
0.50	646.7	647.6
0.52	647.4	648.2
0.55	648.4	649.2
0.69	651.7	652.3
0.87	655.1	655.6
1.00	657.2	657.6
1.04	657.7	658.1
1.11	658.6	658.9
1.38	661.2	661.5
1.73	663.5	663.6
2.00	664.6	664.7
2.07	664.8	664.9
2.14	665.0	665.1
2.41	665.7	665.8
2.77	666.3	666.3
3.04	666.6	666.7
3.11	666.7	666.7
3.25	666.8	666.8
3.79	667.2	667.2
4.50	667.4	667.4
5.04	667.5	667.5
5.18	667.5	667.5

APÉNDICE II. Especificaciones de la carga de alimentación

A continuación se presentan las especificaciones antes mencionadas para la carga, mismas que se utilizan durante la simulación.

Carga	Gasóleo virgen
Gravedad, °API	24.9
Azufre, % en peso	1.6
Carbon Ramsbottom, % en peso	0.37
Nitrógeno total, ppm en peso	1100
Viscosidad: ssu 100°C	49
Color, ASTM D-1500	6.5 / 7
Metales, ppm en peso	
Niquel	0.1
Vanadio	0.2
Cobre	0.2
Destilación, ASTM D-1160	
Corregida a 750 mm	
TIE	324
10%	357
50%	452
90%	516
TFE	532

Tabla 10.1. Especificaciones de la carga de alimentación al reactor de FCC.

APÉNDICE III. Parámetros y correlaciones

→ Valores típicos de los parámetros utilizados durante la simulación.

Longitud del riser	m	30
Diámetro del riser	m	0.8
Diámetro de partícula	m	6.0x10-5
Cp sólido	cal/g K	0.32
Cp gasóleo	cal/g K	0.59
Cp regenerador	cal/g K	0.28
Densidad del catalizador	Kg/m ³	1800
Longitud del regenerador	m	8.1
Diámetro del regenerador	m	5.2
Diámetro de partícula	m	6.0x10-5

→ Correlaciones para la evaluación de propiedades utilizadas en la simulación.

$$\rho_{\text{gas}} = \frac{PM \cdot P_{\text{Riser}}}{R \cdot T_{\text{alim}}}$$

$$u_{\text{gas}} = \frac{F_{\text{gasóleo}}}{\rho_{\text{gas}} \cdot A_{\text{Riser}}}$$

$$\rho_B = \frac{\text{CATR}}{u_s \cdot A_{\text{Riser}}}$$

$$\varepsilon = \frac{\frac{F_{\text{gasóleo}}}{\rho_{\text{gas}}}}{\frac{F_{\text{gasóleo}}}{\rho_{\text{gas}}} + \frac{\text{CATR}}{\rho_{\text{sólido}}}}$$

$$S_{\text{vel}} = \frac{u_{\text{sólido}}}{u_{\text{gas}}}$$

$$u_b = 0.2226 \cdot \sqrt{D_b}$$

$$u_e = \frac{\text{CATR} + R_{\text{int}}}{\rho'_B \cdot \varepsilon_s \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot A_{\text{reg}}}$$

$$Q_{\text{evap}} = \frac{\varepsilon \cdot \rho_{\text{gas}} \cdot L_{\text{Riser}} \cdot K_G \cdot \Delta H_{\text{vap}}}{\rho_B \cdot C_{ps} \cdot u_s \cdot T_{\text{Reg}}}$$

APÉNDICE IV. Diagrama de flujo del programa

1. Inicio
2. Entrada de datos
 - Condiciones de operación
 - Parámetros cinéticos
3. Solución numérica del modelo matemático
4. Evaluación de perfiles axiales
 - Rendimiento de productos
 - Perfil de temperaturas
5. Si el criterio de convergencia se cumple, FIN.
6. Si no se cumple, regresar a 2.

