



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

***SIMULACION DEL SISTEMA DE REACCIÓN
REGENERACION DE UNA UNIDAD FCC***

PRESENTA:
I.Q. NIDIA CAROL MONCADA GOMEZ

Asesores :

Dr. Richard Steve Ruiz Martínez

Dr. Rafael Maya Yescas.

Sinodales

Dr. Mario Gonzalo Vizcarra Mendoza.

Dr. Rafael Maya Yescas.

M.C. Carlos Martínez Vera.

ABRIL, 2006

I . INDICE GENERAL

Resumen.....	1
I Introducción.....	3
I.1. Planteamiento del problema.....	4
I.2. Objetivos.....	5
I.3. Justificación.....	6
II Antecedentes	8
II.1. Modelos Hidrodinámicos.....	8
II.2. Descripción del proceso.....	13
II.3. Catalizadores.....	19
II.4. Desactivación del catalizador.....	22
II.5. Cinética de la desintegración catalítica de gasóleos.....	23
II.6 Modelos cinéticos.....	30
II.6.1 El concepto de agrupamiento por pseudo- componentes (lumping).....	30
II.6.2 modelo cinético de tres Lumps.....	31
II.6.3 Modelos de 4 lumps.....	32
II.6.4 Modelo de 5 lumps.....	33
II.6.5 Modelo de 10 lumps.....	35
II.6.6 Modelo con más de 10 lumps.....	36
III Modelo cinético de 10 lumps.....	37
III.1 Descripción del Modelo de 10 pseudo-componentes	37
III.2 Composición de la carga.....	41

III.3 Velocidades de Reacción.....	43
III.4 Pseudoespecies.....	45
III.4.1 Parafinas.....	45
III.4.2 Olefinas.....	46
III.4.3 Naftenos.....	47
III.4.4 Aromáticos.....	48
III.4.5 Coque.....	49
III.4.6 Gasolina.....	51
IV Métodos Teóricos.....	54
IV.1 Modelo matemático del reactor de regeneración.....	54
IV.1.1 Fase densa.....	56
IV.1.2 Fase Diluida.....	59
IV.2 Modelo matemático del reactor de desintegración (<i>riser</i>).....	61
IV.3 Simulación numérica de la unidad de desintegración catalítica de gasóleos.....	66
V. Resultados y discusión.....	67
V.1. Simulación de un caso base. Predicción de una FCC industrial.....	67
V.2. Análisis del efecto de las condiciones de operación.....	82
V.2.1 Efecto de la variación de la relación C/O.....	82
V.2.2. Efecto de variación de la temperatura de precalentamiento de la carga.....	98
VI Conclusiones	112
VI.1 Simulación del caso base.....	112
VI.2 Efecto de las condiciones de operación.....	114
VI.2 Trabajo a futuro.....	116

VII Bibliografía.....	119
Apéndices	124
Apéndice A. Nomenclatura.....	124
Apéndice B. Valores de los parámetros utilizados.....	128

II. INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1.1 Nombre e intervalos de punto de ebullición de los pseudo-compuestos considerados en el modelo cinético.....	39
Tabla 5.1 Comparación del reactor con datos de planta.....	76
Tabla 5.2 Comparación del regenerador con datos de planta.....	81

III. INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema del proceso	18
Figura 2.6.1 Modelo de 3 lumps de Weekman.....	31
Figura 2.6.2 Modelo de 4 lumps de de Yen y cols.....	33
Figura 2.6.3 Modelo de 5 lumps de Larocca y cols.....	34
Figura 2.6.4 Modelo de 5 lumps de Maya Y. y López I.....	35
Figura 2.6.5 Modelo cinético propuesto por John y Wojciechowsky.....	36
Figura 3.1.1 Modelo cinético de 10 pseudo-componentes de Jacob y col....	37
Figura 3.1.2 Fracciones relativas e intervalos de punto de ebullición de la mayoría de clases de hidrocarburos.....	41
Figura 3.2.1 Composición base	42
Figura 3.2.2 Composición propuesta.....	43
Figura 4.1 Parafinas normales.....	46
Figura 4.1.1 Balance de Masa en la fase densa.....	56
Figura 4.1.2 Modelo de dos fases.....	57
Figura 4.1.3 Balance de masa en la fase diluida.....	60

III INDICE DE GRÁFICAS

Figura 5.1 Composición de los Grupos Naftenos, parafínicos en el ACL.....	65
Figura.5.2 Compuestos de Alquil aromáticos y Aromáticos en ACL.....	66
Figura 5.3 Naftenos, Aromáticos y Parafínicos en el ACP.....	67
Figura.5.4. Perfil de formación de Gasolina y Coque a lo largo del reactor...	68

Figura 5.5 Perfil axial de temperatura en el reactor.....	70
Figura 5.6. Perfiles de actividad catalítica y de formación de coque.....	71
Figura 5.7. Perfil axial de temperatura del regenerador en estado estacionario.....	73
Figura 5.8. Perfil de concentración de CO ₂ y H ₂ O.....	74
Figura 5.9. Perfil de composición de O ₂ y CO.....	75
Figura 5.10. Perfil cronológico de composición de coque en catalizador regenerado	76
Figura 5.11. Perfil de concentración de O ₂ en ambas zonas variando el flujo de Gasoleo.....	79
Figura 5.12. Perfil de concentración de CO en ambas fases.....	80
Figura 5.13. Perfil de concentración de CO ₂	81
Figura 5.14. Concentración del H ₂ O en ambas zonas.....	82
Figura 5.15 Perfiles axiales de Temperatura en el regenerador a diferentes relaciones de C/O.....	83
Figura 5.16. Temperatura del regenerador a diferentes relaciones de C/O....	84
Figura 5. 17 Temperatura en el reactor a diferentes relaciones de C/O.....	85
Figura 5.18. Composición de gasolina a diferentes relaciones de C/O.....	86
Figura 5.19. Composición de gasolina y coque a diferentes relaciones C/O.	87
Figura 5.20. Temperatura de salida en el riser a diferentes relaciones de C/O.....	88
Figura 5.21 Composición de los componentes pesados a diferentes C/O....	89
Figura 5.22 Composición de las pseudo-especies en el ACI a diferentes relaciones C/O.....	90
Figura 5.23 Composición de coque en catalizador agotado (Wcsc) y coque en catalizador regenerado (Wcrc) a diferentes C/O.....	91
Figura 5.24. Perfil de concentración de O ₂ cuando varia la temperatura de la carga.....	94
Figura 5.25. Perfil de concentración de CO cuando varia la temperatura de precalentamiento de la carga.....	95

Figura 5.26 Perfil de concentración del CO ₂ cuando varia la temperatura de la carga.....	96
Figura 5.27 Perfil de concentración de H ₂ O cuando varia la temperatura de la carga.....	97
Figura 5.28 Temperatura en el regenerador en ambas fases a diferentes temperaturas de precalentamiento de la carga.....	98
Figura.5.29 Selectividad hacia gasolina variando la temperatura de precalentamiento.....	99
Figura 5.30 Temperatura del riser cuando varía la temperatura de precalentamiento de la carga.....	100
Figura 5.31 Selectividad hacia coque variando la temperatura de precalentamiento.....	101
Figura 5.32 Coque en catalizador regenerado (Wcrc)	101
Figura 5.33 Perfil de compuestos en ligeros al variar temperatura de precalentamiento de la carga.....	103
Figura 5.34 Componentes pesados al variar temperatura de precalentamiento de la carga.....	104

II. ANTECEDENTES

II.1 Modelos Hidrodinámicos

Existen muchos modelos para el proceso FCC publicados en la literatura , los cuales abordan el problema con distintas suposiciones y simplificaciones tanto en el aspecto hidrodinámico como cinético para ambos reactores.

Estos trabajos presentan aspectos relacionados al modelo matemático, simulación análisis de estabilidad, optimización y control del proceso. Con este enfoque han sido desarrollados varios modelos matemáticos que consideran al reactor y al regenerador como entidades acopladas, siendo ejemplos de estos; Lee y Groves (1985), López (1992), Elnashaie y col.(1979,1990 y 1993), McFarlane y col. (1993).

Regenerador

En el aspecto hidrodinámico los modelos van desde reactores de tanque agitado hasta lechos fluidizados, en este último es necesario mayor cantidad de información de los parámetros utilizados.

Aunque existen algunos modelos más complejos, éstos no predicen con exactitud el impacto de conversión del oxígeno, lo cual se refleja en la temperatura del regenerador y del reactor de desintegración (riser). La concentración de oxígeno en el lecho denso del regenerador debe de mantenerse baja para evitar una excesiva post-combustión en la fase gaseosa, pero debe ser tan alta como sea posible para maximizar la tasa de combustión de coque.

Para el caso de la combustión del coque se desea poder describir tanto las reacciones heterogéneas como homogéneas e incluir el efecto de promotores, los cuales garanticen quemar todo el CO en la fase densa.

El modelo usado por Lee and Groves y col.(1985), basado en el de Errazu y col. (1979) utiliza un tanque agitado para describir la fase densa, despreciando la fase diluida, ya que considera que el tiempo de residencia de la fase diluida dentro del reactor es mucho menor que el correspondiente a la fase densa, inicialmente, Errazu desarrolló su modelo considerando dos fases. Sin embargo, después demostró que con parámetros reales, el comportamiento del reactor es muy similar al de un tanque agitado. El problema principal fue la falta de un esquema cinético detallado para el proceso de combustión de CO a CO₂, el cual se presenta tanto en la superficie del sólido como en la fase homogénea (gas). Errazu empleó la correlación Weisz (1966) para calcular la razón CO₂/CO, la cual sólo es función de la temperatura y es válida por encima de 945 K (671°C).

Otros modelos disponibles son los de McFarlane y col. (1993), quienes utilizan un modelo con una descripción detallada del comportamiento hidrodinámico del regenerador (densidad del lecho, distribución, flujo y densidad del catalizador en la fase diluida. Sin embargo, el modelo adolece de la falta de información de la cinética de combustión, este modelo sólo considera el caso de combustión total de CO, siendo que las unidades actuales operan en ambos modos combustión parcial y total.

Los trabajos anteriores, adolecen de una descripción detallada de la cinética química en el reactor, como es bien sabido, el calor de reacción, es fuertemente afectado por las reacciones de naturaleza endotérmica y como consecuencia, no es posible generar un modelo energético, el resultado que se obtiene es un balance no apropiado, así que estos modelos son empleados como estrategias de control de temperatura del regenerador en estado estacionario y con validez limitadas para estrategias de control dinámico.

Shinnar y col. (1995) consideran importante describir por separado las regiones densa y diluida, ya que la cantidad de coque es diferente en cada una. En el regenerador emplean un modelo que describe la fase sólida en el lecho denso como

un tanque agitado, el gas que fluye a través del lecho se supone como tres tanques agitados en serie, con lo cual se puede aproximar al retromezclado.

Estos autores consideran que el regenerador opera de manera adiabática y dan un énfasis especial en las reacciones de combustión para la formación de CO_2 , puesto que estas reacciones son fuertemente exotérmicas y fundamentales para determinar el comportamiento dinámico de la temperatura del reactor de regeneración.

El tiempo de residencia de la fase diluida es mucho más corto que el tiempo de respuesta del sistema, entonces se puede asumir quasi-estacionario, lo cual simplifica el análisis dinámico.

La actividad catalítica para promover la reacción de CO a CO_2 mediante un promotor es un parámetro ajustable pero utiliza la velocidad reportada por Weisz(1966).

El comportamiento en estado estacionario y dinámico del sistema en general es la producción de coque y la energía que se obtiene del sistema a partir del regenerador. El modelo describe la transición a combustión total y en estado de temperatura alta.

El modelo no predice el estado intermedio, que es inestable, sin embargo puede acercarse a éste. Ya que es un modelo simplificado, es inexacto para predecir las diferenciales de temperaturas de los gases de chimenea, esto debido a que depende de la conversión de Oxígeno.

El reactor *Riser*

En el reactor también los modelos van desde reactores de lecho fluidizado hasta flujo transportado. Se ha buscado describir una cinética más detallada que permita conocer mejor el comportamiento del reactor de desintegración catalítica.

Algunos investigadores interesados en el estudio del reactor de desintegración, han propuesto modelos que consideran lecho fluidizado con una fase densa constituida fundamentalmente por partículas de catalizador y una fase vapor formada de manera preferente por los hidrocarburos. EL modelo desarrollado por Theologos y Markatos (1993) para el reactor de desintegración considera dos fases y predice concentraciones, temperaturas y flujos de manera tridimensional, empleando un modelo de 3 pseudo-componentes Weekman (1979), supone vaporización instantánea, posteriormente Theologos y col. (1997) incorpora el efecto de la evaporación de la carga y un modelo de 10 pseudo-componentes.

Otro modelo cinético propuesto por 5 pseudo-componentes, Maya Yescas y López (1993), quienes proponen un reactor de lecho transportado en dos fases (sólida y gas) se obtiene perfiles axiales de concentración y temperatura para gasóleo, gasolina, gases volátiles, y coque.

Shinnar y col. (1995) proponen un modelo más detallado basado en el de Jacobs y col. (1976), el cual toma en cuenta las propiedades de la alimentación y utiliza la función de desactivación propuesta por Krambeck et.al. (1991). Este modelo considera que la actividad catalítica es constante y la producción de coque durante las reacciones de desintegración son función de un parámetro que depende del tipo del catalizador. La cantidad de coque producido para una conversión dada es independiente de la relación catalizador/aceite (C/O) y únicamente es función del estado del catalizador, composición de la alimentación y la temperatura.

Algunas de las limitaciones de este modelo son, por ejemplo, que no predice la composición de la gasolina y la composición en el separador, lo cual es importante para la optimización.

El modelo supone que la temperatura es uniforme en la sección transversal, sin embargo en el fondo existe una zona no isotérmica para un tiempo finito de

mezclado. Esta es función de las boquillas y diseño del reactor, lo cual se requiere contar con mayor información para describir dicha zona.

En otro estudio, Gao y col. (2001) proponen un modelo de tres dimensiones y flujo en tres fases, incorporando el efecto de la evaporación de la carga. El estudio emplea una cinética de tres "lumps", predice la concentración de gasolina, coque y gasóleo, temperaturas tanto para la fase sólida como para la fase gaseosa.

En el presente estudio se ha tomado como base el trabajo de Arbel y col (1995a) Y el trabajo de Maya Yescas y col (2003), ya que en principio, para el riser consideran una cinética de craqueo más detallada que los anteriores, predice el impacto que se tiene al cambiar la composición de la alimentación sobre coque en el catalizador regenerado, coque depositado en el catalizador, conversión de gasolina.

En el presente estudio la función de desactivación será modificada, considerando el coque depositado en el catalizador y la actividad con la que el catalizador viene del regenerador, llamada actividad de equilibrio Froment y Bischoff (1962). Mientras que en el modelo de Arbel y col. (1995) la actividad permanece constante, lo cual no es posible, ya que no se logra eliminar todo el coque en el regenerador y el catalizador que se devuelve al riser lleva un porcentaje remanente de éste.

Por otro lado la cinética de combustión de coque que se emplea supone que la fase emulsión se encuentra bien mezclada y los gases que fluyen a través de esta fase lo hacen en forma de flujo pistón. Krishna y col. (1985).

II.2. DESCRIPCIÓN DE PROCESO

El proceso de desintegración catalítica de gasóleos es una de las partes fundamentales de la refinería, en la cual se convierten fracciones pesadas de hidrocarburos a productos de mayor uso tales como la gasolina, destilados intermedios y olefinas ligeras.

La unidad desintegración catalítica procesa cargas de hidrocarburos líquidos, denominadas gasóleo, las cuales contienen un gran número de especies químicas, entre las que se encuentran en mayor proporción parafinas, naftenos y algunas olefinas.

En este proceso, la alimentación (densidad relativa 0.921 ó 22.3 °API) es precalentada 170-257 °C para luego entrar en contacto con el catalizador regenerado, a la entrada de un reactor de lecho transportado (*Riser*), en donde se llevan a cabo las reacciones de desintegración catalítica de hidrocarburos, que tienen como objetivo principal producir hidrocarburos parafínicos ramificados que contengan de cinco a ocho átomos de carbono, los cuales se denominan gasolinas. Entre los productos secundarios importantes están las olefinas ligeras (C₃ y C₄) y los aceites cíclicos ligero y pesado. Posteriormente, los productos de reacción, junto con el catalizador empleado son separados por medio de un sistema de ciclones, pasando enseguida a un separador en el cual los hidrocarburos arrastrados con el catalizador desactivado son removidos con vapor de agua. A continuación el catalizador es transportado neumáticamente y es enviado por gravedad de regreso al reactor de regeneración y los productos de reacción se envían a la sección de separación y recuperación de vapores.

Cuando la carga de gasóleo se alimenta al reactor de desintegración catalítica, se produce el contacto entre las moléculas de hidrocarburo con el catalizador, actualmente una zeolita sintética de tipo X o Y, ocasionando un rompimiento de enlaces tipo carbono-carbono, la consecuente polimerización de las especies

desintegradas produce depósitos de carbón (denominados coque) sobre el catalizador y dependiendo de sus características de selectividad y actividad, este se desactiva por completo durante el tiempo que permanece en el *riser*.

Cabe mencionar que la naturaleza exacta de este proceso de formación de depósitos carbonáceos sobre el catalizador y el posterior fenómeno de desactivación aún no ha sido bien determinado, debido a la complejidad de este proceso. Sin embargo, existen algunas teorías (de Lasa, 1981) que explican el proceso de formación de coque y desactivación del catalizador. Algunas de las más importantes establecen que el mecanismo que origina la rápida desactivación del catalizador se lleva a cabo de dos formas: la primera, propone un origen de tipo reactivo por la formación de *residuos de alto peso molecular* sobre la superficie del catalizador; la segunda establece *la presencia de reacciones de pirólisis homogénea* en la fase gaseosa debidas a efectos térmicos para la formación del coque. Además, se ha detectado la presencia de un tercer tipo de depósito carbonáceo, cuyo origen es aún incierto, pero el cual se asocia con el contenido de especies de alto peso molecular en la carga de gasóleo y también al contenido de nitrógeno (de Lasa, 1981).

Dentro de los problemas de operación más importantes de este proceso se encuentra la rápida desactivación del catalizador, por lo tanto, este catalizador es enviado después de su salida del equipo separador al reactor de regeneración en donde se logra eliminar parcialmente el depósito de coque por medio de una oxidación con aire, la cual es altamente exotérmica, logrando que el catalizador recupere su actividad, permitiendo que se pueda volver a utilizar en un nuevo ciclo. Las condiciones de operación del proceso FCC varían dependiendo de la alimentación y los productos deseados. La unidad FCC está formada por las siguientes secciones:

a) Sección de Conversión

- b) Sección de Fraccionamiento y recuperación de vapores.
- c) Sección de recuperación de potencia y tratamiento del gas de chimenea.

Dependiendo de la tecnología la división de las diferentes secciones varía. Así por ejemplo, la sección de fraccionamiento y recuperación de vapores se presentan como dos secciones independientes. Adicionalmente, la sección que aquí se le ha denominado como recuperación de vapores y tratamiento de flujo de gas puede ser presentada en forma independiente ya que dependerán de los esquemas de recuperación de energía y los sistemas de tratamiento propuestos.

Sección de conversión

En la Sección de Conversión se realizan tres operaciones:

Reacción.- Consiste en la desintegración de los hidrocarburos por contacto con catalizador activo y caliente, y separación mecánica posterior de los productos desintegrados vaporizados del catalizador gastado mediante ciclones.

Agotamiento.- Para eliminar los hidrocarburos adsorbidos en el catalizador gastado mediante arrastre con vapor.

Regeneración.- Consiste en el quemado del coque adherido al catalizador gastado por contacto con aire y separación mecánica posterior del catalizador limpio arrastrado por los gases de combustión, utilizando ciclones.

Esta sección (reacción-agotamiento-recuperación) se divide en las siguientes cuatro partes principales:

- a) Riser.

- b) Separador o ciclón.
- c) Agotador
- d) Regenerador

Entre estas partes existe una circulación continua de catalizador, y está formada por los siguientes recipientes: regenerador, agotador y separador. Figura. 2.1

(a) Riser

Tomando como base la figura 2.1. El ciclo de procesamiento se inicia en el punto en que la carga y catalizador activo se encuentran, en la base del riser. El catalizador proviene de la línea de transferencia hacia los puntos de inyección de carga y su flujo se controla mediante una válvula tipo tapón. El catalizador que fluye por esta línea se fluidiza con gas combustible durante la operación normal y con vapor durante el arranque.

La carga precalentada se inyecta en la parte inferior del riser-reactor a través de boquillas de atomización localizadas alrededor del riser. La transferencia de calor del catalizador regenerado evapora la carga, llevándola a la temperatura de reacción y proporcionando el calor necesario para las reacciones de desintegración. Estas reacciones se producen conforme la mezcla catalizador-vapor asciende a través del riser. La temperatura de salida del riser se controla con la cantidad de catalizador admitido por una válvula.

(b) Separador

Los vapores provenientes de los ciclones del riser-pasan directamente hacia los ciclones superiores, junto con los hidrocarburos agotados y el vapor del agotador entran a través de los orificios existentes entre la salida de los ciclones del riser-y la

entrada de los ciclones superiores. Los vapores de la reacción salen del separador a través de los ciclones superiores y fluyen hacia el fraccionador principal.

(c) Agotador

El catalizador que entra al agotador se pone en contacto con vapor ascendente que se introduce a través de distribuidores de vapor. Con esto, la mayoría de los hidrocarburos que entran con el catalizador son separados. El catalizador fluye hacia el distribuidor de catalizador gastado y después hacia el regenerador.

(d) Regenerador

En este recipiente se efectúa la combustión del coque que se ha formado en la superficie del catalizador para restablecerle la actividad catalítica y para proporcionar el calor necesario en el proceso. El regenerador se puede operar en el modo de combustión parcial o total. El aire de combustión se suministra por medio de un compresor axial impulsado por una turbina de vapor. Los productos de la combustión del coque incluyen CO_2 , CO , H_2O , SO_x , NO_x .

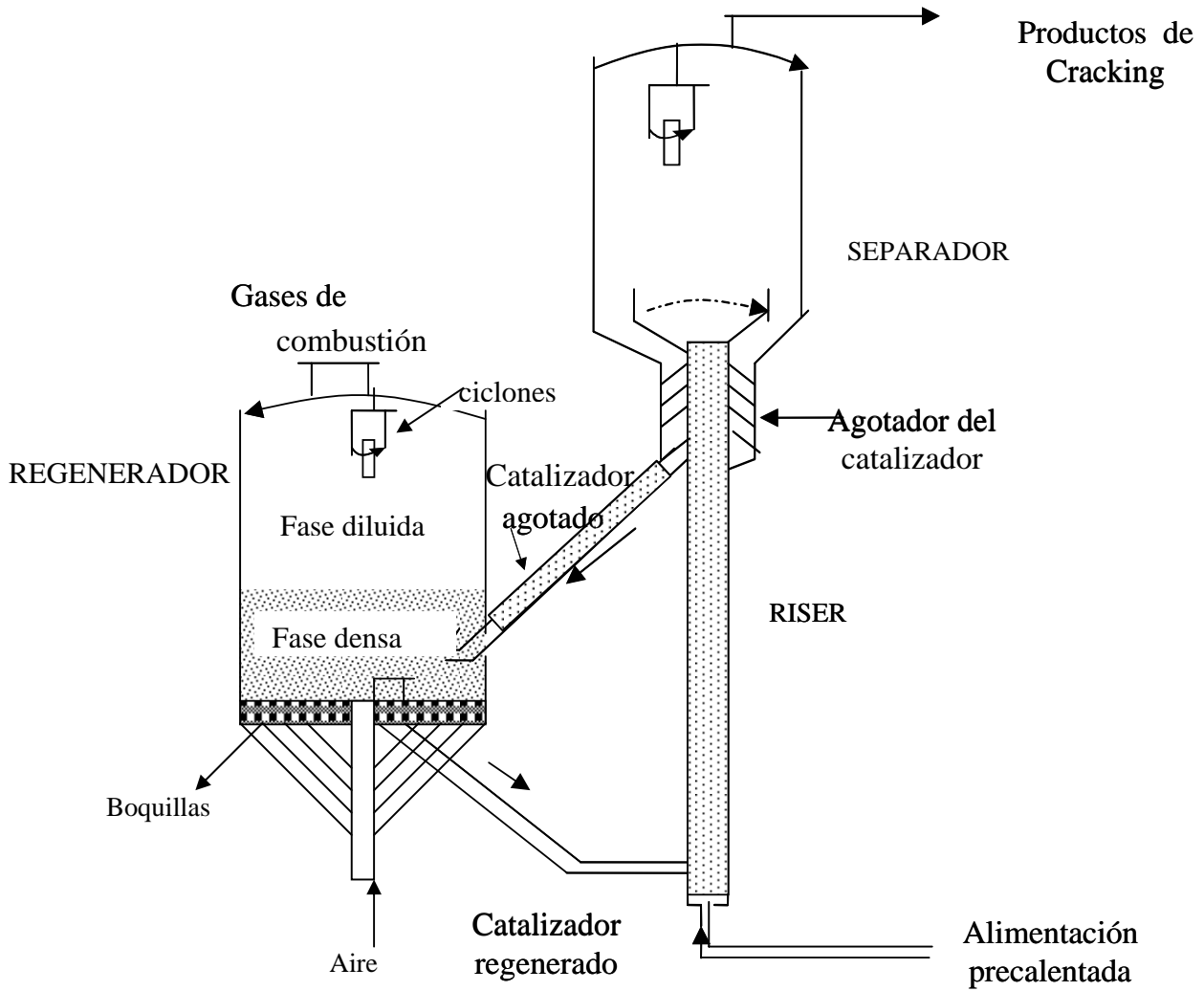


Figura. 2.1 Esquema del proceso

II.3 CATALIZADORES

En general, los catalizadores han evolucionado en función de las necesidades de los procesos. En las unidades FCC se pueden dividir en tres tipos principales: catalizadores *amorfos*, *los zeolíticos* y *los ultraestables*. Los primeros no soportan las temperaturas altas (necesarias para la regeneración total de los mismos); las pérdidas que se producen son muy significativas y su rendimiento es bajo, lo que motivó el uso y desarrollo de catalizadores más eficientes, selectivos y con mayor resistencia, que son los catalizadores zeolíticos.

Dentro del tipo de catalizadores zeolíticos, los más utilizados son los de tipo sintético, introducidos al mercado en 1962. Actualmente existe una gran variedad de ellos según los requerimientos de productos y tipo de carga (composición de la misma).

Las modificaciones en la formulación de los catalizadores *zeolíticos* ha conducido a los de tercer tipo y hasta ahora los más avanzados: los llamados *ultraestables*, que soportan condiciones severas de operación y regeneración para eliminar de ellos el coque que produciría la desactivación, al mismo tiempo que aumentan su selectividad a los productos deseados. Las nuevas características mecánicas aumentan su resistencia a la atrición (desgaste por frotación), disminuyendo la formación de finos de partículas y por lo tanto, las pérdidas y emisiones de catalizador a la atmósfera.

Estos catalizadores se forman principalmente de dos compuestos activos: la zeolita y la matriz. La primera constituye del 10 al 50% peso del catalizador y es determinante para la actividad, estabilidad y selectividad. La matriz constituye el 50 y hasta el 90% peso de la partícula, siendo la base para las propiedades físicas del catalizador.

A su vez, la matriz de los catalizadores tiene dos componentes: el aglutinante y el relleno. El aglutinante da dureza, resistencia y la densidad necesaria para un tipo

determinado de operación; mientras que el rellenedor es un controlador de la actividad. Al mismo tiempo, la matriz debe tener las siguientes características: pasivación de metales, transferencia de calor adecuada; así como producción mínima de coque y de gas ligero.

Existen otras propiedades del catalizador que afectan el diseño de la unidad (además de las mecánicas: resistencia al aplastamiento, a la erosión, atrición y abrasión), tales como las propiedades térmicas (calor específico y conductividad térmica).

Desde el punto de vista del funcionamiento del sistema Reacción - Regeneración de una unidad FCC; la actividad, la estabilidad y la capacidad de regeneración son las propiedades más importantes de un catalizador industrial. Las propiedades térmicas, por otro lado, son relevantes para la solución de problemas de intercambio de calor en el reactor. Ya que las reacciones químicas no son usualmente atérmicas, por lo cual es necesario extraer o suministrar al reactor el calor que es generado o absorbido durante las reacciones. Del mismo modo, la resistencia a las altas temperaturas permite la regeneración total del catalizador, disminuir los requerimientos de calor para precalentamiento de la carga y la incorporación de un esquema de recuperación de energía.

Como ejemplo de catalizadores con nuevas estructuras, están los ultraestables (USY) y los dealuminados (DY). Las zeolitas USY y DY son más estables térmicamente (propiedad asociada con el tamaño de las celdas), y tienen sitios ácidos más fuertes que los del tipo Y (más comúnmente utilizadas en las refinerías); lo que disminuye la transferencia de hidrógeno, produciendo más olefinas para alquilación y gasolinas con mayor octano.

Actualmente, la gran tendencia de mezclar diversidad de crudos incrementa el problema de la contaminación del catalizador por envenenamiento con metales como el níquel y el vanadio (Edison, *et al.*, 1976). Estos metales una vez depositados en la

zeolita favorecen las reacciones de deshidrogenación produciendo mayor coque e hidrógeno (Venuto y Habib, *et al.*, 1978) y además reducen los sitios activos y la superficie activa específica por unidad de masa de catalizador con lo cual disminuye la actividad y selectividad para la producción de gasolina.

Para intentar resolver estos problemas se ha propuesto el uso de compuestos basados en antimonio que inhiben la acción negativa de los metales sobre el catalizador, lográndose una reducción en la producción de hidrógeno del 50% al 60% y una reducción de la producción de coque del orden del 20%, con un incremento en la producción de gasolina que oscila entre el 12% y el 14%. Por otro lado se ha propuesto el empleo de nuevos catalizadores zeolíticos que permitan una adecuada operación del proceso a pesar de altos contenidos de níquel y vanadio.

La incorporación de promotores al proceso de craqueo catalítico también ha permitido la modificación en las condiciones de operación, diseño y rendimiento de la unidad. Es importante señalar que estos aditivos son particularmente más costosos que los catalizadores, por lo que su consumo elevado puede resultar económicamente prohibitivo. La mejor opción resulta en utilizar una combinación de éstos con los nuevos catalizadores.

Las normas para la protección del ambiente han sido cada vez más estrictas, el problema era entonces ver como reducir las emisiones de CO, transformando CO a CO₂ y como usar el calor de combustión. Tres tipos de combustores fueron sugeridos: uno de los metales del grupo platino (Pd, Pt, Ir) depositado en el catalizador en pequeñas concentraciones. Un promotor sólido mezclado con el catalizador sin aditivos. (0.1-1%). Un aditivo líquido inyectado en el regenerador. Sin embargo, la referencia sobre la acción de estos agentes promotores químicos y sus efectos se encuentra bajo estudio.

II.4 Desactivación del catalizador

Los catalizadores utilizados en el proceso de la desintegración están expuestos a los fenómenos de la desactivación: Esta desactivación puede ocurrir de dos maneras: Física, presentándose por sinterizado y atricción, y química, que puede clasificarse en dos tipos: reversible e irreversible, los cuales se explican a continuación.

a) Desactivación Reversible

Este tipo de desactivación se presenta cuando el catalizador fresco entra al reactor de desintegración 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 devuelto nuevamente el reactor, 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 el área superficial que el catalizador fresco, conteniendo el porcentaje de coque que no pudo ser completamente removido durante la regeneración. Este coque residual reduce el área superficial del catalizador, disminuyendo su actividad. Mientras que en trabajos anteriores este fenómeno se había considerado que la actividad era constante (Arbel, 1995).

b) Desactivación Irreversible

Otra forma de desactivación se presenta cuando los metales presentes en el Gasoleo, como Níquel y Vanadio, atacan al catalizador, destruyendo la estructura de la zeolita. Por otro lado, también puede presentarse una desactivación por exposición

del sólido al vapor y a temperaturas muy altas. Como consecuencia muy probable es el cierre de los poros, lo cual resulta 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.

En este trabajo, la desactivación reversible es la que se modela, ya que la fracción de coque remanente en el sólido en cada ciclo afecta las reacciones de desintegración e influye en la conversión de la carga y la selectividad hacia los productos.

La desactivación irreversible tiene lugar en intervalos del orden del tiempo de vida del catalizador, el cual es destruido por atricción o impacto, por lo cual es materia de estudio de la operación de la planta. En el modelo empleado esta última no se considera.

II.5 CINÉTICA DE LA DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA DE GASÓLEOS

El hablar de la cinética de desintegración catalítica de gasóleos, parece indicar un solo grupo de reacciones. Sin embargo, la realidad es más complicada. La cinética del proceso de FCC se puede dividir en dos grandes grupos principales.

a) Ruptura de la moléculas del gasóleo (la desintegración catalítica)

Este grupo de reacciones complicadas y desconocidas a la fecha, se llevan a cabo en el reactor de lecho transportado. Globalmente, se pueden describir como una ruptura de unidades de alcanos y alquenos, aromáticos y alifáticos, a fin de producir

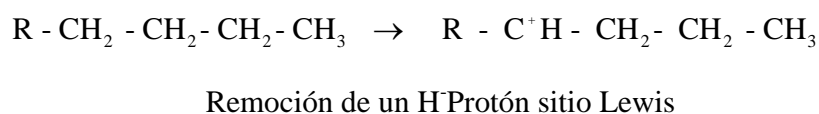
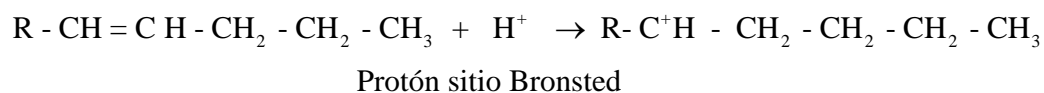
una mezcla que sea útil para ser quemada en las máquinas de combustión interna. La gasolina, principalmente, y de más moderna aplicación, el gasóleo de peso molecular intermedio, son los productos de mayor interés. Cada una de estas entidades químicas está formada, a su vez, por un gran número de compuestos hidrocarbonados, al igual que la carga original, presentan algunos residuos de especies azufradas y/o nitradas. La evaluación y cuantificación en la producción de estos pseudo-compuestos es uno de los objetivos principales durante el desarrollo de modelos y la operación real de unidades de FCC.

Por otro lado, existe un grupo de reacciones relacionadas con la ruptura de las moléculas que componen al gasóleo y a varios de sus subproductos, las cuales desactivan el catalizador.

Mecanismo de las Reacciones de desintegración del Gasóleo

Unión Carbenio, $R'-CH_2^+$, proviene ya sea de agregar una carga positiva a una olefina y/o de remover un hidrógeno y dos electrones de una molécula parafínica.

Los sitios ácidos de Bronsted y de Lewis en el catalizador son los responsables de la generación de iones carbenio. El sitio de Bronsted dona un protón a una molécula de olefina, el de Lewis remueve electrones de una molécula de parafina. En unidades comerciales, las olefinas están en la carga o se producen durante las reacciones.



Un ión Carbonio, por ejemplo CH_5^+ , se forma al agregar un ión hidrógeno a una molécula de parafina. Esto se lleva mediante el ataque directo de un protón desde el sitio de Bronsted en el Catalizador. La molécula resultante tendrá una carga positiva con cinco enlaces a ella.



Protón sitio Bronsted

La estabilidad de los carbocationes depende de la naturaleza de los grupos alquilo atados a las cargas positivas. La estabilidad relativa de los iones carbenio es la siguiente

Terciario > Secundario > Primario > Etilo > Metilo



La carga del ión Carbonio no es estable y probablemente los sitios ácidos del catalizador no son suficientemente fuertes para formar muchos iones Carbonio. Consecuentemente toda la química de la desintegración catalítica es química del ión Carbenio.

Uno de los beneficios de la desintegración catalítica es que los iones primarios y secundarios tienden a formar un ión terciario (un carbono ligado con otros tres enlaces de carbono).

Una vez formado el paso inicial, los iones carbenio pueden formar varias reacciones diferentes. La naturaleza y la resistencia de los sitios ácidos del catalizador influyen significativamente en el grado al cual ocurren estas reacciones. Las tres reacciones dominantes del ion carbenio son:

- Desintegración de un enlace Carbono-Carbono
- Isomerización
- Transferencia de Hidrógeno

Reacciones de Desintegración

La ruptura, o escisión beta, es una característica clave de la desintegración iónica. La escisión beta es la división del enlace C-C en los dos enlaces distantes al enlace de carbono cargado positivamente. Hay una preferencia por la escisión beta por que la energía requerida para romper este enlace es menor que la necesaria para romper los enlaces adyacentes C-C. Además los hidrocarburos de cadena larga son más reactivos que los de cadena corta. Por lo tanto, la rapidez de las reacciones de desintegración decrece con el decrecimiento de la longitud de la cadena al punto de que no es posible formar iones carbenio estables.

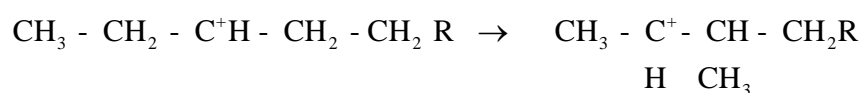
Los productos iniciales de la escisión beta son una olefina y un nuevo ión carbenio. El ión carbenio formado nuevamente continuará una serie de reacciones en cadena. Los iones pequeños, de cuatro o cinco carbonos, pueden después reaccionar con otra molécula más grande y transferir la carga positiva, posteriormente la molécula grande puede desintegrarse.

La desintegración no elimina la carga positiva; esta permanece ahí hasta que dos iones se desplazan dentro de si mismos. Los iones más pequeños son más estables y no se desintegrarán. Ellos permanecen mucho tiempo y finalmente transfieren su carga hacia el interior de una molécula grande.



Reacciones de isomerización

Las reacciones de isomerización ocurren con mayor frecuencia en la desintegración catalítica que en la térmica. La desintegración térmica ocurre bajo un mecanismo de radicales libres. En el rompimiento de enlace en ambos mecanismos, térmico y catalítico, varios carbocationes tienden a rearrreglarse para formar iones terciarios. Los iones terciarios son más estables que los primarios y secundarios; ellos cambian entorno a si mismos y se desintegran para producir moléculas ramificadas. Los radicales libres no hacen eso, ellos producen compuestos normales o lineales.



Reacciones de transferencia de hidrógeno

La transferencia de hidrógeno, o más correctamente transferencia de hidruro, es una reacción bimolecular en el cual un reactivo es una olefina. Un ejemplo de transferencia de hidrógeno es la reacción de dos olefinas. Ambas olefinas tendrían que adsorberse en los sitios activos; estos tendrían que estar juntos para que esta reacción se llevara a cabo. Una de estas olefinas se convierte en parafina y la otra en ciclo-olefina; así, el hidrógeno se mueve de una a otra. Ahora, a la ciclo-olefina se le trasfiere hidrógeno con otra olefina para producir una ciclodi-olefina. Luego, la ciclo-diolefina se rearregla para formar un aromático, el cual es extremadamente estable. Por lo tanto, la transferencia de hidrógeno de olefinas las convierte en parafinas y aromáticos.

Los compuestos naftenicos también son donadores de hidrógeno y pueden reaccionar con olefinas para producir parafinas y aromáticos.

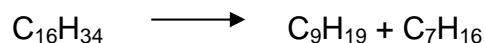
Las reacciones de transferencia de hidrógeno usualmente incrementan el rendimiento y estabilidad de la gasolina de FCC. Cuando hay transferencia de

hidrógeno hay pocas olefinas. Las olefinas son las especies reactivas en la gasolina para las reacciones secundarias, por lo tanto, las reacciones de transferencia reducen indirectamente la sobre desintegración de la gasolina.

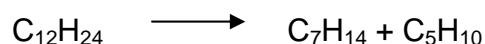
Algunas de las desventajas de las reacciones de transferencia de hidrógeno son: menor octano en las gasolinas, menor cantidad de olefinas ligeras en el gas LP, aromáticos más pesados en la gasolina y en el ACL, así como también olefinas en la fracción pesada de la gasolina. Las olefinas ligeras (C3's, C4's, C5's) pueden además procesarse en las unidades de alquilación y eterificación para producir excelentes mezclas para la reformulación de la gasolina.

Reacciones Primarias

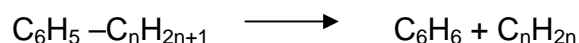
1.- Craqueo de parafinas hacia olefinas y parafinas más pequeñas, por ejemplo.



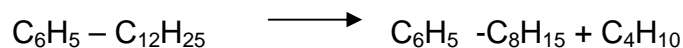
2.- Craqueo de olefinas hacia olefinas ligeras por ejemplo.



3.- Desalquilación de alquil aromáticos, por ejemplo.



4.- Ruptura de cadenas laterales en aromáticos, por ejemplo.



5.- Craqueo de naftenos para dar olefinas, por ejemplo.



En este grupo se considera la formación de gasolinas tanto parafínicas como olefínicas ($C_5 - C_{12}$), n-butano, buteno y propileno. Las gasolinas parafínicas alcanzan un máximo con la conversión de carga, para luego decaer debido al fenómeno referido como sobrecraqueo. Las gasolinas olefínicas también alcanzan un máximo, pero a conversiones menores de carga, debido a que por ser menos estables pueden ser sobrecraqueadas más rápido.

Las reacciones más importantes son las reacciones Primarias y las de transferencia de Hidrógeno, ya antes mencionadas, sin embargo otras también importantes y las menos entendidas son aquellas involucradas en el craqueo: Formación de coque.

b) Reacciones de formación de coque

El coque es una especie que se forma casi en cualquier reacción de conversión catalítica de hidrocarburos y consiste típicamente de aromáticos mono y poli cíclicos, con características similares al grafito. Las características fisicoquímicas del coque indican la presencia de carbono, hidrógeno, azufre y oxígeno, y en algunas ocasiones nitrógeno. Más información sobre la formación de este producto se encuentra en el siguiente capítulo

c) Reacciones que tienen lugar durante la regeneración del catalizador

Dado que el catalizador es sumamente valioso en el sistema, su regeneración constituye un tercer grupo de reacciones que tienen lugar en la unidad de FCC. Éstas a su vez, se clasifican en tres tipos: .a) la combustión de coque que se lleva a cabo por reacciones heterogéneas no catalíticas y reacciones catalíticas (debidas a aditivos del catalizador); y b) La combustión homogénea no catalítica, en fase gaseosa, del monóxido de carbono que se forma durante la combustión de coque; y c) la combustión catalítica del CO por influencia de los aditivos catalíticos que la favorecen.

II.6 MODELOS CINÉTICOS

II.6.1 El concepto de agrupamiento por pseudo- componentes (*lumping*)

En la industria de refinación del petróleo se presenta el problema de una alta complejidad en los sistemas de reacción y separación: las mezclas involucradas contienen muchos compuestos individuales y la tecnología incluye muchos tipos de reacciones químicas y separaciones físicas. Por lo que resulta difícil estimar una ecuación cinética global que prediga acertadamente el comportamiento de cada proceso.

Para simplificar las mezclas complejas como el petróleo, resulta mas conveniente usar aproximaciones, basándose en la omisión de reacciones y especies que no se consideran importantes. Consecuentemente, tales aproximaciones incluyen un error. Sin embargo, en muchos casos, no es necesario obtener toda la información contenida en cada sistema de reacción. Usualmente, para un sistema de reacción muy complejo, existe el interés sólo por algunas especies; por ejemplo, en el proceso FCC, el producto deseado es la gasolina, la cual esta compuesta de más de un centenar de especies individuales. La composición detallada de la gasolina no es muy importante en el proceso, pero si lo es su rendimiento. Considerando esta situación se ha desarrollado una técnica de aproximación y simplificación denominada "*lumping*" que consiste en agrupar varias especies que presentan una conducta cinética similar, las cuales se pueden considerar como pseudo-componentes.

El agrupamiento por pseudo- especies o *lumping* se ha usado ampliamente en la industria para la descripción de mezclas complejas, las grandes cantidades de compuestos químicos que en ellas se encuentran se agrupan dentro de pseudo-componentes, con el propósito de proveer aproximaciones tratables a la

estequiometría, termodinámica y cinética de tales mezclas. Así, el modelo agrupado puede dar resultados aproximados.

Sin embargo, no es posible agrupar arbitrariamente un sistema, por que no siempre es posible encontrar un modelo o un juego de ecuaciones diferenciales que describan la conducta de las especies agrupadas. Por falta de guías teóricas, se ha tratado de encontrar esquemas adecuados de agrupamiento por prueba y error.

A través del tiempo se han ido desarrollando técnicas de lumping cada vez más rigurosas. No obstante, aún es necesario conocer mejor la consistencia del lumping con otros modelos de ingeniería de reacción complicados, por ejemplo, patrones de flujo no ideal, condiciones no isotérmicas, las cuales dan origen a ecuaciones no lineales. Por lo tanto se requiere un análisis general del lumping capaz de tratar las no linealidades.

La elección de los “lumps” es difícil y puede estar basada en distintos criterios. En el caso particular de la cinética de FCC se acostumbra elegir intervalos de punto de ebullición (Jacob y col, 1976; Venuto y Habib, 1978; Weekman, 1979).

II.6.2 modelo cinético de tres Lumps

El primer modelo publicado en esta categoría fue el de tres lumps (gasóleo, gasolina, coque +ligeros).

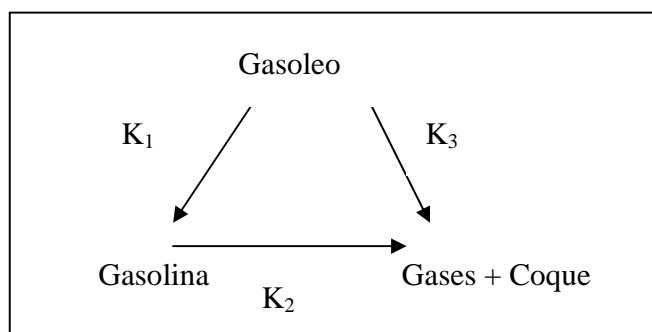


Figura.2.6.1 Modelo de 3 lumps de Weekman

Sin embargo los parámetros cinéticos varían de acuerdo a la composición del gasóleo, aunque el comportamiento de las especies resultantes debe ser independiente de la composición de los pseudo-compuestos. Además de que la agrupación de coque y ligeros no permite analizar la cinética de desactivación claramente y la cantidad de coque producido, siendo estas situaciones, las importantes a conocer debido al papel que juegan en el proceso. El uso de este modelo cinético se vuelve importante para evaluar aspectos hidrodinámicos de diseño de reactores.

II.6.3 Modelos de 4 lumps

Yen y cols. (1987) extendieron el modelo de 3 lumps de Weekman a uno de 4 lumps. Los parámetros cinéticos resultantes los determinaron con un gran número de datos experimentales de una planta piloto tipo riser obtenidos a lo largo de 30 años. Estos parámetros se analizaron y correlacionaron como funciones dependientes del tipo de carga, propiedades del catalizador y condiciones de operación. Entre las variables identificadas e incluidas en las correlaciones se encuentran: distribución de carbonos, carbón Conradson, contenido de nitrógeno, contenido de sales, tipo de catalizador, actividad catalítica, carbón en el catalizador regenerado, presión parcial de los hidrocarburos en el riser, temperatura de salida del riser, temperatura del regenerador, relación C/O y tiempo de residencia del catalizador.

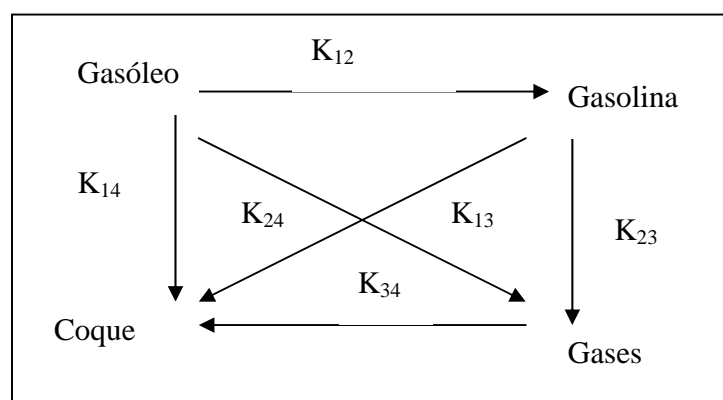


Figura 2.6.2 Modelo de 4 lumps de Yen y cols.

Uno de los problemas de este modelo es que los autores no mencionan cómo encontrar las correlaciones para determinar las seis constantes de desintegración y la ecuación de desactivación utilizada. Además no tomo en cuenta los destilados más pesados que el gasóleo.

II.6.4 Modelo de 5 lumps

La necesidad de formular modelos cinéticos más descriptivos en términos de las cantidades medidas industrialmente, ha originado esquemas cinéticos de 5 lumps. Entre estos esquemas se encuentra el propuesto por :

Larocca y cols ¹. Basándose en el modelo de Weekman, dividieron al Gasoleo alimentado en tres grupos funcionales, cuya característica principal es la diferencia entre sus grados de desintegración: Parafinas, Naftenos y aromáticos, además tomaron en cuenta a la gasolina y gases ligeros más coque.

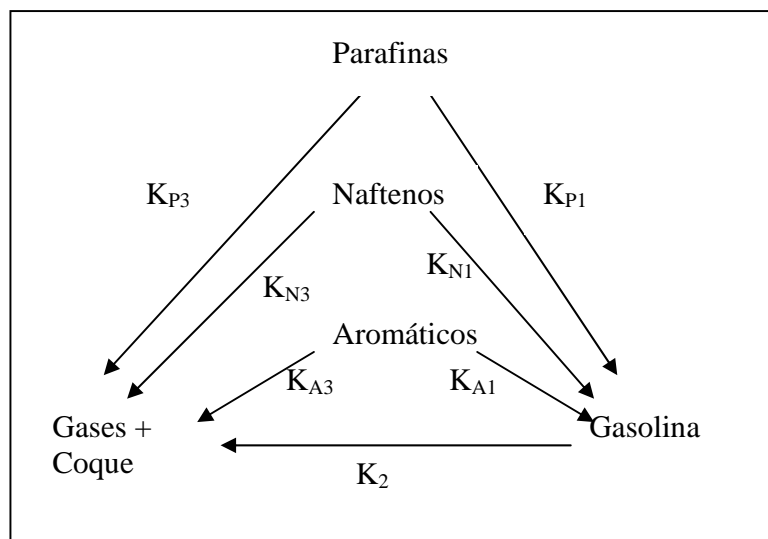


Figura 2.6.3 modelo de 5 lumps de Larocca y cols.

Este modelo produjo bien los rendimientos, excepto para el lump parafínico, debido a la baja concentración de parafinas en la alimentación. Encontraron que la desactivación del catalizador debida a la formación de coque, para tiempos de contacto menores a 20 s, se puede representar tanto por una función exponencial como por una función de potencias con exponentes promedio de 0.1 a 0.2.

Otro modelo de 5 lumps es el propuesto por Maya Y.R. y Lopez I .F, 1998 para la simulación dinámica y en estado estacionario de un reactor FCC. Los grupos considerados son: gasóleo de vacío, gasóleo ligero, gasolina, gases volátiles y coque (Figura. 2.6.4). En este modelo se considera una cinética de segundo orden para el gasóleo y de primer orden para el resto.

(1) Tesis de Maestría "Modelo para el esquema cinético de las reacciones de desintegración de gasóleos" .IPN. Octubre 1999.

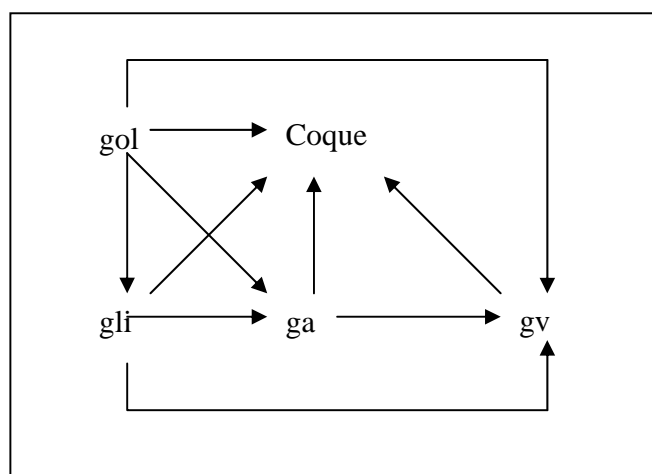


Figura.2.6.4 modelo de 5 lumps de Maya Y. y López I.

Existen otros modelos que pretenden una descripción más detallada de la carga de alimentación de gasóleo y de los productos más importantes de la desintegración. Este criterio se refiere a los grupos de hidrocarburos que se han identificado de alguna manera general de las mezclas complejas de gasóleos.

II.6.5 Modelo de 10 lumps

En este modelo las constantes cinéticas se mantienen independientes de la composición de la carga. Este aspecto es muy importante, ya que se puede predecir el comportamiento de la desintegración para una gran variedad de composiciones en la alimentación y posteriormente se conoce el rendimiento y selectividad de los productos de interés como gasolina. La descripción más detallada de este modelo se encuentra en el capítulo siguiente.

II.6.6 Modelo con más de 10 lumps

John y Wojciechowsky (1975) sugirieron un esquema cinético para la desintegración de un destilado libre de aromáticos sobre un catalizador de zeolita. La alimentación utilizada fue altamente nafténica y parafínica.

Como se muestra en la figura 2.6.5, la gasolina, buteno, n-butano y propileno como productos primarios; todos los demás incluyendo el coque se proponen como productos secundarios. Wojchiechowski también observó que al incrementarse la temperatura de desintegración aumenta la velocidad de formación de todos los productos secundarios, excepto para el coque.

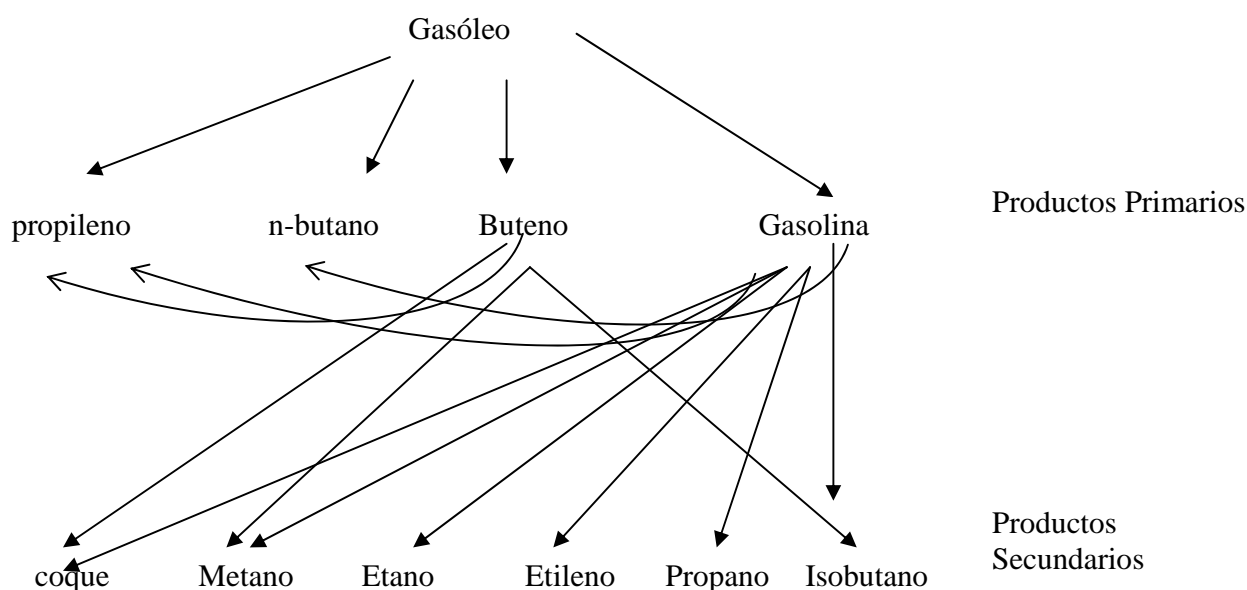


Figura 2.6.5 Modelo cinético propuesto por John y Wojciechowsky

II. ANTECEDENTES

II.1 Modelos Hidrodinámicos

Existen muchos modelos para el proceso FCC publicados en la literatura , los cuales abordan el problema con distintas suposiciones y simplificaciones tanto en el aspecto hidrodinámico como cinético para ambos reactores.

Estos trabajos presentan aspectos relacionados al modelo matemático, simulación análisis de estabilidad, optimización y control del proceso. Con este enfoque han sido desarrollados varios modelos matemáticos que consideran al reactor y al regenerador como entidades acopladas, siendo ejemplos de estos; Lee y Groves (1985), López (1992), Elnashaie y col.(1979,1990 y 1993), McFarlane y col. (1993).

Regenerador

En el aspecto hidrodinámico los modelos van desde reactores de tanque agitado hasta lechos fluidizados, en este último es necesario mayor cantidad de información de los parámetros utilizados.

Aunque existen algunos modelos más complejos, éstos no predicen con exactitud el impacto de conversión del oxígeno, lo cual se refleja en la temperatura del regenerador y del reactor de desintegración (riser). La concentración de oxígeno en el lecho denso del regenerador debe de mantenerse baja para evitar una excesiva post-combustión en la fase gaseosa, pero debe ser tan alta como sea posible para maximizar la tasa de combustión de coque.

Para el caso de la combustión del coque se desea poder describir tanto las reacciones heterogéneas como homogéneas e incluir el efecto de promotores, los cuales garanticen quemar todo el CO en la fase densa.

El modelo usado por Lee and Groves y col.(1985), basado en el de Errazu y col. (1979) utiliza un tanque agitado para describir la fase densa, despreciando la fase diluida, ya que considera que el tiempo de residencia de la fase diluida dentro del reactor es mucho menor que el correspondiente a la fase densa, inicialmente, Errazu desarrolló su modelo considerando dos fases. Sin embargo, después demostró que con parámetros reales, el comportamiento del reactor es muy similar al de un tanque agitado. El problema principal fue la falta de un esquema cinético detallado para el proceso de combustión de CO a CO₂, el cual se presenta tanto en la superficie del sólido como en la fase homogénea (gas). Errazu empleó la correlación Weisz (1966) para calcular la razón CO₂/CO, la cual sólo es función de la temperatura y es válida por encima de 945 K (671°C).

Otros modelos disponibles son los de McFarlane y col. (1993), quienes utilizan un modelo con una descripción detallada del comportamiento hidrodinámico del regenerador (densidad del lecho, distribución, flujo y densidad del catalizador en la fase diluida. Sin embargo, el modelo adolece de la falta de información de la cinética de combustión, este modelo sólo considera el caso de combustión total de CO, siendo que las unidades actuales operan en ambos modos combustión parcial y total.

Los trabajos anteriores, adolecen de una descripción detallada de la cinética química en el reactor, como es bien sabido, el calor de reacción, es fuertemente afectado por las reacciones de naturaleza endotérmica y como consecuencia, no es posible generar un modelo energético, el resultado que se obtiene es un balance no apropiado, así que estos modelos son empleados como estrategias de control de temperatura del regenerador en estado estacionario y con validez limitadas para estrategias de control dinámico.

Shinnar y col. (1995) consideran importante describir por separado las regiones densa y diluida, ya que la cantidad de coque es diferente en cada una. En el regenerador emplean un modelo que describe la fase sólida en el lecho denso como

un tanque agitado, el gas que fluye a través del lecho se supone como tres tanques agitados en serie, con lo cual se puede aproximar al retromezclado.

Estos autores consideran que el regenerador opera de manera adiabática y dan un énfasis especial en las reacciones de combustión para la formación de CO_2 , puesto que estas reacciones son fuertemente exotérmicas y fundamentales para determinar el comportamiento dinámico de la temperatura del reactor de regeneración.

El tiempo de residencia de la fase diluida es mucho más corto que el tiempo de respuesta del sistema, entonces se puede asumir quasi-estacionario, lo cual simplifica el análisis dinámico.

La actividad catalítica para promover la reacción de CO a CO_2 mediante un promotor es un parámetro ajustable pero utiliza la velocidad reportada por Weisz(1966).

El comportamiento en estado estacionario y dinámico del sistema en general es la producción de coque y la energía que se obtiene del sistema a partir del regenerador. El modelo describe la transición a combustión total y en estado de temperatura alta.

El modelo no predice el estado intermedio, que es inestable, sin embargo puede acercarse a éste. Ya que es un modelo simplificado, es inexacto para predecir las diferenciales de temperaturas de los gases de chimenea, esto debido a que depende de la conversión de Oxígeno.

El reactor *Riser*

En el reactor también los modelos van desde reactores de lecho fluidizado hasta flujo transportado. Se ha buscado describir una cinética más detallada que permita conocer mejor el comportamiento del reactor de desintegración catalítica.

Algunos investigadores interesados en el estudio del reactor de desintegración, han propuesto modelos que consideran lecho fluidizado con una fase densa constituida fundamentalmente por partículas de catalizador y una fase vapor formada de manera preferente por los hidrocarburos. EL modelo desarrollado por Theologos y Markatos (1993) para el reactor de desintegración considera dos fases y predice concentraciones, temperaturas y flujos de manera tridimensional, empleando un modelo de 3 pseudo-componentes Weekman (1979), supone vaporización instantánea, posteriormente Theologos y col. (1997) incorpora el efecto de la evaporación de la carga y un modelo de 10 pseudo-componentes.

Otro modelo cinético propuesto por 5 pseudo-componentes, Maya Yescas y López (1993), quienes proponen un reactor de lecho transportado en dos fases (sólida y gas) se obtiene perfiles axiales de concentración y temperatura para gasóleo, gasolina, gases volátiles, y coque.

Shinnar y col. (1995) proponen un modelo más detallado basado en el de Jacobs y col. (1976), el cual toma en cuenta las propiedades de la alimentación y utiliza la función de desactivación propuesta por Krambeck et.al. (1991). Este modelo considera que la actividad catalítica es constante y la producción de coque durante las reacciones de desintegración son función de un parámetro que depende del tipo del catalizador. La cantidad de coque producido para una conversión dada es independiente de la relación catalizador/aceite (C/O) y únicamente es función del estado del catalizador, composición de la alimentación y la temperatura.

Algunas de las limitaciones de este modelo son, por ejemplo, que no predice la composición de la gasolina y la composición en el separador, lo cual es importante para la optimización.

El modelo supone que la temperatura es uniforme en la sección transversal, sin embargo en el fondo existe una zona no isotérmica para un tiempo finito de

mezclado. Esta es función de las boquillas y diseño del reactor, lo cual se requiere contar con mayor información para describir dicha zona.

En otro estudio, Gao y col. (2001) proponen un modelo de tres dimensiones y flujo en tres fases, incorporando el efecto de la evaporación de la carga. El estudio emplea una cinética de tres "lumps", predice la concentración de gasolina, coque y gasóleo, temperaturas tanto para la fase sólida como para la fase gaseosa.

En el presente estudio se ha tomado como base el trabajo de Arbel y col (1995a) Y el trabajo de Maya Yescas y col (2003), ya que en principio, para el riser consideran una cinética de craqueo más detallada que los anteriores, predice el impacto que se tiene al cambiar la composición de la alimentación sobre coque en el catalizador regenerado, coque depositado en el catalizador, conversión de gasolina.

En el presente estudio la función de desactivación será modificada, considerando el coque depositado en el catalizador y la actividad con la que el catalizador viene del regenerador, llamada actividad de equilibrio Froment y Bischoff (1962). Mientras que en el modelo de Arbel y col. (1995) la actividad permanece constante, lo cual no es posible, ya que no se logra eliminar todo el coque en el regenerador y el catalizador que se devuelve al riser lleva un porcentaje remanente de éste.

Por otro lado la cinética de combustión de coque que se emplea supone que la fase emulsión se encuentra bien mezclada y los gases que fluyen a través de esta fase lo hacen en forma de flujo pistón. Krishna y col. (1985).

II.2. DESCRIPCIÓN DE PROCESO

El proceso de desintegración catalítica de gasóleos es una de las partes fundamentales de la refinería, en la cual se convierten fracciones pesadas de hidrocarburos a productos de mayor uso tales como la gasolina, destilados intermedios y olefinas ligeras.

La unidad desintegración catalítica procesa cargas de hidrocarburos líquidos, denominadas gasóleo, las cuales contienen un gran número de especies químicas, entre las que se encuentran en mayor proporción parafinas, naftenos y algunas olefinas.

En este proceso, la alimentación (densidad relativa 0.921 ó 22.3 °API) es precalentada 170-257 °C para luego entrar en contacto con el catalizador regenerado, a la entrada de un reactor de lecho transportado (*Riser*), en donde se llevan a cabo las reacciones de desintegración catalítica de hidrocarburos, que tienen como objetivo principal producir hidrocarburos parafínicos ramificados que contengan de cinco a ocho átomos de carbono, los cuales se denominan gasolinas. Entre los productos secundarios importantes están las olefinas ligeras (C₃ y C₄) y los aceites cíclicos ligero y pesado. Posteriormente, los productos de reacción, junto con el catalizador empleado son separados por medio de un sistema de ciclones, pasando enseguida a un separador en el cual los hidrocarburos arrastrados con el catalizador desactivado son removidos con vapor de agua. A continuación el catalizador es transportado neumáticamente y es enviado por gravedad de regreso al reactor de regeneración y los productos de reacción se envían a la sección de separación y recuperación de vapores.

Cuando la carga de gasóleo se alimenta al reactor de desintegración catalítica, se produce el contacto entre las moléculas de hidrocarburo con el catalizador, actualmente una zeolita sintética de tipo X o Y, ocasionando un rompimiento de enlaces tipo carbono-carbono, la consecuente polimerización de las especies

desintegradas produce depósitos de carbón (denominados coque) sobre el catalizador y dependiendo de sus características de selectividad y actividad, este se desactiva por completo durante el tiempo que permanece en el *riser*.

Cabe mencionar que la naturaleza exacta de este proceso de formación de depósitos carbonáceos sobre el catalizador y el posterior fenómeno de desactivación aún no ha sido bien determinado, debido a la complejidad de este proceso. Sin embargo, existen algunas teorías (de Lasa, 1981) que explican el proceso de formación de coque y desactivación del catalizador. Algunas de las más importantes establecen que el mecanismo que origina la rápida desactivación del catalizador se lleva a cabo de dos formas: la primera, propone un origen de tipo reactivo por la formación de *residuos de alto peso molecular* sobre la superficie del catalizador; la segunda establece *la presencia de reacciones de pirólisis homogénea* en la fase gaseosa debidas a efectos térmicos para la formación del coque. Además, se ha detectado la presencia de un tercer tipo de depósito carbonáceo, cuyo origen es aún incierto, pero el cual se asocia con el contenido de especies de alto peso molecular en la carga de gasóleo y también al contenido de nitrógeno (de Lasa, 1981).

Dentro de los problemas de operación más importantes de este proceso se encuentra la rápida desactivación del catalizador, por lo tanto, este catalizador es enviado después de su salida del equipo separador al reactor de regeneración en donde se logra eliminar parcialmente el depósito de coque por medio de una oxidación con aire, la cual es altamente exotérmica, logrando que el catalizador recupere su actividad, permitiendo que se pueda volver a utilizar en un nuevo ciclo. Las condiciones de operación del proceso FCC varían dependiendo de la alimentación y los productos deseados. La unidad FCC está formada por las siguientes secciones:

a) Sección de Conversión

- b) Sección de Fraccionamiento y recuperación de vapores.
- c) Sección de recuperación de potencia y tratamiento del gas de chimenea.

Dependiendo de la tecnología la división de las diferentes secciones varía. Así por ejemplo, la sección de fraccionamiento y recuperación de vapores se presentan como dos secciones independientes. Adicionalmente, la sección que aquí se le ha denominado como recuperación de vapores y tratamiento de flujo de gas puede ser presentada en forma independiente ya que dependerán de los esquemas de recuperación de energía y los sistemas de tratamiento propuestos.

Sección de conversión

En la Sección de Conversión se realizan tres operaciones:

Reacción.- Consiste en la desintegración de los hidrocarburos por contacto con catalizador activo y caliente, y separación mecánica posterior de los productos desintegrados vaporizados del catalizador gastado mediante ciclones.

Agotamiento.- Para eliminar los hidrocarburos adsorbidos en el catalizador gastado mediante arrastre con vapor.

Regeneración.- Consiste en el quemado del coque adherido al catalizador gastado por contacto con aire y separación mecánica posterior del catalizador limpio arrastrado por los gases de combustión, utilizando ciclones.

Esta sección (reacción-agotamiento-recuperación) se divide en las siguientes cuatro partes principales:

- a) Riser.

- b) Separador o ciclón.
- c) Agotador
- d) Regenerador

Entre estas partes existe una circulación continua de catalizador, y está formada por los siguientes recipientes: regenerador, agotador y separador. Figura. 2.1

(a) Riser

Tomando como base la figura 2.1. El ciclo de procesamiento se inicia en el punto en que la carga y catalizador activo se encuentran, en la base del riser. El catalizador proviene de la línea de transferencia hacia los puntos de inyección de carga y su flujo se controla mediante una válvula tipo tapón. El catalizador que fluye por esta línea se fluidiza con gas combustible durante la operación normal y con vapor durante el arranque.

La carga precalentada se inyecta en la parte inferior del riser-reactor a través de boquillas de atomización localizadas alrededor del riser. La transferencia de calor del catalizador regenerado evapora la carga, llevándola a la temperatura de reacción y proporcionando el calor necesario para las reacciones de desintegración. Estas reacciones se producen conforme la mezcla catalizador-vapor asciende a través del riser. La temperatura de salida del riser se controla con la cantidad de catalizador admitido por una válvula.

(b) Separador

Los vapores provenientes de los ciclones del riser-pasan directamente hacia los ciclones superiores, junto con los hidrocarburos agotados y el vapor del agotador entran a través de los orificios existentes entre la salida de los ciclones del riser-y la

entrada de los ciclones superiores. Los vapores de la reacción salen del separador a través de los ciclones superiores y fluyen hacia el fraccionador principal.

(c) Agotador

El catalizador que entra al agotador se pone en contacto con vapor ascendente que se introduce a través de distribuidores de vapor. Con esto, la mayoría de los hidrocarburos que entran con el catalizador son separados. El catalizador fluye hacia el distribuidor de catalizador gastado y después hacia el regenerador.

(d) Regenerador

En este recipiente se efectúa la combustión del coque que se ha formado en la superficie del catalizador para restablecerle la actividad catalítica y para proporcionar el calor necesario en el proceso. El regenerador se puede operar en el modo de combustión parcial o total. El aire de combustión se suministra por medio de un compresor axial impulsado por una turbina de vapor. Los productos de la combustión del coque incluyen CO_2 , CO , H_2O , SO_x , NO_x .

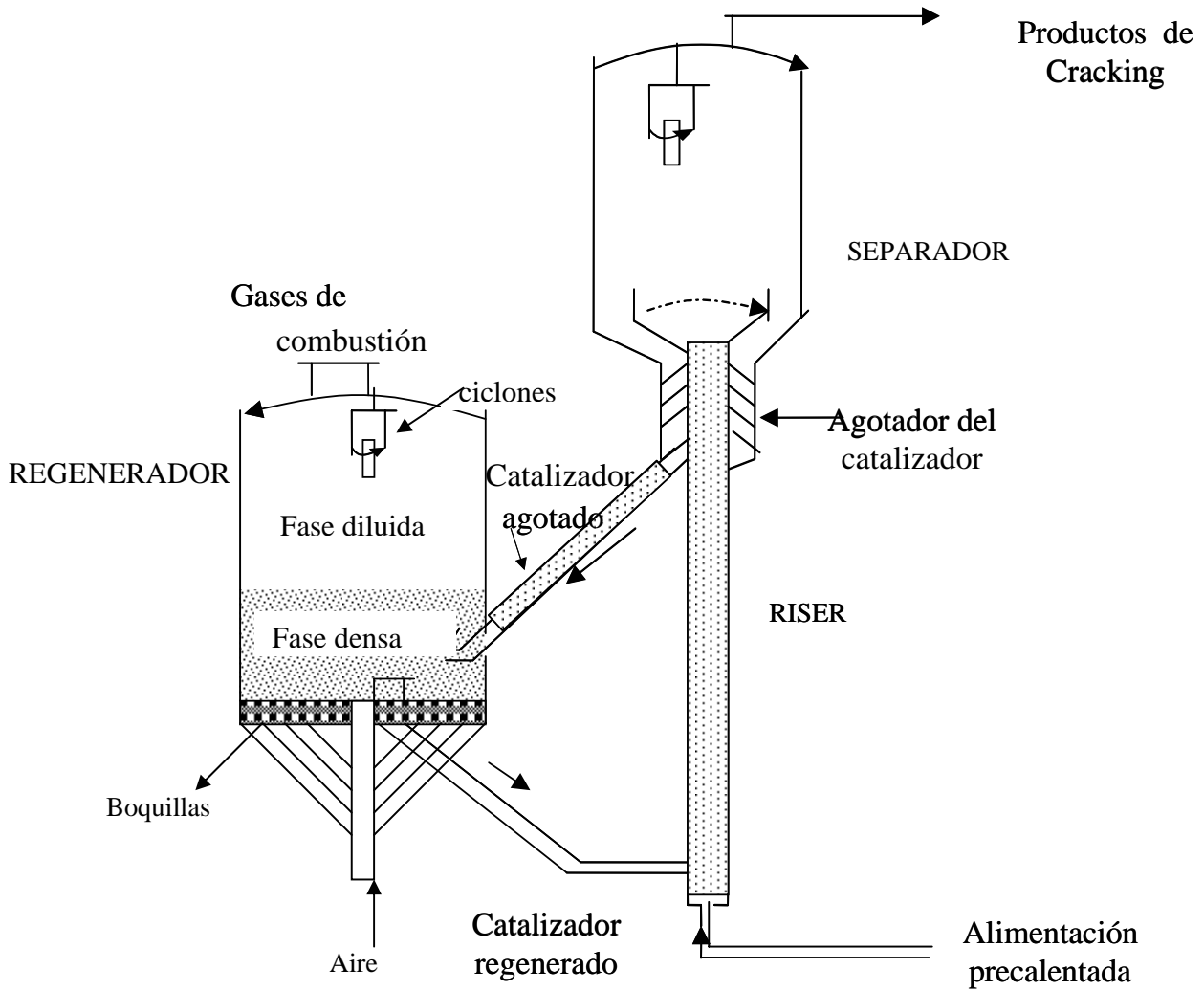


Figura. 2.1 Esquema del proceso

II.3 CATALIZADORES

En general, los catalizadores han evolucionado en función de las necesidades de los procesos. En las unidades FCC se pueden dividir en tres tipos principales: catalizadores *amorfos*, *los zeolíticos* y *los ultraestables*. Los primeros no soportan las temperaturas altas (necesarias para la regeneración total de los mismos); las pérdidas que se producen son muy significativas y su rendimiento es bajo, lo que motivó el uso y desarrollo de catalizadores más eficientes, selectivos y con mayor resistencia, que son los catalizadores zeolíticos.

Dentro del tipo de catalizadores zeolíticos, los más utilizados son los de tipo sintético, introducidos al mercado en 1962. Actualmente existe una gran variedad de ellos según los requerimientos de productos y tipo de carga (composición de la misma).

Las modificaciones en la formulación de los catalizadores *zeolíticos* ha conducido a los de tercer tipo y hasta ahora los más avanzados: los llamados *ultraestables*, que soportan condiciones severas de operación y regeneración para eliminar de ellos el coque que produciría la desactivación, al mismo tiempo que aumentan su selectividad a los productos deseados. Las nuevas características mecánicas aumentan su resistencia a la atrición (desgaste por frotación), disminuyendo la formación de finos de partículas y por lo tanto, las pérdidas y emisiones de catalizador a la atmósfera.

Estos catalizadores se forman principalmente de dos compuestos activos: la zeolita y la matriz. La primera constituye del 10 al 50% peso del catalizador y es determinante para la actividad, estabilidad y selectividad. La matriz constituye el 50 y hasta el 90% peso de la partícula, siendo la base para las propiedades físicas del catalizador.

A su vez, la matriz de los catalizadores tiene dos componentes: el aglutinante y el relleno. El aglutinante da dureza, resistencia y la densidad necesaria para un tipo

determinado de operación; mientras que el rellenedor es un controlador de la actividad. Al mismo tiempo, la matriz debe tener las siguientes características: pasivación de metales, transferencia de calor adecuada; así como producción mínima de coque y de gas ligero.

Existen otras propiedades del catalizador que afectan el diseño de la unidad (además de las mecánicas: resistencia al aplastamiento, a la erosión, atrición y abrasión), tales como las propiedades térmicas (calor específico y conductividad térmica).

Desde el punto de vista del funcionamiento del sistema Reacción - Regeneración de una unidad FCC; la actividad, la estabilidad y la capacidad de regeneración son las propiedades más importantes de un catalizador industrial. Las propiedades térmicas, por otro lado, son relevantes para la solución de problemas de intercambio de calor en el reactor. Ya que las reacciones químicas no son usualmente atérmicas, por lo cual es necesario extraer o suministrar al reactor el calor que es generado o absorbido durante las reacciones. Del mismo modo, la resistencia a las altas temperaturas permite la regeneración total del catalizador, disminuir los requerimientos de calor para precalentamiento de la carga y la incorporación de un esquema de recuperación de energía.

Como ejemplo de catalizadores con nuevas estructuras, están los ultraestables (USY) y los dealuminados (DY). Las zeolitas USY y DY son más estables térmicamente (propiedad asociada con el tamaño de las celdas), y tienen sitios ácidos más fuertes que los del tipo Y (más comúnmente utilizadas en las refinerías); lo que disminuye la transferencia de hidrógeno, produciendo más olefinas para alquilación y gasolinas con mayor octano.

Actualmente, la gran tendencia de mezclar diversidad de crudos incrementa el problema de la contaminación del catalizador por envenenamiento con metales como el níquel y el vanadio (Edison, *et al.*, 1976). Estos metales una vez depositados en la

zeolita favorecen las reacciones de deshidrogenación produciendo mayor coque e hidrógeno (Venuto y Habib, *et al.*, 1978) y además reducen los sitios activos y la superficie activa específica por unidad de masa de catalizador con lo cual disminuye la actividad y selectividad para la producción de gasolina.

Para intentar resolver estos problemas se ha propuesto el uso de compuestos basados en antimonio que inhiben la acción negativa de los metales sobre el catalizador, lográndose una reducción en la producción de hidrógeno del 50% al 60% y una reducción de la producción de coque del orden del 20%, con un incremento en la producción de gasolina que oscila entre el 12% y el 14%. Por otro lado se ha propuesto el empleo de nuevos catalizadores zeolíticos que permitan una adecuada operación del proceso a pesar de altos contenidos de níquel y vanadio.

La incorporación de promotores al proceso de craqueo catalítico también ha permitido la modificación en las condiciones de operación, diseño y rendimiento de la unidad. Es importante señalar que estos aditivos son particularmente más costosos que los catalizadores, por lo que su consumo elevado puede resultar económicamente prohibitivo. La mejor opción resulta en utilizar una combinación de éstos con los nuevos catalizadores.

Las normas para la protección del ambiente han sido cada vez más estrictas, el problema era entonces ver como reducir las emisiones de CO, transformando CO a CO₂ y como usar el calor de combustión. Tres tipos de combustores fueron sugeridos: uno de los metales del grupo platino (Pd, Pt, Ir) depositado en el catalizador en pequeñas concentraciones. Un promotor sólido mezclado con el catalizador sin aditivos. (0.1-1%). Un aditivo líquido inyectado en el regenerador. Sin embargo, la referencia sobre la acción de estos agentes promotores químicos y sus efectos se encuentra bajo estudio.

II.4 Desactivación del catalizador

Los catalizadores utilizados en el proceso de la desintegración están expuestos a los fenómenos de la desactivación: Esta desactivación puede ocurrir de dos maneras: Física, presentándose por sinterizado y atricción, y química, que puede clasificarse en dos tipos: reversible e irreversible, los cuales se explican a continuación.

a) Desactivación Reversible

Este tipo de desactivación se presenta cuando el catalizador fresco entra al reactor de desintegración 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 devuelto nuevamente el reactor, 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 el área superficial que el catalizador fresco, conteniendo el porcentaje de coque que no pudo ser completamente removido durante la regeneración. Este coque residual reduce el área superficial del catalizador, disminuyendo su actividad. Mientras que en trabajos anteriores este fenómeno se había considerado que la actividad era constante (Arbel, 1995).

b) Desactivación Irreversible

Otra forma de desactivación se presenta cuando los metales presentes en el Gasoleo, como Níquel y Vanadio, atacan al catalizador, destruyendo la estructura de la zeolita. Por otro lado, también puede presentarse una desactivación por exposición

del sólido al vapor y a temperaturas muy altas. Como consecuencia muy probable es el cierre de los poros, lo cual resulta 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.

En este trabajo, la desactivación reversible es la que se modela, ya que la fracción de coque remanente en el sólido en cada ciclo afecta las reacciones de desintegración e influye en la conversión de la carga y la selectividad hacia los productos.

La desactivación irreversible tiene lugar en intervalos del orden del tiempo de vida del catalizador, el cual es destruido por atricción o impacto, por lo cual es materia de estudio de la operación de la planta. En el modelo empleado esta última no se considera.

II.5 CINÉTICA DE LA DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA DE GASÓLEOS

El hablar de la cinética de desintegración catalítica de gasóleos, parece indicar un solo grupo de reacciones. Sin embargo, la realidad es más complicada. La cinética del proceso de FCC se puede dividir en dos grandes grupos principales.

a) Ruptura de la moléculas del gasóleo (la desintegración catalítica)

Este grupo de reacciones complicadas y desconocidas a la fecha, se llevan a cabo en el reactor de lecho transportado. Globalmente, se pueden describir como una ruptura de unidades de alcanos y alquenos, aromáticos y alifáticos, a fin de producir

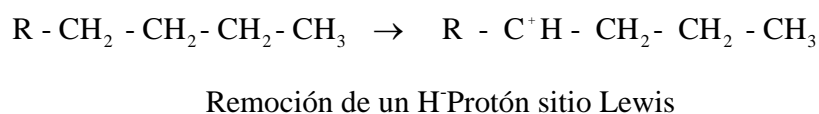
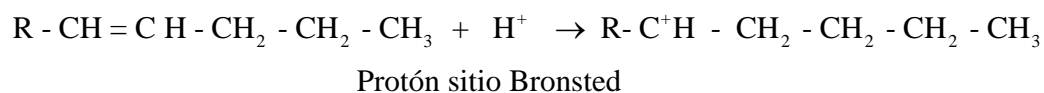
una mezcla que sea útil para ser quemada en las máquinas de combustión interna. La gasolina, principalmente, y de más moderna aplicación, el gasóleo de peso molecular intermedio, son los productos de mayor interés. Cada una de estas entidades químicas está formada, a su vez, por un gran número de compuestos hidrocarbonados, al igual que la carga original, presentan algunos residuos de especies azufradas y/o nitradas. La evaluación y cuantificación en la producción de estos pseudo-compuestos es uno de los objetivos principales durante el desarrollo de modelos y la operación real de unidades de FCC.

Por otro lado, existe un grupo de reacciones relacionadas con la ruptura de las moléculas que componen al gasóleo y a varios de sus subproductos, las cuales desactivan el catalizador.

Mecanismo de las Reacciones de desintegración del Gasóleo

Unión Carbenio, $R'-CH_2^+$, proviene ya sea de agregar una carga positiva a una olefina y/o de remover un hidrógeno y dos electrones de una molécula parafínica.

Los sitios ácidos de Bronsted y de Lewis en el catalizador son los responsables de la generación de iones carbenio. El sitio de Bronsted dona un protón a una molécula de olefina, el de Lewis remueve electrones de una molécula de parafina. En unidades comerciales, las olefinas están en la carga o se producen durante las reacciones.



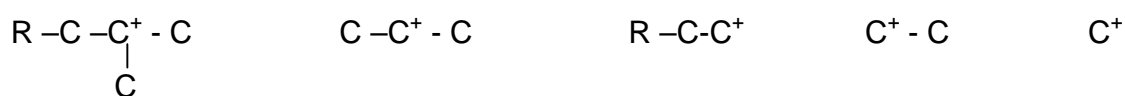
Un ión Carbonio, por ejemplo CH_5^+ , se forma al agregar un ión hidrógeno a una molécula de parafina. Esto se lleva mediante el ataque directo de un protón desde el sitio de Bronsted en el Catalizador. La molécula resultante tendrá una carga positiva con cinco enlaces a ella.



Protón sitio Bronsted

La estabilidad de los carbocationes depende de la naturaleza de los grupos alquilo atados a las cargas positivas. La estabilidad relativa de los iones carbenio es la siguiente

Terciario > Secundario > Primario > Etilo > Metilo



La carga del ión Carbonio no es estable y probablemente los sitios ácidos del catalizador no son suficientemente fuertes para formar muchos iones Carbonio. Consecuentemente toda la química de la desintegración catalítica es química del ión Carbenio.

Uno de los beneficios de la desintegración catalítica es que los iones primarios y secundarios tienden a formar un ión terciario (un carbono ligado con otros tres enlaces de carbono).

Una vez formado el paso inicial, los iones carbenio pueden formar varias reacciones diferentes. La naturaleza y la resistencia de los sitios ácidos del catalizador influyen significativamente en el grado al cual ocurren estas reacciones. Las tres reacciones dominantes del ion carbenio son:

- Desintegración de un enlace Carbono-Carbono
- Isomerización
- Transferencia de Hidrógeno

Reacciones de Desintegración

La ruptura, o escisión beta, es una característica clave de la desintegración iónica. La escisión beta es la división del enlace C-C en los dos enlaces distantes al enlace de carbono cargado positivamente. Hay una preferencia por la escisión beta por que la energía requerida para romper este enlace es menor que la necesaria para romper los enlaces adyacentes C-C. Además los hidrocarburos de cadena larga son más reactivos que los de cadena corta. Por lo tanto, la rapidez de las reacciones de desintegración decrece con el decrecimiento de la longitud de la cadena al punto de que no es posible formar iones carbenio estables.

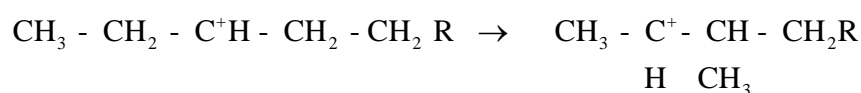
Los productos iniciales de la escisión beta son una olefina y un nuevo ión carbenio. El ión carbenio formado nuevamente continuará una serie de reacciones en cadena. Los iones pequeños, de cuatro o cinco carbonos, pueden después reaccionar con otra molécula más grande y transferir la carga positiva, posteriormente la molécula grande puede desintegrarse.

La desintegración no elimina la carga positiva; esta permanece ahí hasta que dos iones se desplazan dentro de si mismos. Los iones más pequeños son más estables y no se desintegrarán. Ellos permanecen mucho tiempo y finalmente transfieren su carga hacia el interior de una molécula grande.



Reacciones de isomerización

Las reacciones de isomerización ocurren con mayor frecuencia en la desintegración catalítica que en la térmica. La desintegración térmica ocurre bajo un mecanismo de radicales libres. En el rompimiento de enlace en ambos mecanismos, térmico y catalítico, varios carbocationes tienden a rearrreglarse para formar iones terciarios. Los iones terciarios son más estables que los primarios y secundarios; ellos cambian entorno a si mismos y se desintegran para producir moléculas ramificadas. Los radicales libres no hacen eso, ellos producen compuestos normales o lineales.



Reacciones de transferencia de hidrógeno

La transferencia de hidrógeno, o más correctamente transferencia de hidruro, es una reacción bimolecular en el cual un reactivo es una olefina. Un ejemplo de transferencia de hidrógeno es la reacción de dos olefinas. Ambas olefinas tendrían que adsorberse en los sitios activos; estos tendrían que estar juntos para que esta reacción se llevara a cabo. Una de estas olefinas se convierte en parafina y la otra en ciclo-olefina; así, el hidrógeno se mueve de una a otra. Ahora, a la ciclo-olefina se le trasfiere hidrógeno con otra olefina para producir una ciclodi-olefina. Luego, la ciclo-diolefina se rearregla para formar un aromático, el cual es extremadamente estable. Por lo tanto, la transferencia de hidrógeno de olefinas las convierte en parafinas y aromáticos.

Los compuestos naftenicos también son donadores de hidrógeno y pueden reaccionar con olefinas para producir parafinas y aromáticos.

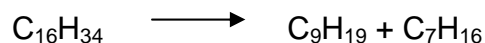
Las reacciones de transferencia de hidrógeno usualmente incrementan el rendimiento y estabilidad de la gasolina de FCC. Cuando hay transferencia de

hidrógeno hay pocas olefinas. Las olefinas son las especies reactivas en la gasolina para las reacciones secundarias, por lo tanto, las reacciones de transferencia reducen indirectamente la sobre desintegración de la gasolina.

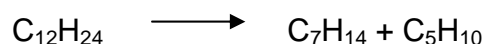
Algunas de las desventajas de las reacciones de transferencia de hidrógeno son: menor octano en las gasolinas, menor cantidad de olefinas ligeras en el gas LP, aromáticos más pesados en la gasolina y en el ACL, así como también olefinas en la fracción pesada de la gasolina. Las olefinas ligeras (C3's, C4's, C5's) pueden además procesarse en las unidades de alquilación y eterificación para producir excelentes mezclas para la reformulación de la gasolina.

Reacciones Primarias

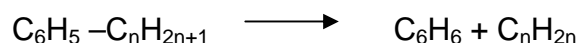
1.- Craqueo de parafinas hacia olefinas y parafinas más pequeñas, por ejemplo.



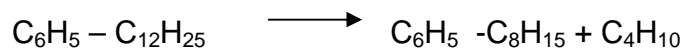
2.- Craqueo de olefinas hacia olefinas ligeras por ejemplo.



3.- Desalquilación de alquil aromáticos, por ejemplo.



4.- Ruptura de cadenas laterales en aromáticos, por ejemplo.



5.- Craqueo de naftenos para dar olefinas, por ejemplo.



En este grupo se considera la formación de gasolinas tanto parafínicas como olefínicas ($C_5 - C_{12}$), n-butano, buteno y propileno. Las gasolinas parafínicas alcanzan un máximo con la conversión de carga, para luego decaer debido al fenómeno referido como sobrecraqueo. Las gasolinas olefínicas también alcanzan un máximo, pero a conversiones menores de carga, debido a que por ser menos estables pueden ser sobrecraqueadas más rápido.

Las reacciones más importantes son las reacciones Primarias y las de transferencia de Hidrógeno, ya antes mencionadas, sin embargo otras también importantes y las menos entendidas son aquellas involucradas en el craqueo: Formación de coque.

b) Reacciones de formación de coque

El coque es una especie que se forma casi en cualquier reacción de conversión catalítica de hidrocarburos y consiste típicamente de aromáticos mono y poli cíclicos, con características similares al grafito. Las características fisicoquímicas del coque indican la presencia de carbono, hidrógeno, azufre y oxígeno, y en algunas ocasiones nitrógeno. Más información sobre la formación de este producto se encuentra en el siguiente capítulo

c) Reacciones que tienen lugar durante la regeneración del catalizador

Dado que el catalizador es sumamente valioso en el sistema, su regeneración constituye un tercer grupo de reacciones que tienen lugar en la unidad de FCC. Éstas a su vez, se clasifican en tres tipos: .a) la combustión de coque que se lleva a cabo por reacciones heterogéneas no catalíticas y reacciones catalíticas (debidas a aditivos del catalizador); y b) La combustión homogénea no catalítica, en fase gaseosa, del monóxido de carbono que se forma durante la combustión de coque; y c) la combustión catalítica del CO por influencia de los aditivos catalíticos que la favorecen.

II.6 MODELOS CINÉTICOS

II.6.1 El concepto de agrupamiento por pseudo- componentes (*lumping*)

En la industria de refinación del petróleo se presenta el problema de una alta complejidad en los sistemas de reacción y separación: las mezclas involucradas contienen muchos compuestos individuales y la tecnología incluye muchos tipos de reacciones químicas y separaciones físicas. Por lo que resulta difícil estimar una ecuación cinética global que prediga acertadamente el comportamiento de cada proceso.

Para simplificar las mezclas complejas como el petróleo, resulta mas conveniente usar aproximaciones, basándose en la omisión de reacciones y especies que no se consideran importantes. Consecuentemente, tales aproximaciones incluyen un error. Sin embargo, en muchos casos, no es necesario obtener toda la información contenida en cada sistema de reacción. Usualmente, para un sistema de reacción muy complejo, existe el interés sólo por algunas especies; por ejemplo, en el proceso FCC, el producto deseado es la gasolina, la cual esta compuesta de más de un centenar de especies individuales. La composición detallada de la gasolina no es muy importante en el proceso, pero si lo es su rendimiento. Considerando esta situación se ha desarrollado una técnica de aproximación y simplificación denominada "*lumping*" que consiste en agrupar varias especies que presentan una conducta cinética similar, las cuales se pueden considerar como pseudo-componentes.

El agrupamiento por pseudo- especies o *lumping* se ha usado ampliamente en la industria para la descripción de mezclas complejas, las grandes cantidades de compuestos químicos que en ellas se encuentran se agrupan dentro de pseudo-componentes, con el propósito de proveer aproximaciones tratables a la

estequiometría, termodinámica y cinética de tales mezclas. Así, el modelo agrupado puede dar resultados aproximados.

Sin embargo, no es posible agrupar arbitrariamente un sistema, por que no siempre es posible encontrar un modelo o un juego de ecuaciones diferenciales que describan la conducta de las especies agrupadas. Por falta de guías teóricas, se ha tratado de encontrar esquemas adecuados de agrupamiento por prueba y error.

A través del tiempo se han ido desarrollando técnicas de lumping cada vez más rigurosas. No obstante, aún es necesario conocer mejor la consistencia del lumping con otros modelos de ingeniería de reacción complicados, por ejemplo, patrones de flujo no ideal, condiciones no isotérmicas, las cuales dan origen a ecuaciones no lineales. Por lo tanto se requiere un análisis general del lumping capaz de tratar las no linealidades.

La elección de los “lumps” es difícil y puede estar basada en distintos criterios. En el caso particular de la cinética de FCC se acostumbra elegir intervalos de punto de ebullición (Jacob y col, 1976; Venuto y Habib, 1978; Weekman, 1979).

II.6.2 modelo cinético de tres Lumps

El primer modelo publicado en esta categoría fue el de tres lumps (gasóleo, gasolina, coque +ligeros).

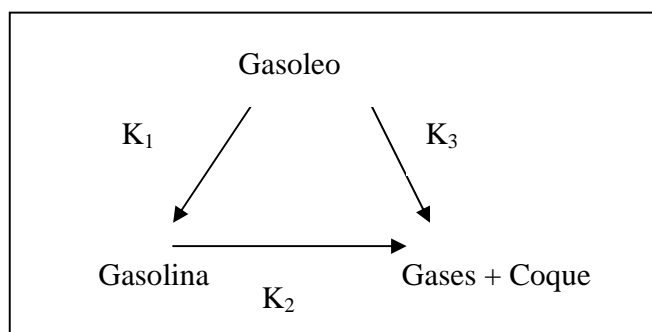


Figura.2.6.1 Modelo de 3 lumps de Weekman

Sin embargo los parámetros cinéticos varían de acuerdo a la composición del gasóleo, aunque el comportamiento de las especies resultantes debe ser independiente de la composición de los pseudo-compuestos. Además de que la agrupación de coque y ligeros no permite analizar la cinética de desactivación claramente y la cantidad de coque producido, siendo estas situaciones, las importantes a conocer debido al papel que juegan en el proceso. El uso de este modelo cinético se vuelve importante para evaluar aspectos hidrodinámicos de diseño de reactores.

II.6.3 Modelos de 4 lumps

Yen y cols. (1987) extendieron el modelo de 3 lumps de Weekman a uno de 4 lumps. Los parámetros cinéticos resultantes los determinaron con un gran número de datos experimentales de una planta piloto tipo riser obtenidos a lo largo de 30 años. Estos parámetros se analizaron y correlacionaron como funciones dependientes del tipo de carga, propiedades del catalizador y condiciones de operación. Entre las variables identificadas e incluidas en las correlaciones se encuentran: distribución de carbonos, carbón Conradson, contenido de nitrógeno, contenido de sales, tipo de catalizador, actividad catalítica, carbón en el catalizador regenerado, presión parcial de los hidrocarburos en el riser, temperatura de salida del riser, temperatura del regenerador, relación C/O y tiempo de residencia del catalizador.

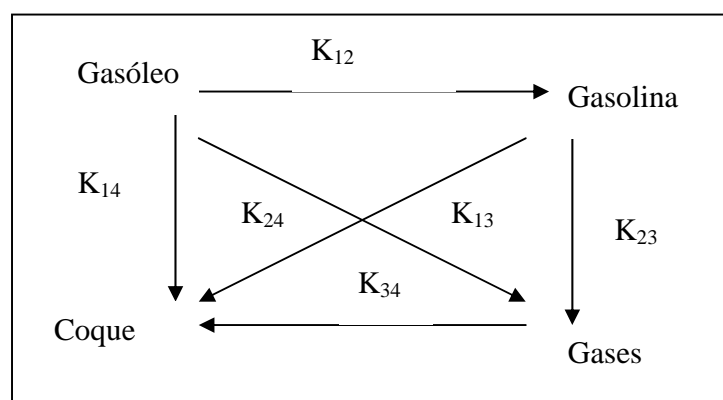


Figura 2.6.2 Modelo de 4 lumps de Yen y cols.

Uno de los problemas de este modelo es que los autores no mencionan cómo encontrar las correlaciones para determinar las seis constantes de desintegración y la ecuación de desactivación utilizada. Además no tomo en cuenta los destilados más pesados que el gasóleo.

II.6.4 Modelo de 5 lumps

La necesidad de formular modelos cinéticos más descriptivos en términos de las cantidades medidas industrialmente, ha originado esquemas cinéticos de 5 lumps. Entre estos esquemas se encuentra el propuesto por :

Larocca y cols ¹. Basándose en el modelo de Weekman, dividieron al Gasoleo alimentado en tres grupos funcionales, cuya característica principal es la diferencia entre sus grados de desintegración: Parafinas, Naftenos y aromáticos, además tomaron en cuenta a la gasolina y gases ligeros más coque.

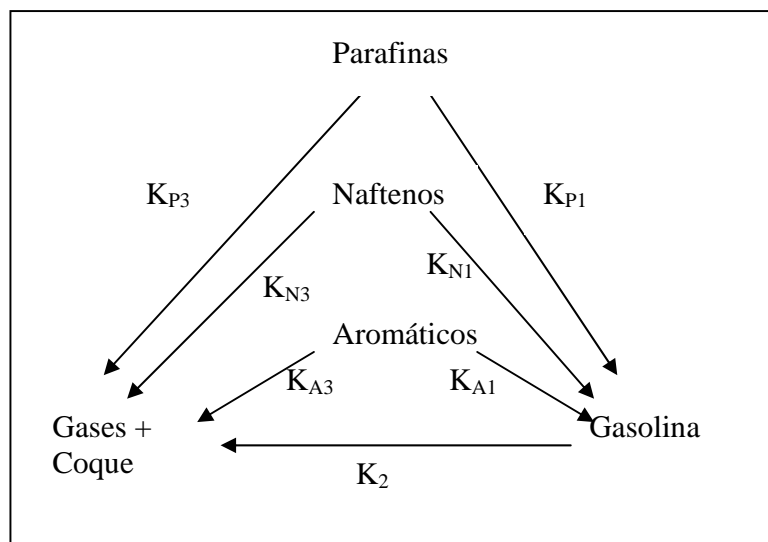


Figura 2.6.3 modelo de 5 lumps de Larocca y cols.

Este modelo produjo bien los rendimientos, excepto para el lump parafínico, debido a la baja concentración de parafinas en la alimentación. Encontraron que la desactivación del catalizador debida a la formación de coque, para tiempos de contacto menores a 20 s, se puede representar tanto por una función exponencial como por una función de potencias con exponentes promedio de 0.1 a 0.2.

Otro modelo de 5 lumps es el propuesto por Maya Y.R. y Lopez I .F, 1998 para la simulación dinámica y en estado estacionario de un reactor FCC. Los grupos considerados son: gasóleo de vacío, gasóleo ligero, gasolina, gases volátiles y coque (Figura. 2.6.4). En este modelo se considera una cinética de segundo orden para el gasóleo y de primer orden para el resto.

(1) Tesis de Maestría "Modelo para el esquema cinético de las reacciones de desintegración de gasóleos" .IPN. Octubre 1999.

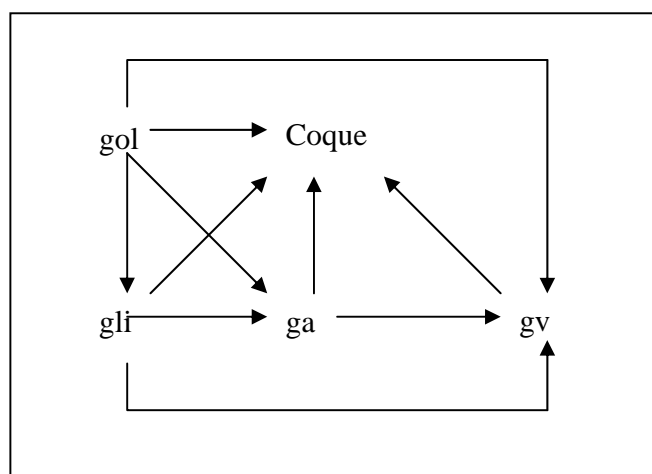


Figura.2.6.4 modelo de 5 lumps de Maya Y. y López I.

Existen otros modelos que pretenden una descripción más detallada de la carga de alimentación de gasóleo y de los productos más importantes de la desintegración. Este criterio se refiere a los grupos de hidrocarburos que se han identificado de alguna manera general de las mezclas complejas de gasóleos.

II.6.5 Modelo de 10 lumps

En este modelo las constantes cinéticas se mantienen independientes de la composición de la carga. Este aspecto es muy importante, ya que se puede predecir el comportamiento de la desintegración para una gran variedad de composiciones en la alimentación y posteriormente se conoce el rendimiento y selectividad de los productos de interés como gasolina. La descripción más detallada de este modelo se encuentra en el capítulo siguiente.

II.6.6 Modelo con más de 10 lumps

John y Wojciechowsky (1975) sugirieron un esquema cinético para la desintegración de un destilado libre de aromáticos sobre un catalizador de zeolita. La alimentación utilizada fue altamente nafténica y parafínica.

Como se muestra en la figura 2.6.5, la gasolina, buteno, n-butano y propileno como productos primarios; todos los demás incluyendo el coque se proponen como productos secundarios. Wojchiechowski también observó que al incrementarse la temperatura de desintegración aumenta la velocidad de formación de todos los productos secundarios, excepto para el coque.

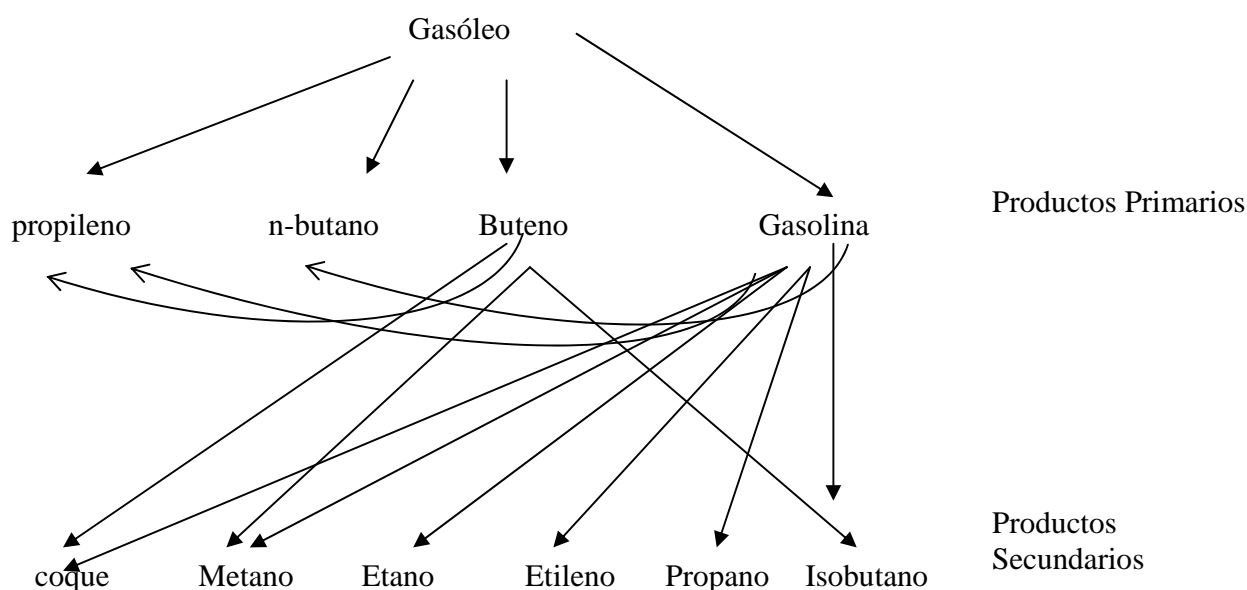


Figura 2.6.5 Modelo cinético propuesto por John y Wojciechowsky

III MODELO CINÉTICO DE 10 LUMPS

III.1 Descripción del Modelo de 10 pseudo-componentes

Un modelo de diez lumps como se muestra en la figura.3.1.1 (Jacob y col, 1976) considera que el Gasoleo se separa en especies agrupadas en parafinas, nafténicos y aromáticos, los cuales componen al Aceite cíclico pesado (ACP) y al Aceite Cíclico ligero (ACL). Algunos de los trabajos sobre desintegración de hidrocarburos puros (Haensel, 1951) y cargas de petróleo (Shankland, 1954) sugieren que estos tipos de hidrocarburos y rangos de ebullición eran razonables para usarse como pseudo-especies básicas de un modelo cinético.

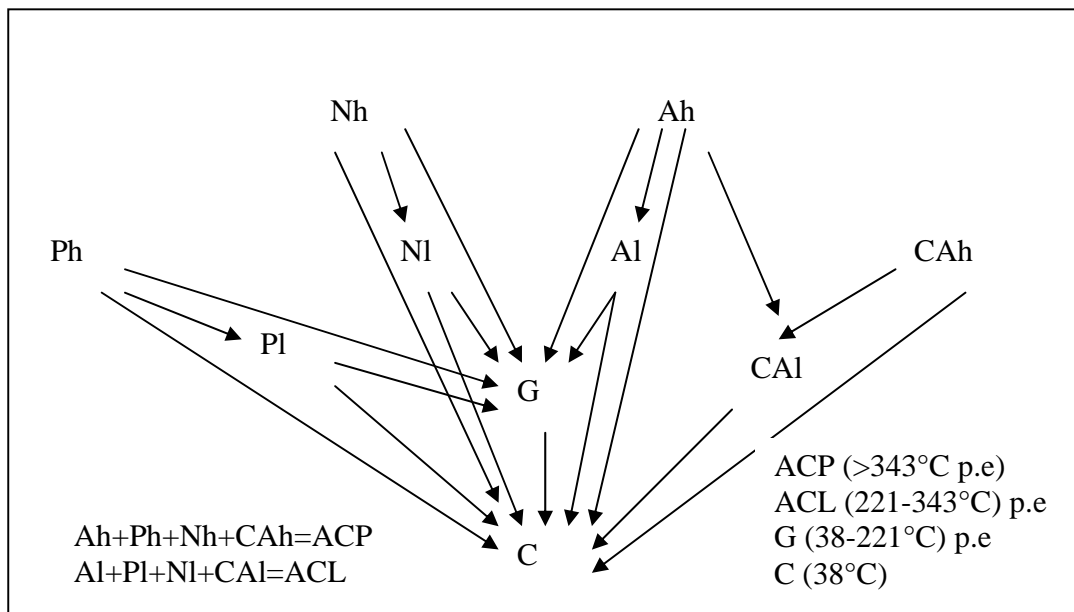


Figura.3.1.1 Modelo cinético de 10 pseudo-componentes de Jacob y col.

Este modelo es el que se empleó en este trabajo, pues ofrece una ventaja sobre los modelos descritos en el capítulo anterior, tener conocimiento del comportamiento de una distribución de productos de interés en la industria y además predecir las composiciones de estos productos a diferentes cargas, es posible estimar el grado de conversión del gasóleo, se puede calcular la velocidad de producción de algunos productos específicos, tales como el Aceite Cíclico pesado, Aceite Cíclico Ligero y la Gasolina. La desventaja es que requiere de información más intrínseca de la alimentación tal como la composición estructural y la formación de coque no se puede determinar de forma independiente.

El esquema cinético muestra que las moléculas de parafinas en el ACP formaran moléculas de parafinas en el ACL ($Ph \rightarrow PI$) y moléculas en el pseudocompuesto G ($Ph \rightarrow G$) y en el "lump" C ($Ph \rightarrow C$). Las moléculas Parafinicas en el ACL pueden solamente romperse hacia moléculas en el "lump" G ($PI \rightarrow G$) y en el "lump" C ($PI \rightarrow C$). De la misma manera con las otras pseudo-especies. En este esquema se considera que no hay interacción entre parafinas, nafténicos y aromáticos.

El paso de interacción, Ah-CAI describe la reacción entre los grupos sustituidos (Ah) hacia los compuestos aromáticos más ligeros CAI. Esta es la única reacción de interacción entre los pseudo-componentes en el modelo y está designado por K_{AhCAI} . Lo cual quiere decir que los grupos sustituidos más pesados unidos a compuestos aromáticos (CAI) si podrían formar Gasolina , pero también coque .

Por otro lado los compuestos aromáticos en el ACP (CAh) y en ACL (CAI) no forman gasolina pero son primordialmente manifiesto o contribución de coque. Una mejor explicación para entender mejor la velocidad de reacción de los aromáticos se describe a continuación.

Los anillos aromáticos sencillos (CAI) en el ACL no pueden formar gasolina, sin embargo, un anillo aromático con un grupo substituido adicionado (Ah) pudiera

reaccionar como aquel grupo sustituido que reacciona para dar moléculas en el grupo G o C. En este caso, el anillo aromático asociado pudiera pasar hacia gasolina (debido a la disminución del punto de ebullición). En este esquema cinético este efecto se incluye dentro de la constante de velocidad del grupo sustituyente (Ah). La constante de velocidad de C_{AI-G} es cero, este hecho, además reconoce que los anillos aromáticos por si solos no pueden formar gasolina, pero pueden formar gasolina si tienen asociado un grupo sustituido.

Los componentes se presentan en la tabla 3.1.1, de esta forma se puede apreciar los intervalos de punto de ebullición que considera el modelo y los compuestos presentes en cada intervalo.

Tabla 3.1.1 Nombre e intervalos de punto de ebullición de los pseudocompuestos considerados en el modelo cinético

Pseudo compuesto	Nombre	Intervalo de Punto de ebullición	Número de carbonos	Compuestos presentes
G	Gasolina	38°C a 221°C	C_5 a C_{12}	n-parafinas, iso-parafinas, monocicloparafinas y dicitlo-parafinas que son Naftenos
C	coque	Hasta 38°C	C_1 a C_4	Gases como metano, etano, etc. También considera a productos H_2 , H_2S , y coque.
ACL	NI+PI,+AI+CAI	221.11 a 343 °C,	C_{12} - C_{18} ,	Dicicloparafinas y tricocloparafinas, aromáticos mono y dinucleares y en menor proporción iso y n-parafinas
ACP	Nh+Ph+Ah+CAh	343°C	C_{18} - C_{26} .	Dicicloparafinas, tricicloparafinas, aromáticos dinucleares y trinucleares.

Para entender la división de las fracciones en el modelo cinético, se muestra la Figura 3.1.2, donde en la parte superior se encuentran los intervalos de punto de ebullición y en la parte inferior el número de carbonos de los hidrocarburos presentes, por ejemplo hasta 38°C se encuentra hidrocarburos de 1 a 4 carbonos, en el intervalo de 38°C hasta 204°C encontramos hidrocarburos de 5 a 12 carbonos, denominado Naftenos/Gasolina, formado del 50 % vol en promedio de monocicloparafinas, 30 % Vol. de iso y n- parafinas y 20% de monoaromaticos.

En el intervalo de 204°C a 305°C se denomina el Aceite Cíclico ligero y se compone en su mayoría de 50% vol. de diciticloparafinas y 70 % vol de tricicicloparafinas, 25% vol de iso y n-parafinas y aromáticos con numero de átomos de carbono de 12 a 18 y 10% vol de aromáticos mononucleares y dinucleares. De la misma manera queda claro que el Aceite cíclico Pesado se encuentra en el intervalo de 305°C a 427°C compuesto de hidrocarburos de C₁₈ a C₂₈, los cuales son diciticloparafinas y tricicicloparafinas y en mayor proporción de aromáticos dinucleares y trinucleares y muy poco de iso parafinas y n-parafinas.

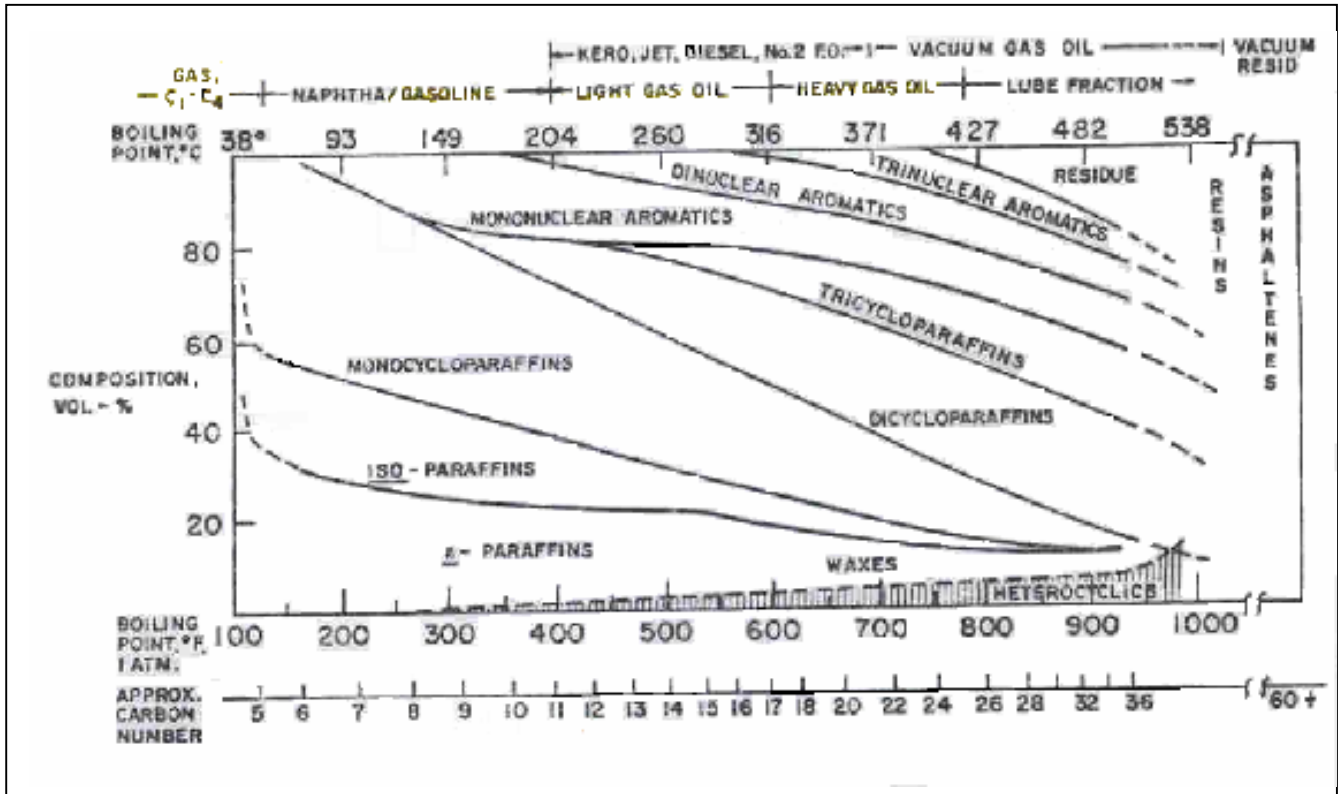


Figura. 3.1.2 Fracciones relativas e intervalos de punto de ebullición de la mayoría de clases de hidrocarburos.

III.2 Composición de la carga

Es necesario obtener una caracterización real de una carga para desarrollar correlaciones que nos lleve a un diseño más exacto de una FCC y esta calidad de predicción nos lleve a una conversión más exacta del producto. Es esencial determinar un análisis elemental para tener una mayor exactitud de las predicciones en la conversión, para ello se requiere una adecuada caracterización que utilice los componentes claves (P,N,A). En este trabajo se utiliza este modelo por contener los productos de mayor interés a escala industrial (ACP, ACL y gasolina), se propone

una posible caracterización a partir de una composición de carga basada en los componentes claves: 65%P,22%N,13%A.

La composición inicial es corregida en base a la composición del trabajo de Jacob y col (1976), la cual esta representada en la figura y los números en paréntesis corresponden a la composición.

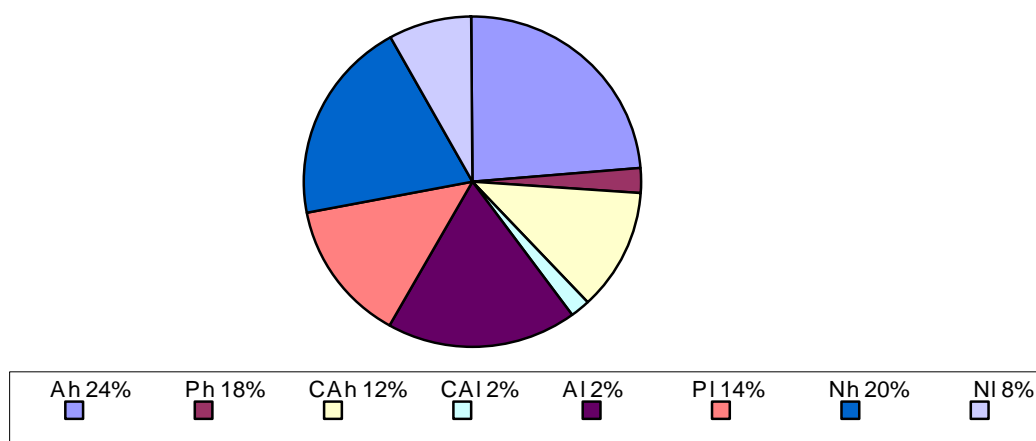


Figura. 3.2.1 Composición base

Se sumaron las fracciones de la misma especie (ej. Parafinas- Ph+PI), esta composición (32%) representaría el 100 (para esta especie), así que dividiendo $14/32$ y $18/32$, representa la fracción de Parafinas en Aceite Cíclico ligero y en pesado de 44 y 56 % respectivamente. Estos factores son multiplicados por la fracción del 65 % (fracción de parafinas de la carga en estudio) lo cual origina 28.6 y 36.4 de PI y Ph respectivamente. Lo mismo se hizo para los grupos restantes.

La composición inicial queda distribuida de la siguiente manera.

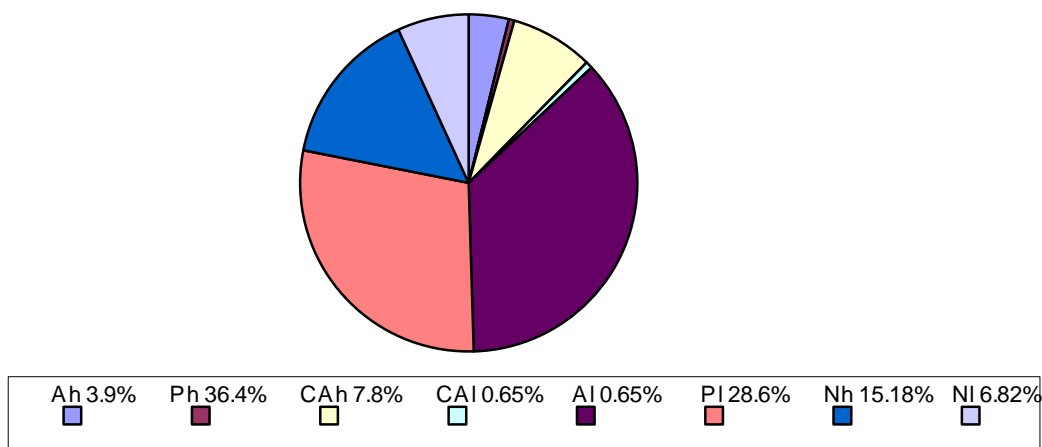


Figura 3.2.2 Composición propuesta

III.3 Velocidades de Reacción

En este modelo las constantes de velocidad de reacción no varían con respecto de la composición de la carga.

Analizando para una misma temperatura (525°C), la constante de velocidad de craqueo de las fracciones de P hacia Gasolina en el ACL son aproximadamente 1.5 veces menor que las respectivas fracciones hacia Gasolina en el ACP, así por ejemplo $K_{PhG}/K_{PIG}=1.42$ (Ver las constantes de velocidad en el Apéndice B) lo cual indica que las especies más pesadas se craquean más rápido hacia gasolina que en el intervalo menor de ebullición. No obstante los alquil aromáticos en el ACP (Ah) tienen mucho mayor velocidad de reacción que la respectiva fracción en el ACL (AL) hacia gasolina, su relación de $K_{AhG}/K_{AIG}=.12.63$, lo cual es congruente si la cadena lateral es larga y su reactividad aumenta con el aumento del peso molecular.

Los componentes Aromáticos en el ACP (CAh) tiene la velocidad mayor que todos hacia coque, ya que la formación de coque a partir de éstos es mucho más rápido que de los otros grupos. Los anillos aromáticos en el ACL (Al) tienen una tendencia mayor a la desintegración y a la formación de coque comparada con la de los grupos aromáticos más pesados, ya que son consideradas como no refractarios.

Las constantes de velocidad de reacción para la formación de gasolina hacia la correspondiente formación del lump C, es la selectividad de la gasolina. Así por ejemplo la selectividad de las parafinas es aproximadamente $k_{PhG}/k_{PhC}=6.85$ y nafténicos es $K_{NhG}/K_{NhC}= 0.856$, lo cual indica que la selectividad de la gasolina por parafinas es mucho mayor. La selectividad de parafinas en el intervalo de ebullición bajo es $K_{PIG}/K_{PIC}=12.38$ y de naftenos es $K_{NIG}/K_{NIC}=1.49$.

También podemos analizar la reactividad de los componentes nafténicos relativos a las parafinas., es decir $K_{NIG}/K_{PIG}=0.67$, $K_{NhG}/K_{PhG}=0.45$, lo cual quiere decir que son aproximadamente igual de reactivas tanto en el intervalo alto y bajo de punto de ebullición con respecto a las parafinas en los mismos intervalos de punto de ebullición.

La velocidad de desintegración de la gasolina con respecto del compuesto que tiene la velocidad de formación mayor hacia gasolina. es $K_{AhG}/K_{GC}=6.71$. Lo cual quiere decir que la velocidad de formación de coque a partir de gasolina es la sexta parte de la velocidad de formación de la gasolina a partir de los grupos con mayor velocidad de formación de gasolina (alquil aromáticos).

III.4 Pseudoespecies

III.4.1 Parafinas

La serie parafínica de los hidrocarburos se caracteriza por la regla de que los átomos de carbono se hallan unidos mediante enlaces sencillos y los otros están saturados con átomos de hidrógeno. La fórmula general para las parafinas es $C_n H_{2n+2}$. La parafina más simple es el metano, CH_4 , seguido por las series homologas de etano, propano, butano normal e iso-pentano normal, figura 4.1.

Desintegración de parafinas. La desintegración catalítica se caracteriza por la presencia de C_3 y C_4 en el gas LP. La velocidad de reacción y los rendimientos se determinan por las estructuras y tamaños de parafinas; la formación de aromáticos, así como de las estructuras ramificadas debidas a las reacciones secundarias que involucran las olefinas. Con respecto a la velocidad de reacción, el efecto del catalizador es más pronunciado conforme el número de átomos aumenta en la molécula, pero el efecto no es apreciable hasta que el número de carbonos sea menos de seis.

La velocidad de craqueo también se ve influenciada por la estructura de la molécula, es decir, los átomos de un carbón terciario se craquean más fácilmente que un cuaternario.

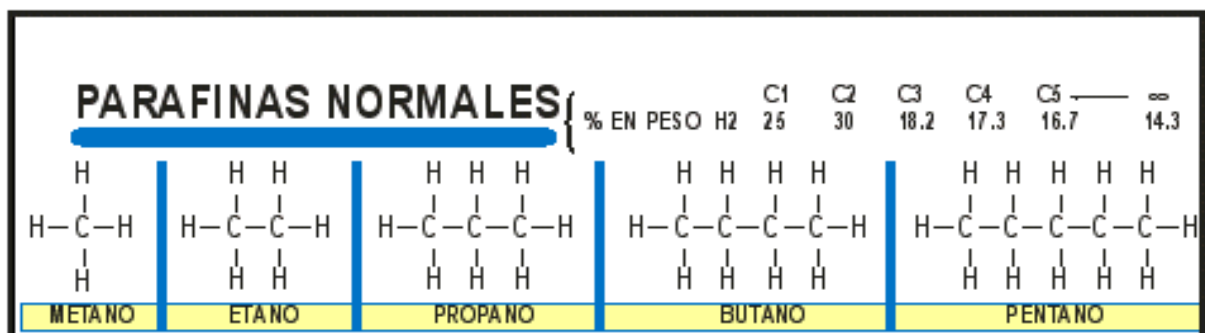
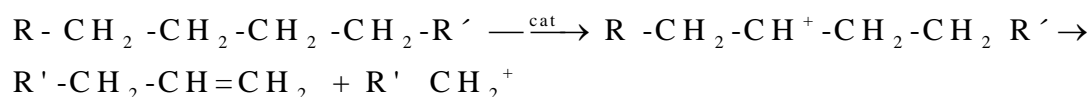


Figura 4.1 Parafinas normales.

Mecanismo de desintegración de las parafinas.

El primer evento de craqueo de parafinas es la formación del Carbocación. Una vez que el ión se forma, el rompimiento del enlace carbon-carbono procede con la adsorción de un carbocación más pequeño y una olefina en fase gas. El rompimiento sigue a la regla de los iones carbenio β , el cual dice que el rompimiento de los enlaces carbono-carbono que se rompen son los de la posición β con respecto al átomo que los contiene de carga positiva. La olefina formada es una α -olefina:



El nuevo ión Carbenio es altamente inestable y puede tanto desorberse como aceptar un H^- a partir de un sitio activo o isomerizarse con otro ión carbenio para estabilizar la carga.

II.4.2 Olefinas

Las olefinas no existen de forma natural en el crudo de petróleo pero se forman durante el proceso. Son muy similares en la estructura a las parafinas pero como mínimo dos de los átomos de carbono están unidos por dobles enlaces. La fórmula

generales C_nH_{2n} . Generalmente las olefinas son indeseables en los productos de acabado debido a que los dobles enlaces son reactivos y los compuestos se oxidan y polimerizan más fácilmente.

Durante el proceso se forman también algunas diolefinas (conteniendo dos dobles enlaces), pero reaccionan muy rápidamente con las olefinas para formar polímeros de peso molecular muy alto, consistentes en muchas moléculas sencillas no saturadas unidas conjuntamente

Desintegración de olefinas. Las velocidades de reacción de los hidrocarburos olefínicos son mayores que las parafinas. Las reacciones principales son:

- Rompimiento de cadenas carbono-carbono
- Isomerización
- Polimerización
- Saturación, aromatización y formación de carbón

Las reacciones de isomerización de olefinas seguidas de la saturación y aromatización, son las responsables de los altos números de octano en las gasolinas.

II.4.3 Naftenos

Se denominan naftenos a los hidrocarburos cicloparafínicos en los que todos los enlaces disponibles de los átomos de carbono están saturados con hidrógeno. Hay muchos tipos de naftenos presentes en el crudo de petróleo pero, excepto para los compuestos de peso molecular más bajo, no se tratan generalmente como compuestos individuales. Se clasifican de acuerdo con su intervalo de ebullición y sus propiedades se determinan con la ayuda de los factores de correlación tales como el factor K_w o el I_C .

Desintegración de hidrocarburos nafténicos. La reacción más importante de este tipo de compuestos (también conocidos como cicloalcanos), es su deshidrogenación a compuestos aromáticos. También puede haber un rompimiento de las cadenas carbono-carbono del anillo y en las cadenas secundarias o ramificaciones. A temperaturas menores de los 1000°F (537.7°C) las reacciones de deshidrogenación son mayores, al igual que para compuestos carbonos de C₉ y en general para naftenos con moléculas mayores, dando como resultado gasolinas de octanajes altos.

III.4.4 Aromáticos

La serie aromática de hidrocarburos es química y físicamente muy diferente de las parafinas y los naftenos. Los hidrocarburos aromáticos contienen un anillo bencénico el cual no está saturado pero es muy estable comportándose frecuentemente como un compuesto saturado.

Los hidrocarburos cíclicos, naftenos y aromáticos a la vez, pueden adicionar cadenas laterales parafinicas en lugar de alguno de los hidrógenos unidos a los carbonos del anillo y formar una estructura mixta. Estos tipos mixtos tienen muchas de las características químicas y físicas de ambos de sus compuestos originales, pero se clasifican generalmente de acuerdo con el compuesto cíclico original.

Desintegración de aromáticos. Los aromáticos con grupos alquil de menos de tres átomos no son muy reactivos. La reacción predominante para los aromáticos con largas cadenas de grupos alquil, es la separación de estos grupos, sin el rompimiento del anillo (tendencia a la formación de benceno).

III.4.5 Coque

En todas las reacciones de hidrocarburos en catalizadores ácidos existe una producción neta de material carbonáceo llamado comúnmente coque. Coque es un material indefinido, el cual no es desorbido del catalizador hasta que se trata el catalizador con un fluido como nitrógeno o vapor después de un tiempo muy largo, a una temperatura dada. Algunos residuos generalmente tienen una relación de Hidrógeno-Carbono entre 0.3 y 1.0 y de estudios de espectroscopia han reportado que las características de enlaces es similar que las de los enlaces de aromáticos. Algunos estudios del coque han dirigido la naturaleza de formación del coque a la difusión y propiedades de actividad del catalizador.

En literatura aparece que la condensación, alquilación, ciclización y aromatización de materiales presentes en el catalizador durante el craqueo catalítico lleva eventualmente a la formación de coque por transferencia de hidrógeno de olefinas a la fase gas. Estudios de Mecanismos de formación de coque han utilizado hidrocarburos puros, los cuales han mostrado tendencia de éstos a formar coque. Greensfelder y Voge ⁽²⁾ reportaron que los aromáticos polinucleares, olefinas y poliolefinas, producen más coque que los naftenos y parafinas. Alimentando varios tipos de hidrocarburos, como parafinas, naftenos, olefinas y aromáticos, encontraron que en todos los casos la estructura del coque resultante era la misma. Ellos concluyen que las olefinas forman coque vía un intermediario que es de naturaleza aromático.

Los poli aromáticos son importantes productores de coque.. Por ejemplo White ⁽³⁾ ha relacionado la tendencia de la formación de coque a la carga a y su contenido de poli aromáticos. Al mismo tiempo , en el craqueo de octano reportó que la formación de coque es el resultado de la transferencia de Hidrógeno a partir de una olefina y la polimerización de los iones carbenio en la superficie, aunque esto puede suceder , aún no es claro.

Jonh y col. ⁽⁴⁾ reportan que la desintegración de una parafina completamente libre de poli aromáticos, el coque fue un producto secundario formado a partir de olefinas producidas en la reacciones primarias. Este autor observó que no existe material con un peso molecular más alto que de los materiales contenidos en la alimentación y encontrados como producto de la reacción. Esto sugiere que el coque no es un producto final de una secuencia de pasos de polimerización.

A temperaturas por debajo de 300°C la desactivación es causada principalmente por la adsorción de componentes como las ciclo olefinas en los poros del catalizador. Arriba de 300°C se forman aromáticos y se difunden hacia el exterior de la superficie del catalizador. En lo referente a la formación del coque en el catalizador debemos de considerar no solo la naturaleza de las reacciones que ocurren sino, la influencia de la difusión de las distintas especies en la mezcla reaccionante.

Otros estudios han encontrado que la mayoría del coque formado no se encuentra dentro de los poros del catalizador sino que esta presente en la superficie. De hecho, algunos autores reportan que el coque está en los intersticios entre las partículas. Se conoce que el coque tiene estructura del grafito, por lo cual no puede situarse dentro de las cavidades del catalizador.

De todo lo anterior puede concluirse que la formación de coque es un proceso no del todo conocido, no sólo por el resultado de la variedad de las reacciones sino por el nombre "coque" que acompaña una variedad de especies no desorbidas las cuales aparecen en el catalizador durante el craqueo. La conclusión general puede quedar en que la formación del coque involucra transferencia de hidrógeno de las especies en la superficie del catalizador hacia olefinas en fase gas. Parece ser que las olefinas son también las especies dominantes, las cuales se adsorben en la superficie o se polimerizan y son la fuente de hidrógeno utilizado en la saturación de otras olefinas y la fuente de carbono que sigue como coque.

Claramente los aromáticos polinucleares y otras especies pesadas no desorbidas también contribuyen como coque. La mayoría del coque no aparece en los sitios activos pero se sitúa en el exterior y en los intersticios. La naturaleza del coque observada por varios investigadores depende mucho del tratamiento antes del análisis, esto es, condiciones de regeneración del catalizador, temperatura, naturaleza del gas de regeneración y de la duración de la desorción.

Finalmente las propiedades del catalizador, como tamaño de poro y geometría del poro, todas estas propiedades tienen influencia en la naturaleza y cantidad de coque formado. Los aluminosilicatos cristalinos como ZSM-5 forman muy poca cantidad de coque, por que la estructura del poro es tal que las moléculas grandes no pueden formarse en el interior del cristal.

III.4.6 Gasolina

La gasolina como combustible se encuentra compuesta de varios hidrocarburos, los cuales son quemados para formar agua y CO_2 , Si la combustión no es completa se forma CO.

- Hidrocarburos saturados como alcanos
- Hidrocarburos Insaturados como olefinas
- Naftenos o hidrocarburos cíclicos
- Aromáticos

La gasolina contiene más de 500 tipos de hidrocarburos que tienen entre 5 a 12 Carbonos en su estructura. La gasolina tiene punto de ebullición en el intervalo de 30 a 180 °C a presión atmosférica

Los hidrocarburos saturados tienen las siguientes características principales

- Son térmica y químicamente estables, son el componente principal de la gasolina.
- Tienden a quemarse en aire con flama

- El número de octano depende de los enlaces y el número de átomos. Generalmente el número de octano es bajo para los n-alcanos y alto para los iso-alcanos (iso- octano es designado por numero octano de 100).

Los hidrocarburos cíclicos tienen las mismas características que los anteriores, la única diferencia es que no son tan estables química y térmicamente.

Los hidrocarburos insaturados tienen la siguientes características principales:

- Son químicamente inestables
- Tienden a ser reactivos y tóxicos, pero tienen alto número de octano.

Los grupos aromáticos se caracterizan por:

- Tienden a ser más tóxicos que otros hidrocarburos, pero tienen los niveles más altos de octano.
- Algunos países están incrementando el contenido aromático (arriba del 50 %) para remplazar los grupos alquil adicionando aditivos.

Las principales características de la gasolina son:

Presión de Vapor y Clases de destilación. La temperatura a la cual varias fracciones de gasolina son evaporadas varía. Por ejemplo, el límite de destilación está de 50 a 70°C, a la cual el 10 % es evaporada, el 50% se evapora entre 110-121°, el 90% se evapora entre 185-190°C, el punto de ebullición final es de 225°C.

Combustión. Como la gasolina contiene una amplia variedad de hidrocarburos, lo único que puede diferenciar a las gasolinas es el número de octano. Sólo existe diferencias pequeñas de temperaturas de combustión (la mayoría es a 200°C), la temperatura de combustión depende de factores como el diseño de la máquina.

Estabilidad. La gasolina de motor puede almacenarse por seis meses sin formar precipitados. Los precipitados son debidos a las reacciones de oxidación y

polimerización de hidrocarburos insaturados. Antioxidantes y desactivadores de metálicos se adicionan para prevenir estos sólidos.

Corrosividad. El Azufre da la propiedad de corrosión. La combustión del contenido de Azufre en el combustible da como resultado gases corrosivos que atacan al motor . Los catalizadores que emplean los automóviles se ven menos afectados cuando el contenido de azufre en el combustible se reduce.

V. RESULTADOS Y DISCUSION

La simulación de una unidad FCC considera la operación de una planta típica de una refinería, donde las condiciones de operación del reactor y del regenerador, y algunos otros parámetros fueron tomados de datos reales de una refinería. La simulación de la planta se divide en dos etapas.

1.- Simulación del estado estacionario base que considera la predicción de la operación de una planta industrial.

2.- Análisis del efecto de las condiciones de operación como la temperatura de la alimentación de gasóleo y la relación de Cat/Oil ,

Los resultados que se obtuvieron de las simulaciones se presentan en forma de gráficas, las cuales muestran el comportamiento de las variables de salida en dirección axial (adimensional), las cuales son: **A)** Para el riser composiciones en peso de los 10 pseudo-componentes, temperatura a la salida del riser, comportamiento de la función de desactivación y coque en el catalizador agotado. **B)** Para el regenerador, fracciones mol de los gases de chimenea, coque en el catalizador regenerado y temperaturas tanto de la fase densa como de la diluida. Las primeras gráficas son los resultados de ambos reactores una vez que trabajan dinámicamente y alcanzan el estado estacionario. Este estado estacionario se compara con los valores industriales.

V.1. SIMULACIÓN DEL CASO BASE. PREDICCIÓN DE UNA FCC INDUSTRIAL

Esta primera etapa tienen por objeto predecir adecuadamente la operación de un sistema. Los perfiles aquí obtenidos se basan únicamente en la simulación, ya que no se tienen mediciones industriales a lo largo del reactor, en condiciones de operación. Se utilizan las mismas condiciones de operación de la planta, las cuales son las siguientes:

Condiciones de Operación

Condición de operación

Carga de alimentación (Kg/s)	36.8
Temperatura (°C)	
Carga precalentada	190
Salida del reactor	522
Entrada de aire al regenerador	167
Salida del regenerador	690
Presión (bar)	
Reactor	1.61
Regenerador	1.81
Relación	
C/O (Kgcatal/Kg gasóleo)	9.64
Circulación de catalizador (Kg/s)	355

A) REACTOR

En la Figura. 5.1 se muestran los perfiles de composición de los grupos de parafinas y naftenos (cicloparafinas) en el intervalo de ebullición de 221-343°C como función de la posición axial (adimensional). En este intervalo estamos hablando de hidrocarburos C₁₂ a C₁₇.

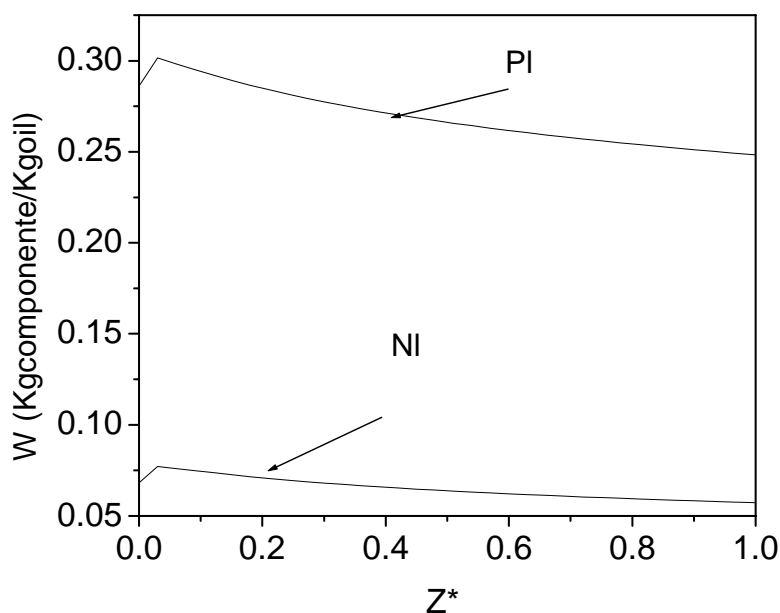


Figura.5.1 Composición de los Grupos Nafténos y parafínicos en el ACL

Las reacciones de desintegración, según el modelo, se llevan a cabo una vez que se ha alcanzado la evaporación e inmediatamente se forman productos como los grupos nafténicos y parafínicos de menor peso molecular, los cuales, alcanzan su máximo rápidamente. Esto es consistente con la distribución de pesos moleculares (ver apéndice A) de los pseudo-compuestos propuestos, ya que la carga al fraccionarse produce moléculas muy pequeñas (gases a NTP) y moléculas grandes (que podrían seguir siendo parte de la carga) o bien dos moléculas medianamente grandes (que formarían ACP y ACL). Después su concentración disminuye debido a que dan origen a otros productos como gasolina y coque. Su tasa de disminución no es tan pronunciada y pudiéramos pensar que dichos compuestos en este intervalo de ebullición contribuyen más a la formación de coque que a gasolina.

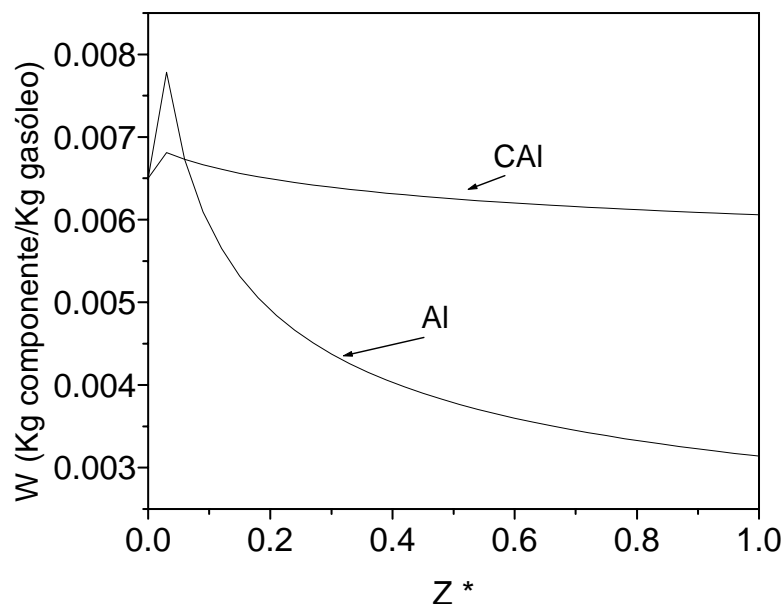


Figura.5.2 Compuestos Alquil aromáticos y Aromáticos en ACL

En la figura. 5.2 se observa la evolución de la concentración de los componentes aromáticos (CAI) y los grupos alquil aromáticos (Al) en el mismo intervalo de ebullición. Ambos pseudo-compuestos se encuentran en bajas concentraciones, sin embargo, se observa que los compuestos (Al) tienen una tasa de disminución más pronunciada con respecto a los grupos CAI. De acuerdo al modelo, el lump Al (parafinas y naftenos) provienen de grupos desintegrados a partir de Ah (compuestos de mayor peso molecular) que se adicionaron con anillos aromáticos (CAI) y de esa forma dan origen a la gasolina. Tal como lo está prediciendo el modelo, los grupos Ah unidos con anillos aromáticos ligeros (CAI), se desintegran en moléculas más pequeñas (Al), los cuales están contribuyendo, también, a la formación de gasolina.

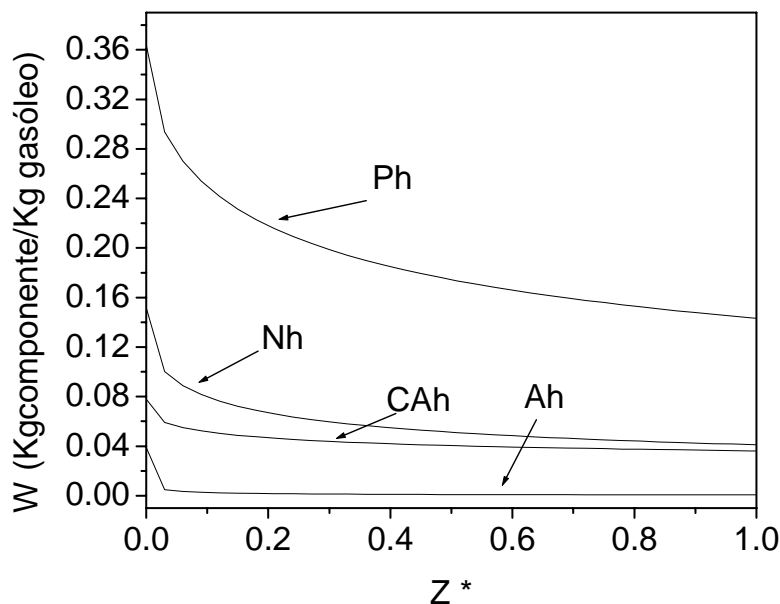


Figura 5.3 Naftenos, Aromáticos y Parafínicos en el ACP

La Figura 5.3 muestra la evolución de la concentración de los compuestos en el intervalo de ebullición mayor a 343°C que son hidrocarburos de C₁₇ a C₂₆. Los perfiles de los compuestos muestra un perfil típico de un reactivo. En esta gráfica se observa que los grupos Parafínicos y Naftenicos tienen un rápido descenso en los primeros metros del reactor. Se puede apreciar que los compuestos parafínicos Ph (en este intervalo de ebullición) reaccionan más rápido que los grupos PI en la figura 5.1 y podemos predecir que el porcentaje de contribución hacia gasolina es mayor a partir de compuestos parafínicos en el intervalo de ebullición más alto.

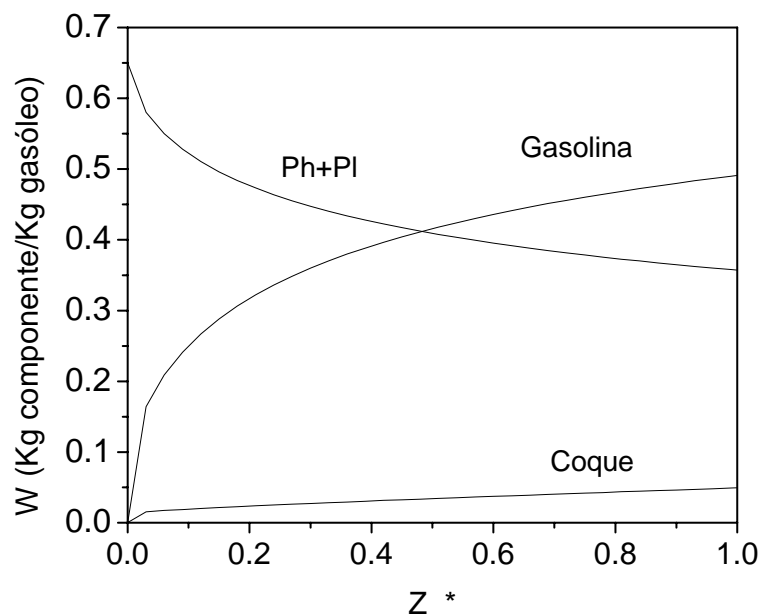


Figura.5.4. Formación de Gasolina y Coque a lo largo del reactor

En esta gráfica se reafirma la discusión anterior: la gasolina aumenta proporcionalmente a la desaparición de compuestos parafínicos. La gasolina presenta un comportamiento de producto que no experimenta reacciones posteriores; sin embargo, también es un producto intermediario que genera coque. En los resultados presentados se puede notar que la cantidad de gasolina sigue aumentando, ya que para condiciones de severidad intermedia (525°C) la actividad catalítica ha decaído suficientemente como para que la desintegración neta de gasolina sea notoria.

En cuanto a la cantidad de coque formada (con respecto de la carga), su tendencia es continuar incrementando lentamente, es decir su formación tiene la forma típica de un producto al final del esquema de reacción.

El coque en relación al gasóleo es de alrededor del 4 al 6% en plantas industriales y la composición en peso de gasolina es del 48 al 50%, lo cual son valores que se acercan a los obtenidos industrialmente. (Ver. Tabla 5.1)

Estos resultados son comparados con trabajos como De Lasa y col. (2000), Arbel y col. (1995), quienes emplean el mismo modelo cinético, sin publicar los perfiles; nuestros resultados de coque con respecto del gasóleo se encuentran dentro de los valores publicados en estos trabajos. En otros, como, Han y col. (2001) aunque utilizan un modelo de 4 pseudo componentes se observa el mismo comportamiento de la gasolina, como un producto que aparece a lo largo de todo el reactor.

Comparando estos perfiles con resultados por Froment y col. (1999), en donde se lleva a cabo la simulación de un reactor tipo riser con una longitud de 50 m utilizando el modelo cinético de "Evento Simple", el cual considera los pasos elementales de la química del carbocatión; se nota que la evolución de los perfiles de concentración a lo largo del reactor, es similar que en nuestro modelo, es decir, los grupos que en este trabajo consideran se convierten en todo el reactor, de tal forma que no se tiene un rápido crecimiento en el inicio, si no un incremento a lo largo de la posición axial para los productos y la desaparición de la alimentación hasta la salida del reactor. Sólo para la gasolina se observa una producción importante en el inicio de las reacciones y después un incremento constante hasta el término del reactor.

Finalmente, la comparación de los resultados del modelo con los observados, muestran que a pesar de conocer únicamente datos a la entrada y a la salida del reactor el modelo matemático permite una adecuada predicción del desempeño a la salida del reactor industrial.

Cuando la carga líquida se encuentra con el catalizador caliente, se forma la mezcla reaccionante vapor-sólido a una temperatura de aproximadamente 585°C, con esta temperatura es con la que se considera dan inicio las reacciones y el comportamiento posterior es el que se muestra en la Figura 5.5.

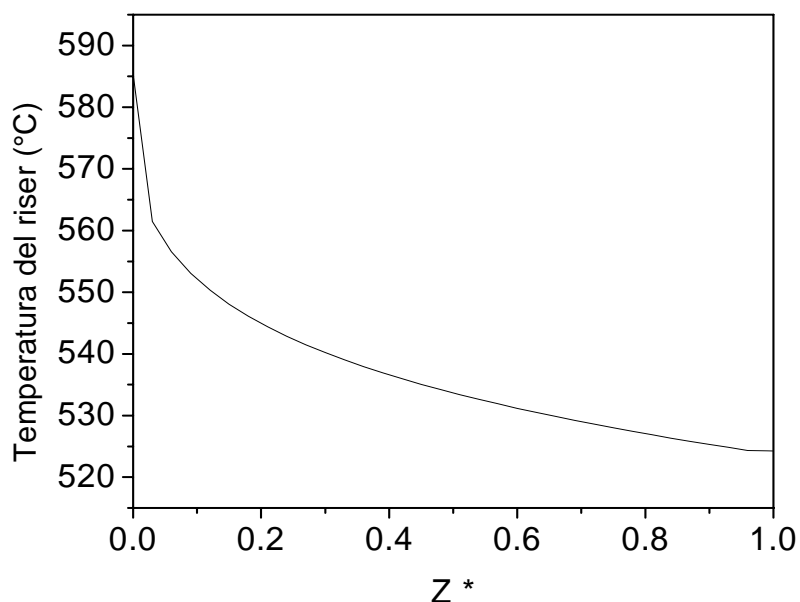


Figura.5.5 Perfil axial de temperatura en el reactor

El decaimiento pronunciado en la primera tercera parte del reactor es debido a las reacciones de desintegración que ocurren principalmente al inicio del reactor cuando la actividad catalítica es más alta. La disminución es proporcional a la desaparición de parafinas y naftenos en la carga, que son las especies más reactivas, principalmente. La temperatura disminuye alrededor de unos 44 °C en la primera tercera parte del reactor, lo cual compara adecuadamente con la caída de temperatura típica de 40°C (Froment 1995).

Posteriormente a lo largo del reactor la temperatura disminuye lentamente y la cantidad de coque sobre la superficie del catalizador son dos de los parámetros más importantes, ya que mantienen el balance energético de los dos reactores que constituyen la unidad.

La función de desactivación representa la actividad del catalizador a lo largo del reactor, tal como se muestra en la Figura. 5.6. Esta función desactivación fue utilizada por León y col. (2004), en la cual, a diferencia de otras funciones, cuenta con un parámetro llamado actividad de equilibrio, el cual describe la actividad del catalizador que no es fresco, si no que ha pasado por la etapa de regeneración, lo cual manifiesta una actividad no constante al inicio de las reacciones, tal que afecta el funcionamiento del riser.

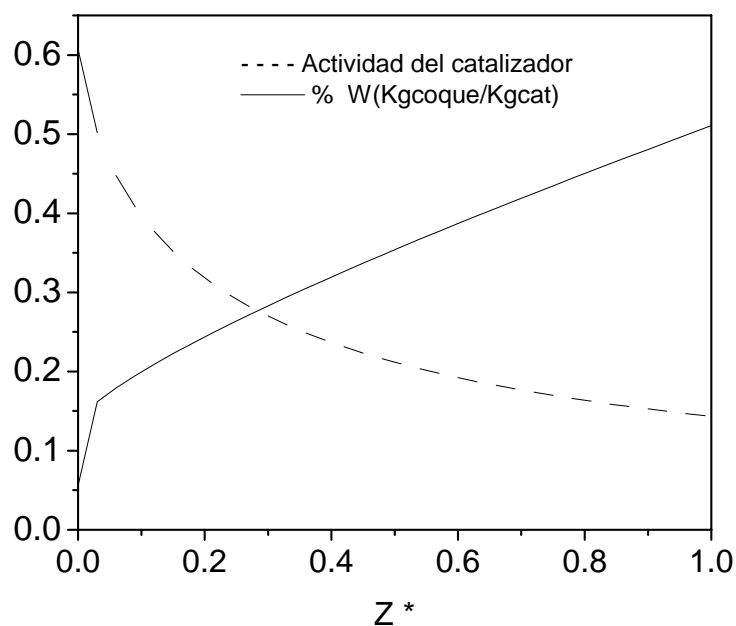


Figura 5.6. Perfiles de actividad catalítica y de formación de coque

La actividad del catalizador cambia a lo largo del reactor, tal como se muestra en la figura 5.6, debido al depósito de coque sólido sobre la superficie del catalizador. Ya que el modelo predice la cantidad de coque depositado en el catalizador, se puede estimar la actividad catalítica remanente que se tiene en función de posición axial del

reactor. Se observa que la mayor desactivación se da en la primera parte del reactor, donde la actividad decae casi en un 50 %, a consecuencia de que las reacciones se llevan a cabo más rápido en esa zona, en proporción también a la misma actividad catalítica. La actividad del catalizador a la salida del riser es de alrededor del 25%.

En la gráfica se observa que la actividad inicial no es 0.7, lo cual, de acuerdo a la ecuación 4.9 la cantidad de coque remanente después de un ciclo de regeneración, es mayor a la fracción 0.01315 (gr coque/ gr cat), esta cantidad debería contener el catalizador para considerarse la actividad inicial de 0.7.

También es importante hacer mención que esta función de desactivación mide la concentración de coque en ese punto (sobre el eje axial en el área promedio) y no depende del tiempo de residencia. Es decir, es una función que considera la desactivación debida al estado local del catalizador y no por la permanencia de éste en el reactor.

En la Tabla 5.1 se muestra la comparación de los intervalos en que opera una planta y los resultados que predice el modelo.

Tabla 5.1 Comparación del reactor con datos de planta

Productos	Planta	Modelo
Gasolina % p	48- 50	49.30
Coque con respecto de carga % p	4- 6	4.9
Temperatura de catalizador a la salida	520° - 525°C	524°C

B) REGENERACIÓN

El aire de regeneración se alimenta por la parte inferior del regenerador a 167°C y por la parte superior llega el catalizador proveniente del riser a 524°C. Dentro del regenerador se producen reacciones de combustión de coque en la superficie del catalizador y reacciones de monóxido de carbono e hidrógeno en fase gaseosa. Estas reacciones son exotérmicas, lo cual tiene gran impacto en la temperatura de operación del reactor según se muestra en Figura 5.7.

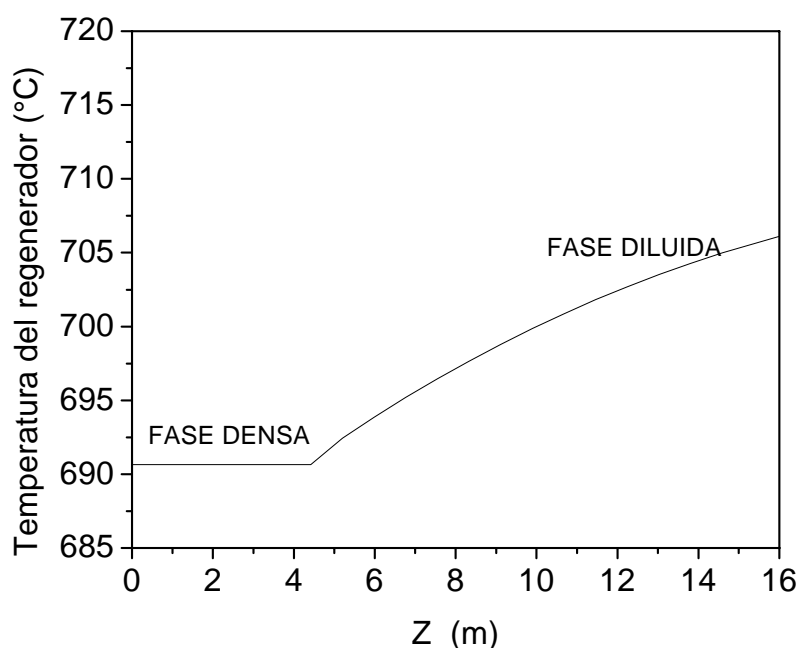


Figura.5.7. Perfil axial de temperatura del regenerador en estado estacionario

De acuerdo al modelo, la fase densa es considerada como reactor de tanque agitado, por tanto la temperatura se mantiene uniforme de la base del reactor a los 4 metros de altura. La temperatura en esta fase es menor que en la fase diluida, ya que el calor generado por la combustión es retirado por medio del catalizador.

Las reacciones que adquieren mayor importancia en esta zona, son las que se llevan a cabo en la superficie del catalizador (Ecuaciones. 4.1 y 4.2)

En la fase diluida existe principalmente gas; tal como se consideró en el modelo, la temperatura cambia a lo largo de la dirección axial, ya que las reacciones (igual que en la fase densa) son consecutivas y exotérmicas y la reacción que adquiere mayor importancia es la reacción 4.3.

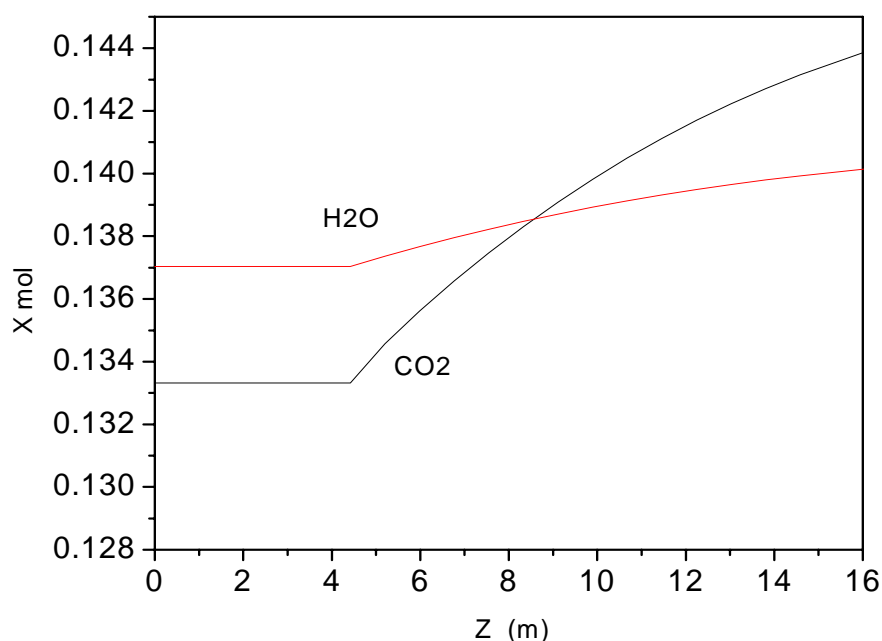


Figura.5.8. Perfil de concentración de CO₂ y H₂O

Otra de las variables que describen el comportamiento del regenerador son las composiciones de los gases, tal como se muestra en la Figura. 5.8. En esta gráfica se observa que la producción de CO₂ es menor que la del agua en la zona densa. Lo anterior se puede explicar de la siguiente forma: el reactivo (coque, compuesto de CH) reacciona con O₂ formando H₂O, CO₂, y CO en la superficie catalítica. Observando la Ecuación 4.1, se nota que el coeficiente estequiométrico del H₂O es la mitad de la relación (H/C), lo cual quiere decir que si estamos obteniendo mayor cantidad de agua que de CO₂ es debido a la mayor presencia de Hidrógenos en la molécula de coque, lo cual podríamos llegar a pensar de una carga hidrotratada.

En la región diluida las mismas reacciones se llevan a cabo; como la temperatura en esta región es gobernada por la temperatura del gas, la ecuación 4.3 se ve favorecida por temperatura y por tanto la producción de CO_2 se vuelve más importante. Un fenómeno industrial relacionado a este comportamiento es el “afterburning”, que se da cuando de la fase densa escapa cantidad de CO sin oxidar. En el caso de las simulaciones presentadas se produce el comportamiento observado en los datos industriales.

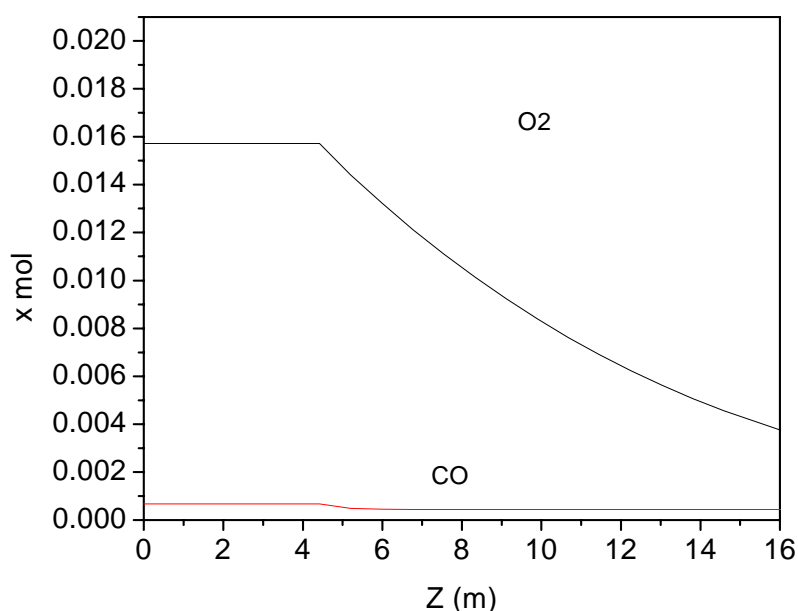


Figura.5.9. Perfil de composición de O_2 y CO

Continuando con el análisis del “afterburning”, en la Figura 5.9 se puede notar que el O_2 disminuyó casi en un 95% con respecto del que entró al inicio de las reacciones; a pesar de que el O_2 se extingue casi por completo en la fase densa, puesto que da origen a CO y CO_2 , en la fase diluida sigue disminuyendo debido a reacciones de oxidación de CO en fase gaseosa.

La concentración de CO se mantiene mínima y una de las posibles explicaciones de este comportamiento es: ya que es un compuesto intermediario, se forma a partir de la reacción (4.1) y extinguiéndose instantáneamente por consumo de la reacción 4.2 (principalmente) y 4.3. Esto sucede en la fase densa, puesto que tenemos mayor porcentaje de catalizador y mayor cantidad de O_2 . Sin embargo, en la fase diluida, el CO que viene de la fase anterior sigue reaccionando y de acuerdo con la mayor aparición de CO_2 (figura anterior) en esta zona, la ec. 4.3 toma mayor importancia, debido a esta reacción la temperatura continúa incrementando.

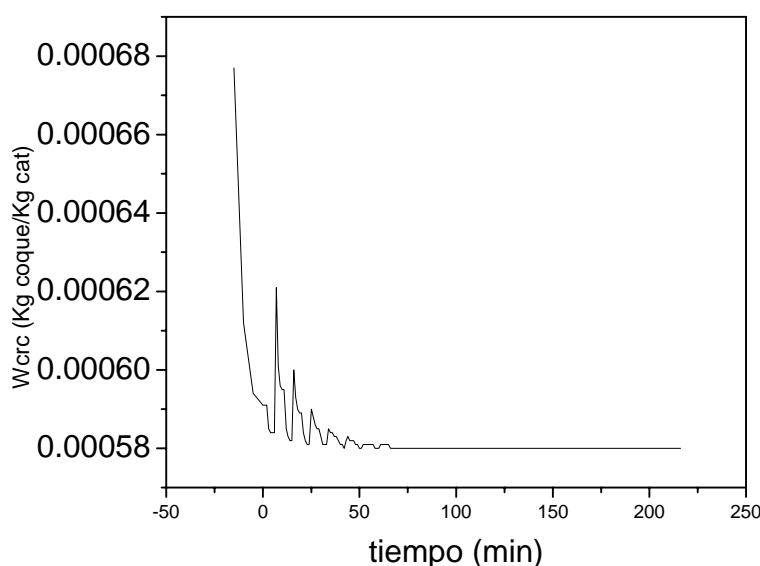


Figura. 5.10. Perfil cronológico de composición de coque en catalizador regenerado

Una de las variables más importantes es la concentración de coque, pues es el reactivo que determina la concentración de los gases y mantiene el balance energético entre los dos reactores. En esta figura se observa la forma en que la variable de la concentración de coque en el catalizador regenerado llega al estado estacionario después de un determinado tiempo.

El coque en el catalizador regenerado se mantiene en 0.058 % W a 690°C. La capacidad de regeneración esta relacionada con la temperatura de operación, puesto que si se cuenta con temperatura suficiente las reacciones de combustión se favorecen quemando más coque, en el caso contrario, si no existe suficiente calor, la tasa de combustión decae originando un catalizador menos regenerado.

Los resultados anteriores se compararan con el estado de operación de la planta en estudio y como se puede observar, se obtuvo una buena congruencia entre los datos industriales y las predicciones del modelo.(Tabla 5.2)

Tabla 5.2 Comparación del regenerador con datos de planta.

	Planta (%Mol)	Modelo (%Mol)
Gases		
O ₂	0.05	0.40
CO	0	0.03
CO ₂	15.3	13.46
H ₂ O	14.01	13.72
Temperaturas	(°C)	(°C)
Temperatura de la fase densa	680-700	690
Temperatura de la fase diluida	700-715	708

Como se puede notar, de los resultados obtenidos, se obtuvo una buena congruencia entre los datos industriales y las predicciones del modelo.

V.2. ANÁLISIS DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

V.2.1 Efecto de la variación de la relación C/O

Las siguientes gráficas son el resultado de simulaciones cuando se opera a diferentes condiciones de flujo de gasóleo, observándose la operación del reactor y regenerador y bajo qué circunstancias pudieran provocar problemas en el proceso.

Los resultados muestran el efecto de trabajar con flujos de gasóleo de 32 (Kg/s) que dan una relación de Cat/Oil de 11 y con un flujo de gasóleo de 59 (kg/s) que dan una relación de 6. Además por que representa los casos extremos típicos en que suele operar una unidad.

Se analizan las mismas variables que en el caso base.

A) REGENERACION

En la siguiente gráfica se puede observar la forma en que varía el oxígeno ante variaciones en el flujo de gasóleo.

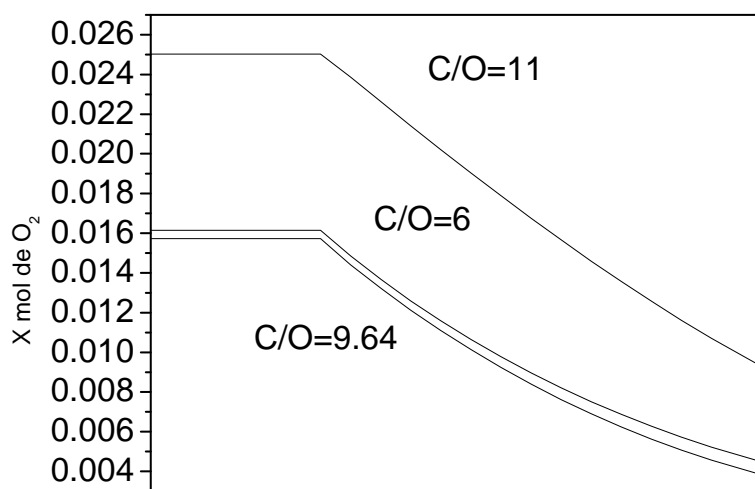
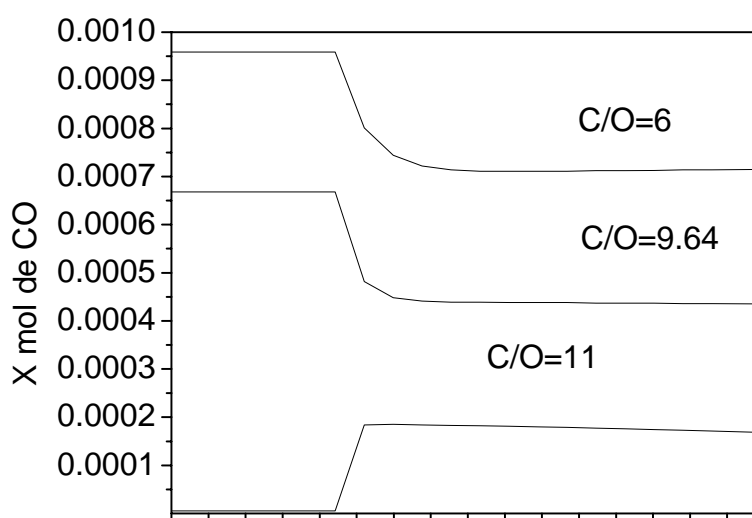


Figura 5.11. Perfil de concentración del O_2 en ambas regiones variando el flujo de gasóleo

Trabajar entre flujos de 32 (Kg/s) y 36.8 (Kg/s) (relaciones de C/O 6 y 9.64 respectivamente), a pesar de la diferencia de temperaturas entre una y otra condición de operación (662 y 690°C) la concentración del O_2 es prácticamente la misma (0.016), el O_2 se agota por causa de más coque y aunque para el caso de una temperatura baja esta es suficiente para combustionar el coque. El O_2 esta en función directa a la cantidad de reactivo.

Sin embargo, la diferencia de concentración del O_2 se nota más cuando la relación C/O es aumentada (11), aunque el catalizador este más caliente (Figura.5.15) el porcentaje de coque que se necesita quemar es menor y por tanto el requerimiento de O_2 es menor. Estas dos situaciones favorecen un catalizador mejor regenerado (Figura 5.23)



En el caso del CO el comportamiento es diferente, se observa, por un lado, que a mayor flujo de gasóleo (C/O de 6) la concentración en la zona densa es mayor con respecto a los otros casos. Como el catalizador proveniente del riser se encuentra más frío (662 °C), las reacciones de combustión no son tan favorecidas como a altas temperaturas. En este caso, de temperatura alta, la combustión se vuelve mejor y el valor de CO es todavía menor.

En la zona diluida la tendencia es seguir disminuyendo, pero en el caso de una relación de 11, se observa la aparición del CO, esto puede deberse a que el CO se está acumulando (ecuación 4.1) y la reacción 4.3 no se está llevando a cabo, pues ambas compiten por el O₂.

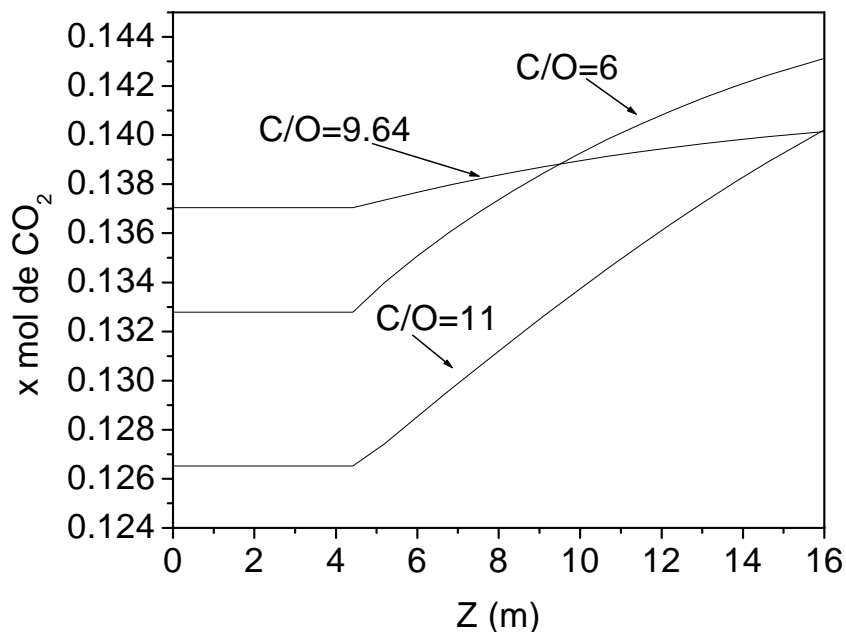


Figura 5.13. Perfil de concentración de CO₂ en ambas zonas a diferentes relaciones de C/O

El CO₂ se mantiene mínimo en la zona densa cuando la temperatura es alta (Figura. 5.15). Sin embargo, para una relación C/O de 6, la concentración de CO₂ es intermedia entre los casos de (9.6 y 11).

Observando la Figura.5.12 tenemos que la concentración de CO en la zona densa para una relación de 6, esta arriba de la concentración para una relación mayor (9.6). A la relación de C/O de 6, la concentración de CO₂ es menor que para una relación mayor (9.6). Lo anterior, se manifiesta de la siguiente forma: la producción de CO se favorece mas que su consumo a relaciones bajas de C/O, esto puede deberse a la temperatura. La producción de CO₂ se favorece mas a relaciones de C/O mayores (temperaturas mayores).

En el caso de una relación de 11, tanto la temperatura (Figura 5.15) como la cantidad de reactivo (Figura 5.23) mantienen niveles bajos de CO y de CO₂.

En la región diluida, en todos los casos la tendencia del CO₂ es aumentar. Este aumento es más pronunciado en los casos extremos (6 y 11). La producción de CO₂ se ve favorecida por que la temperatura en esta zona continua aumentando y si sigue existiendo CO y O₂, las reacciones 4.2 y 4.3 continúan.

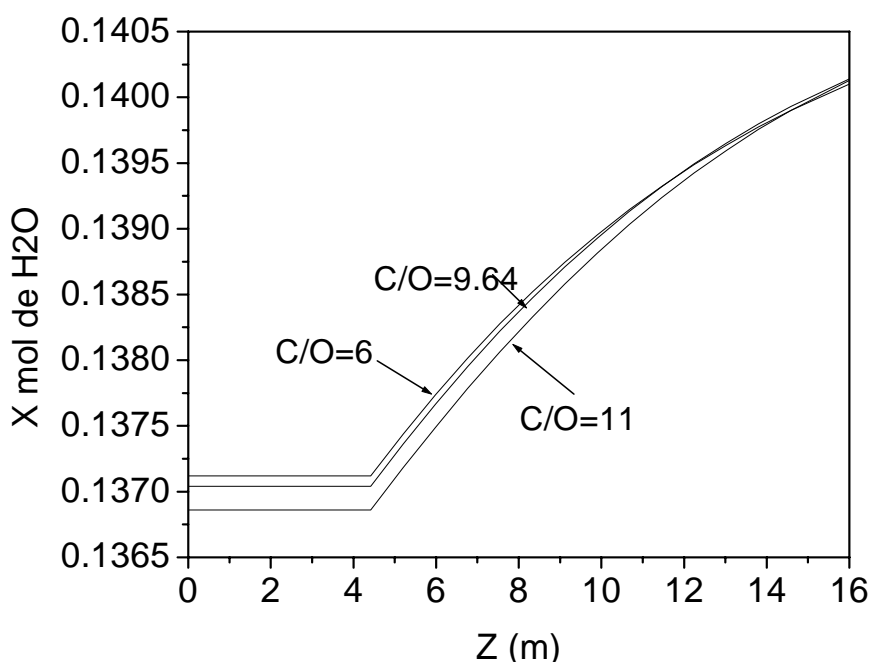


Figura.5.14. Concentración del H₂O en ambas zonas.

Los resultados muestran que los niveles de agua son independientes de la cantidad de coque a combustión (por aumento o decremento de flujo de gasóleo).

Aunque a partir de la zona densa se nota que la concentración de H₂O cambia cuando varía la relación de C/O, esta diferencia de concentración no es grande, lo

cual es congruente puesto que estamos obteniendo aproximadamente la misma composición de coque (Figura 5.23); esto explica que la formación de agua depende de la composición molecular del reactivo (coque).

También obtenemos podemos decir, que cuando la composición del coque es alta en hidrógenos la cantidad de agua será mayor o si la cantidad de carbonos es grande, la cantidad de agua será menor.

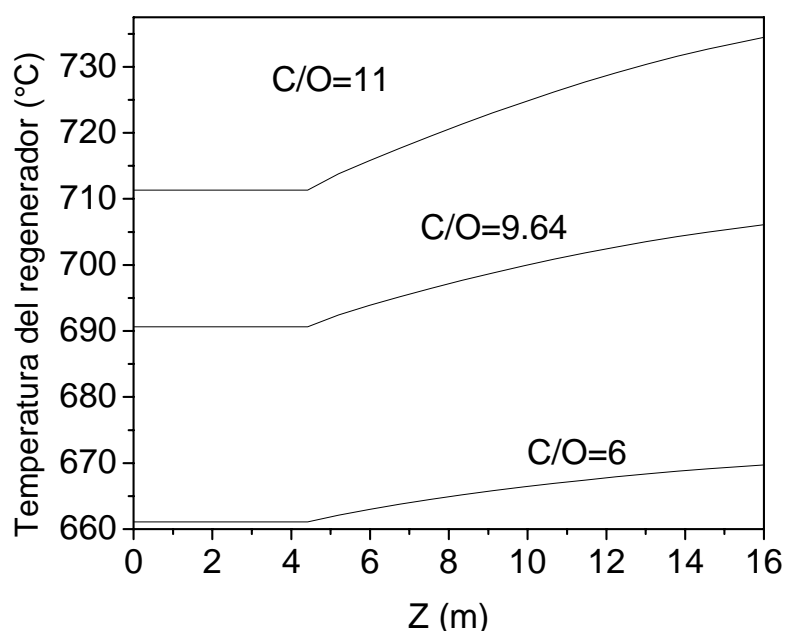


Figura. 5.15 Perfiles axiales de Temperatura en el regenerador a diferentes relaciones de C/O

La forma en que afecta el flujo de gasóleo en la temperatura del regenerador es de manera consecuente: A menores relaciones de C/O, la temperatura disminuye, ya que el catalizador proveniente del riser se encuentra más frío, tal que enfría al regenerador, esta disminución de temperatura provoca decaimiento en la tasa de combustión.

En el caso contrario cuando disminuye el flujo de gasóleo, el reactor exhibe una temperatura mayor, catalizador sale más caliente con menor proporción de coque provocando aumento de temperatura en el regenerador.

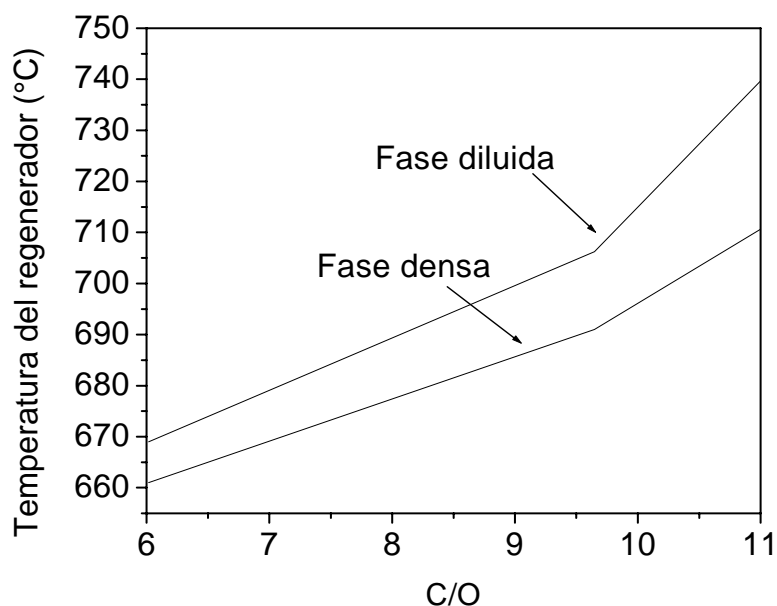


Figura.5.16. Temperatura del regenerador a diferentes relaciones de C/O

En esta gráfica se observa que a medida que la relación aumenta la diferencia de temperatura entre la zona densa y diluida también aumenta. Se observa que la diferencia se hace aún más grande cuando la relación de C/O es mayor de 11. Esto debido a que la temperatura del gas en la zona diluida favorece todas las reacciones.

Trabajar a relaciones altas se vuelve crítico y sería un límite antes de dañar a los ciclones, la temperatura a la que se pueden dañar es 860°C (Venuto y Habib 1978).

B) RISER

Las variables que se analizaron en el riser son las composiciones de los pseudo-compuestos, la temperatura y la composición de coque en el catalizador.

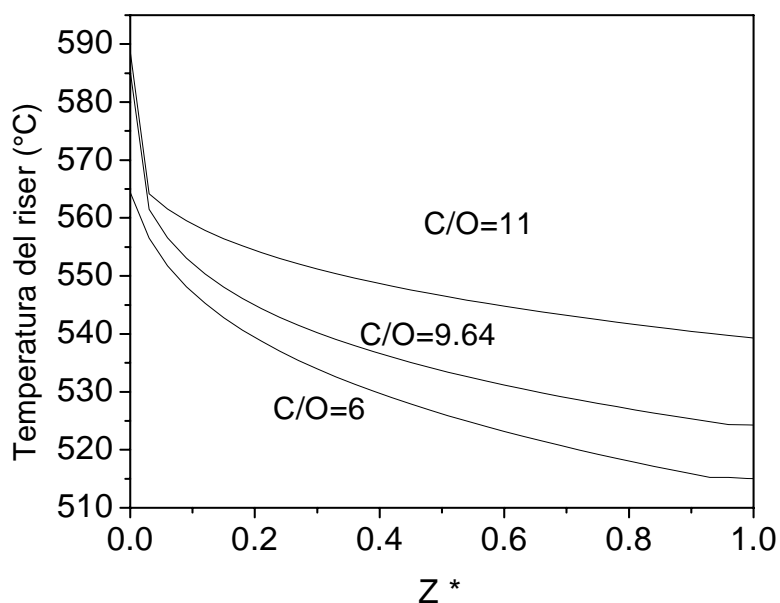


Figura 5. 17 Temperatura en el reactor a diferentes relaciones de C/O

En el riser se observa que a menor relación la temperatura inicial de la mezcla es menor, ya que si el flujo de gasóleo caliente aumenta, la relación C/O cambia, teniéndose una proporción de reactivo mayor para la misma cantidad de catalizador; en consecuencia, el reactor baja su temperatura (relación C/O 6), y esto influye tanto en la conversión del gasóleo como en el balance global de energía.

Por otro lado se observa que al disminuir el flujo de gasóleo, la temperatura de la mezcla reaccionante es mayor provocando una mejor conversión de la gasolina. (relaciones C/O 9 y 11).

El cambio abrupto de temperatura en los primeros metros del reactor para las relaciones de 11 y 9, puede pensarse que es debido a la velocidad de reacción de las parafinas (Ph y PI) hacia gasolina principalmente, de acuerdo a los perfiles, son los compuestos más reaccionantes. En el caso de una relación de 6, podemos decir que tanto la temperatura como la regeneración del catalizador son insuficientes, provocando reducción de la conversión a gasolina. (Figura 5.18).

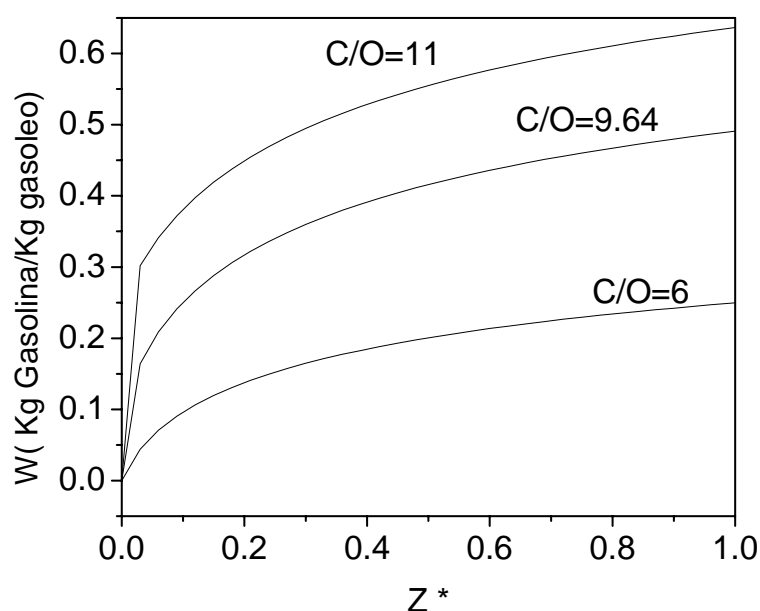


Figura.5.18. Composición de gasolina a diferentes relaciones de C/O

En el caso de la gasolina, manteniendo el mismo flujo de catalizador y operar a relaciones bajas (al aumentar el flujo de gasóleo) disminuye su composición. Es decir, al aumentar el flujo de gasóleo se necesita mayor cantidad de energía para evaporar la alimentación. Debido a esto, el reactor se enfría, originando enfriamiento del regenerador (Figura 5.15). Esta reducción de temperatura del regenerador provoca una caída en la tasa de combustión de coque y por tanto acumulación de éste. El coque en el catalizador que no está completamente regenerado (0.52 %p) y

además más frío (660°C), se recircula nuevamente al reactor, lo cual hace que la conversión de gasolina llegue a 22 % p. Tanto la temperatura como la regeneración provocan la disminución en la conversión de gasolina.

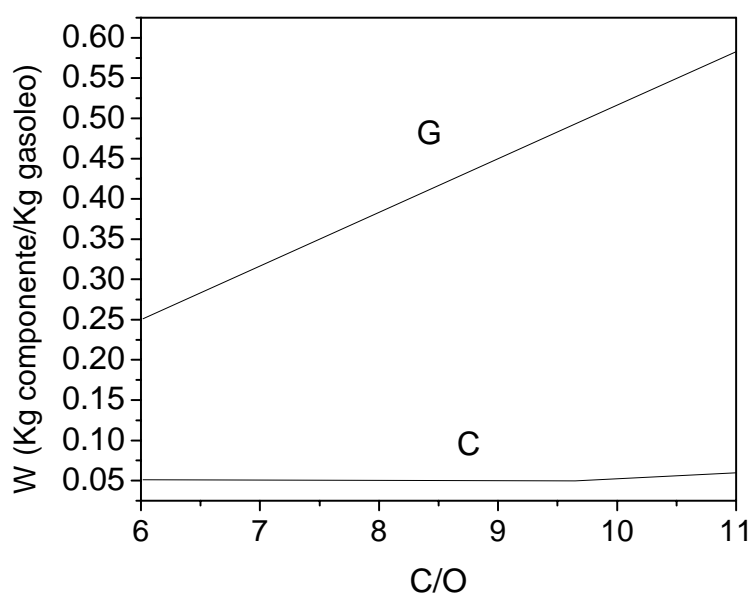


Figura.5.19. Composición de Gasolina y coque a diferentes relaciones de C/O

Cuando variamos la relación C/O observamos que la fracción en peso de la gasolina aumenta conforme aumenta dicha relación, lo cual quiere decir que a bajos flujos de gasóleo se obtiene mejor conversión de productos deseados, hasta un cierto límite de temperatura antes de ser craqueados en otros. Sin embargo, esto no se observa, puesto que el modelo cinético no contempla el lump de gasolina hacia gases más ligeros de forma independiente.

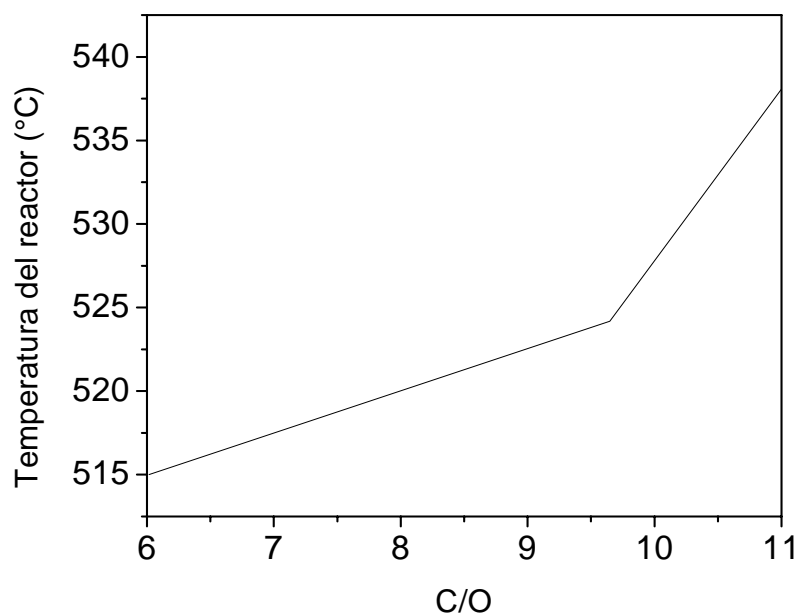


Figura.5.20. Temperatura de salida en el riser a diferentes relaciones de C/O

Observamos que a medida que aumenta la relación C/O aumenta la temperatura a la salida del reactor, ya que disminuimos el flujo de gasóleo y si continuamos suministrando el mismo flujo de catalizador caliente, esto hace que la energía aumente provocando un aumento de temperatura a la salida.

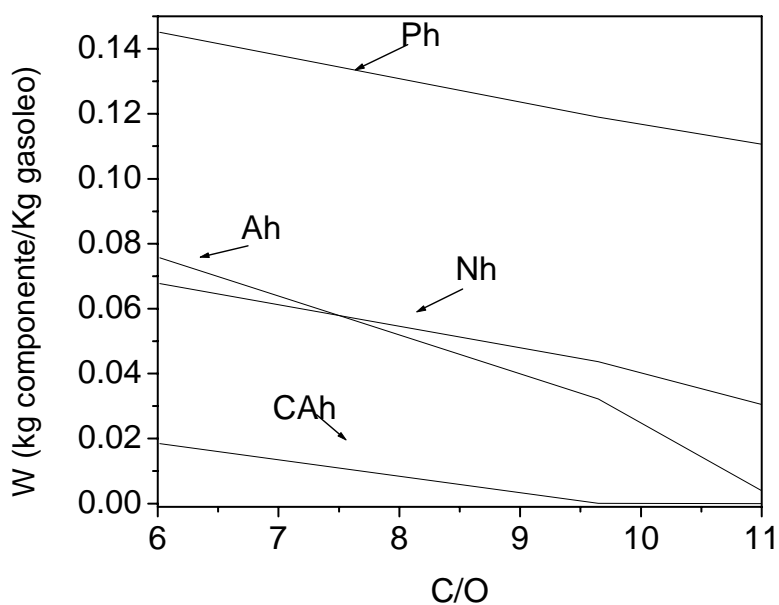


Figura. 5.21 Composición de las pseudo especies en el ACP a diferentes C/O

Se observa en general que los compuestos en el ACP (Aceite cíclico pesado) disminuyen conforme aumenta la relación catalizador/Aceite (C/O), la tendencia de todos estos grupos es seguir disminuyendo, es decir son sensibles a los cambios en la temperatura por disminución del flujo de carga.

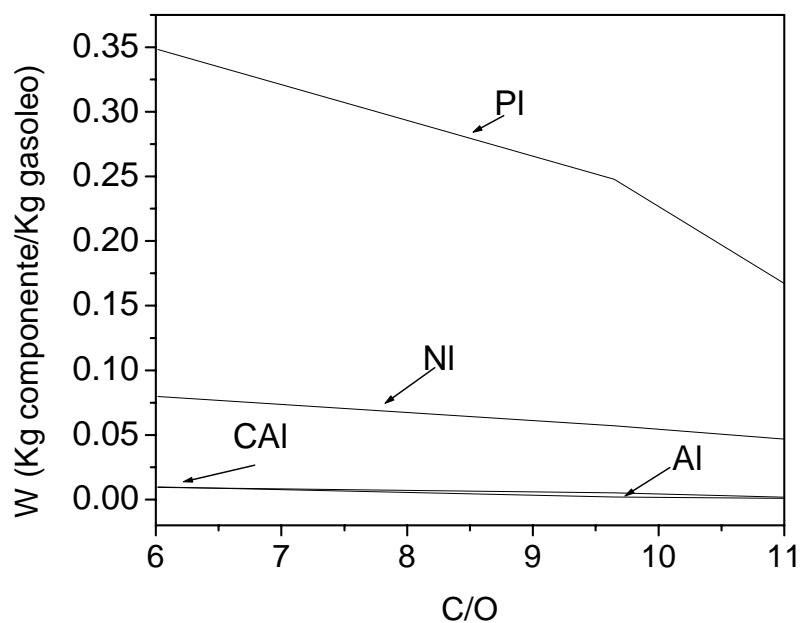


Figura. 5.22 Composición de las pseudo especies en el ACL a diferentes C/O

Cada vez que se disminuye el flujo, existe un aumento de temperatura, esto promueve la desintegración de los compuestos y al final del riser su composición es menor. Todos los productos a excepción de los grupos parafínicos disminuyen lentamente, estos últimos son más sensibles a la temperatura que los demás.

La tasa de disminución de los grupos en el ACP es mayor que los grupos en ACL, a excepción de parafinas es decir, los primeros pueden desintegrarse con mayor facilidad que los segundos.

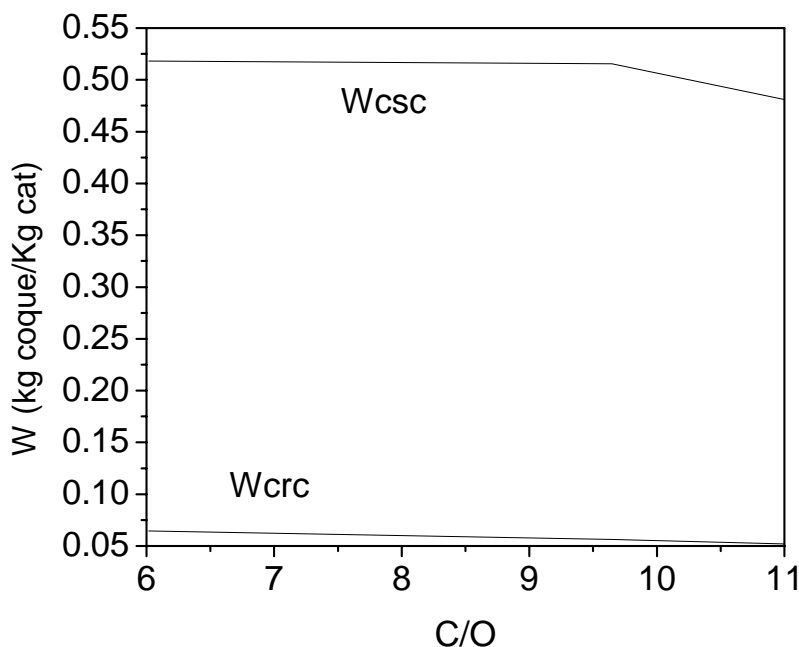


Figura. 5.23 Composición de coque en catalizador agotado (W_{csc}) y coque en catalizador regenerado (W_{crc}) a diferentes C/O

La fracción de coque en catalizador agotado se mantiene aproximadamente constante (0.52 % p) antes de una relación de 9, lo cual puede deberse a que los grupos Ni, CAI y Al (por la tasa de disminución poco acentuada de la Figura. 5.22 y la composición de gasolina de la figura.5.18) pueden promover formación de coque antes de 525°C. Después de esta temperatura los compuestos parafínicos (PI) decaen abruptamente generando reacciones hacia gasolina principalmente y las reacciones hacia coque son menores, en cierta manera los compuestos precursores de coque, CA (grafica 5.21 y 5.22) no reaccionan a temperaturas mayores a 525°C.

Por otro lado, el W_{crc} disminuye conforme la temperatura del reactor aumenta y por tanto la del regenerador también, favoreciendo la regeneración.

RESUMEN DE LA DISCUSION CUANDO VARIA LA RELACION C/O

El regenerador tiende a llegar a tres estados estacionarios en relación a la temperatura; de alta temperatura (710°C) y otro de baja temperatura (662°C), además un estado intermedio (690°C). El estado de temperatura baja se alcanza al aumentar el flujo de carga, con un flujo constante de catalizador, por tanto, la relación C/O disminuye, la temperatura del reactor disminuye, provocando que los compuestos en general no se desintegren a la misma tasa, promoviendo mayor formación de coque. El catalizador que se envía al reactor con un 0.52 % p de coque y una temperatura de 662°C provoca el enfriamiento del regenerador, y por lo tanto la tasa de combustión de coque cae originando un catalizador menos regenerado, el cual se recircula nuevamente al reactor, esto tiene como consecuencia la disminución de la conversión de gasolina (22 % p).

El estado de temperatura alta se alcanza al disminuir el flujo de carga, con un flujo constante de catalizador, por tanto, la relación C/O aumenta y la energía disponible para evaporar la carga es mayor. Existe menos producción de coque, y el regenerador recibe el catalizador más caliente 532°C, las reacciones de combustión de coque son favorecidas y por lo tanto el catalizador que regresa al reactor se encuentra con menos porcentaje de coque, lo cual motiva a tener mayores conversiones de gasolina, sin embargo, la cantidad de coque hace que las reacciones de combustión disminuyan.

Entonces, con lo anterior podemos decir que las condiciones óptimas se obtienen en el estado intermedio (estado de operación 0.52 %W de coque y 524°C), ya que la cantidad de coque y la temperatura necesarias para llevar a cabo las reacciones de combustión, y mantener el balance energético del proceso son apropiadas.

Los valores que se obtienen de coque en catalizador regenerado (W_{crc}) para el caso base son del orden de 0.05 % p y la temperatura de regeneración es 690°C, de acuerdo a la grafica 5.15, podemos observar que la capacidad de regeneración se

promueve con temperaturas más altas. Venuto y Habib (1978), Krishna y Parkin (1985). Es importante notar que estos resultados están de acuerdo con la operación industrial de la unidad, según se nota en el trabajo de Maya Yescas y col. (2004).

El porcentaje de regeneración depende de condiciones de temperatura en el reactor y composición de la carga, así por ejemplo, algunas cargas contienen más cantidad de aromáticos, bajo ciertas condiciones de operación: en este caso, operar a temperaturas menores a 525°C favorece la conversión hacia compuestos precursores de coque.

La reacción de combustión de coque directamente hacia CO₂ es tres veces más exotérmica que la reacción de CO hacia CO₂, entonces, en la región diluida del regenerador la temperatura continua incrementando y por tanto el producto (CO₂) se favorece.

Si se alimenta oxígeno en exceso, el CO ya no pasa a la región diluida, por lo que se evitan las reacciones de “post combustión”, evitando problemas de operación; tales como daño físico a catalizador y ciclones.

El CO se debe de mantener mínimo en gases de chimenea para evitar problemas de operación y además por normatividad ambiental, los niveles de emisión de CO hacia la atmósfera deben ser menores a 500 ppm Venuto y Habib (1978), De Lasa (1982). En este caso se observó que la operación se pudo representar como combustión total y no hace falta reducir el CO.

En resumen, a relaciones altas de C/O se observan conversiones de gasolina arriba del 60 % p y una producción deseable de coque (0.48% (coque/cat) a la salida del riser; a estas condiciones el regenerador se opera por debajo a la temperatura que puede provocar daño a los ciclones y/o al catalizador.

V.2.2. Efecto de variación de la temperatura de precalentamiento de la carga

A fin de modelar el efecto de la temperatura de precalentamiento de la carga, se realizaron simulaciones con temperaturas de alimentación de gasóleo en un rango de 170 a 340°C a las mismas condiciones del caso base.

A) REGENERADOR

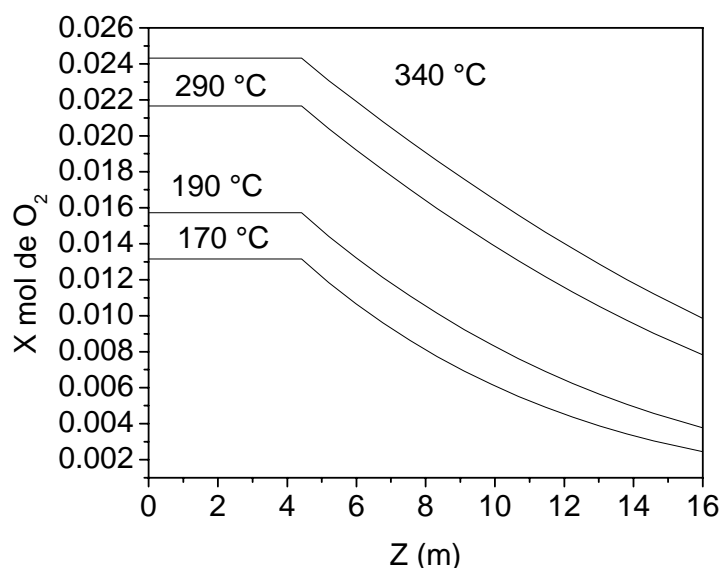


Figura 5.24. Perfil de concentración de O_2 cuando varía la temperatura de la carga

La cantidad de O_2 agotado por las reacciones de combustión disminuye o aumenta directamente a la cantidad de coque. Cuando aumenta la temperatura de precalentamiento de la carga, el coque que se forma a la salida del riser es menor (0.485 %p) (Figura 5.31) y por tanto el O_2 necesario para las reacciones de combustión son menores, por eso tenemos una concentración mayor (0.024 X mol). En el caso contrario cuando la temperatura de precalentamiento es menor (170°C), el coque que se forma en el riser es mayor (0.53 %p), y aunque el catalizador llegue

más frío (515°C) la combustión logra darse todavía, haciendo que el O_2 disminuya hasta 0.013 X mol .

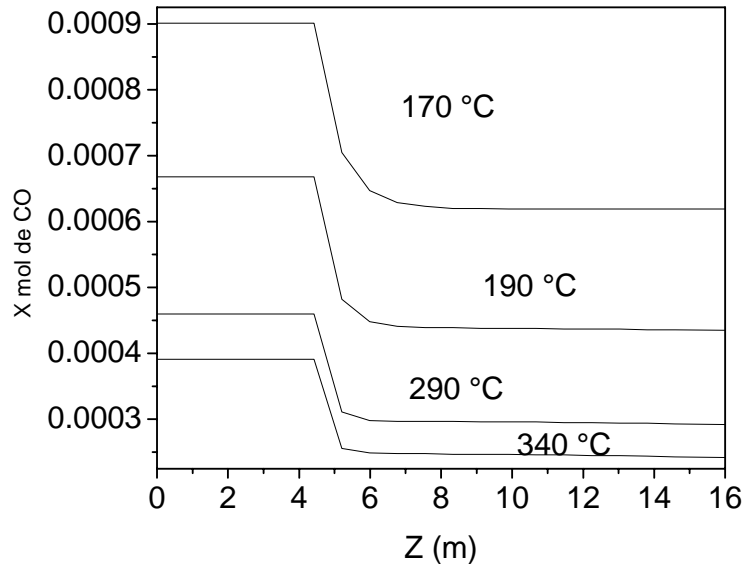


Figura.5.25. Perfil de concentración de CO cuando varia la temperatura de precalentamiento de la carga

La concentración de CO también depende de la cantidad de coque en el catalizador agotado, pero es afectada por la temperatura. Ya que se observa en la figura que para condiciones de temperatura de precalentamiento alta (340°C) la cantidad de CO es mínima mientras que para condiciones de temperatura menor (170°C) la cantidad de CO es mayor. En este proceso lo que se requiere es extinguir todo el CO en la fase densa para no tener problemas de post-combustión en la fase diluida, por tanto es recomendable el precalentamiento si se quiere reducir el CO en la fase densa.

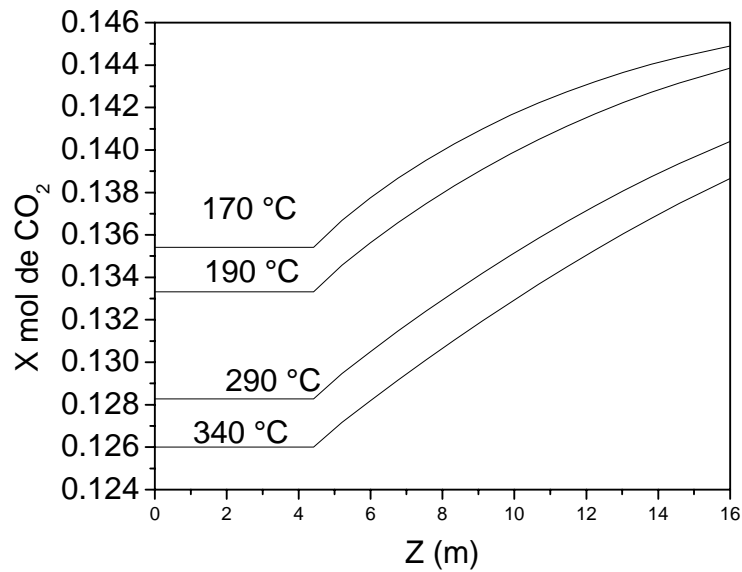


Figura.5.26 Perfil de concentración de CO₂ cuando varía la temperatura de la carga

El CO₂, como es un producto de combustión, aumenta cuando hay más coque en el catalizador agotado, sin embargo existe un efecto cruzado; cuando se tienen grandes cantidades de coque (0.53 % p (Fig.5.31), la temperatura en fase densa (682°C figura (5.28) favorece poco las reacciones de combustión y se obtiene un catalizador poco regenerado (0.06% p), mientras que si se tiene la misma cantidad de coque a una temperatura mayor, el catalizador regenerado tiene un porcentaje menor de coque, tal como fue el caso intermedio para la variación de C/O. Por tanto, el CO₂ es dependiente del nivel de coque sin olvidar la temperatura.

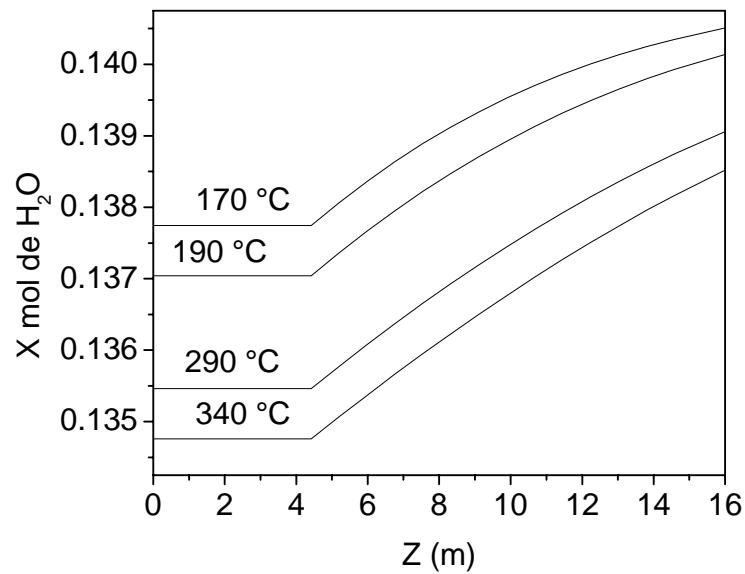


Figura.5.27 Perfil de concentración de H₂O cuando varía la temperatura de la carga

También el agua, como en el caso del CO₂, por ser producto, se forma más lentamente cuando disminuye la concentración de coque. Parece ser que la mayor temperatura de precalentamiento origina menor presencia de hidrógenos disponibles, y en consecuencia menor formación de coque. El coque formado a la salida del riser, calentando la carga más de 190°C disminuye (0.485% p), con ello existen también menos hidrógenos en la molécula de coque, corroborado en esta figura, la formación de agua es menor.

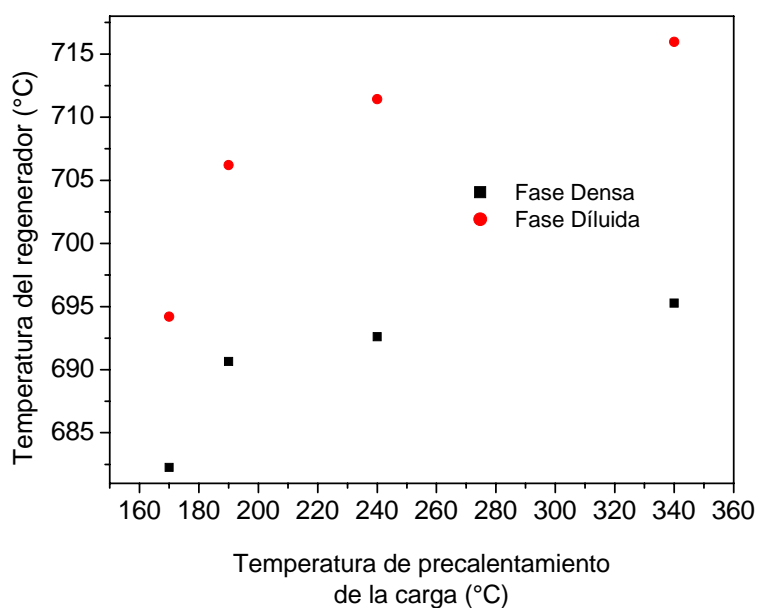


Figura.5.28 Temperatura en el regenerador en ambas fases a diferentes temperaturas de precalentamiento de la carga

En esta gráfica se puede apreciar que la temperatura en el regenerador (tanto fase densa, como diluida) se incrementa conforme aumenta la temperatura de precalentamiento; puesto que el catalizador llega del riser más caliente y con menor porcentaje de coque. Se observa también que la diferencia de temperatura entre ambas fase es cada vez mas grande.

De estos resultados, podemos decir que el aumentar la temperatura de precalentamiento producimos, primero menor coque y favorecemos las reacciones de combustión. Con una temperatura de precalentamiento de 340°C, la temperatura en la fase diluida llega a 715°C, lo cual todavía no pone en riesgo a los ciclones o al catalizador.

B) RISER

El aumentar la energía de precalentamiento de la carga, motiva a tener mayor energía disponible para la vaporización, y con ello favorecer la transferencia de masa hacia los sitios activos y con ello las reacciones de craqueo, aunque para la gasolina el aumento sea en un 2 %, lo cual para la industria puede ser importante. “Por ejemplo, el aumento de 1% en la conversión de gasolina puede generar alrededor de \$\$2 millones de dólares anuales”. Krishna y Parkin (1985).

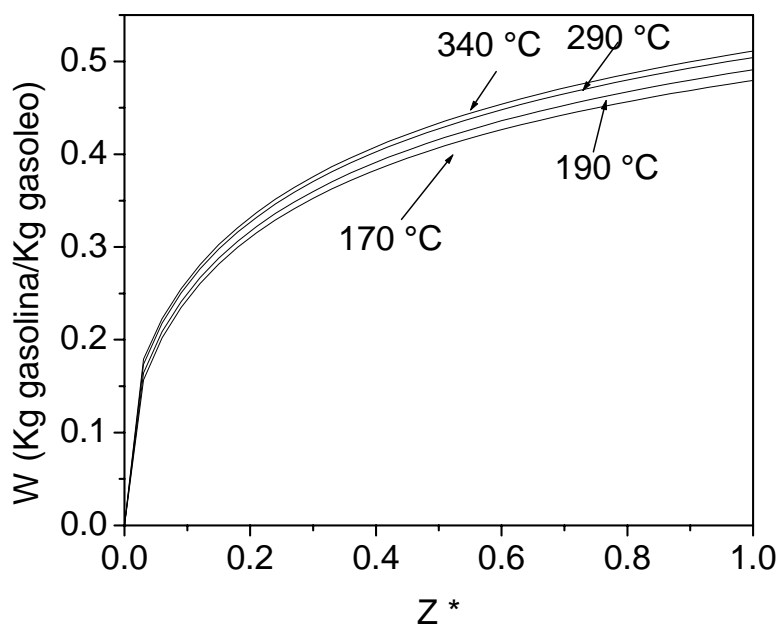


Figura.5.29 Selectividad hacia gasolina variando la temperatura de precalentamiento

Con este grafica se corrobora lo que habíamos explicado anteriormente, la mayoría de la gasolina proviene de parafinas del intervalo de ebullición alto (ACP) y , las cuales como vemos en la figura 5.34 disminuyen muy lentamente.

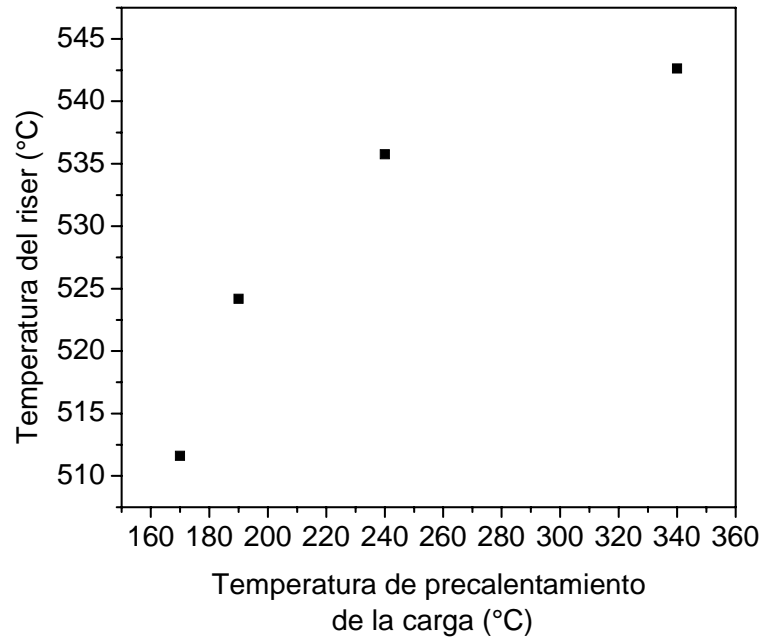


Fig.5.30 Temperatura en el riser cuando varía la temperatura de precalentamiento de la carga

La temperatura dentro del riser se encuentra más caliente cuanto más caliente sea el precalentamiento. Este calentamiento favorece la desintegración de los componentes en el intervalo de ebullición del ACL (figura 5.33) principalmente Parafinas y Naftenos.

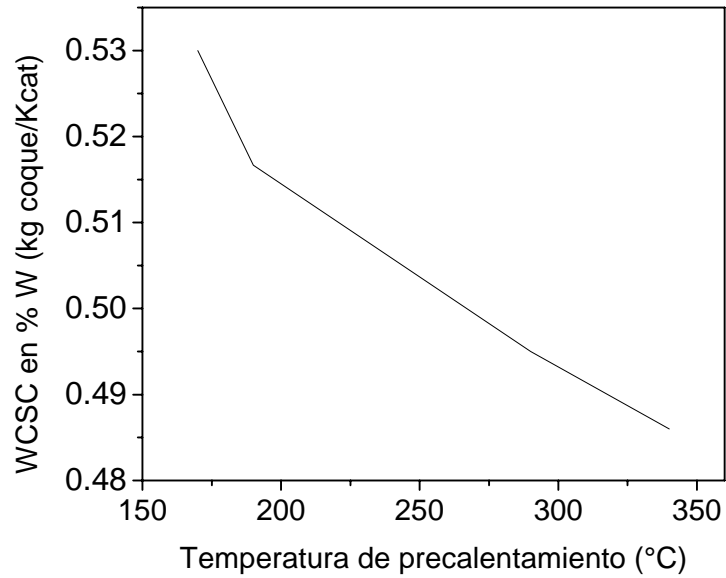


Figura. 5.31 Selectividad hacia coque variando la temperatura de precalentamiento

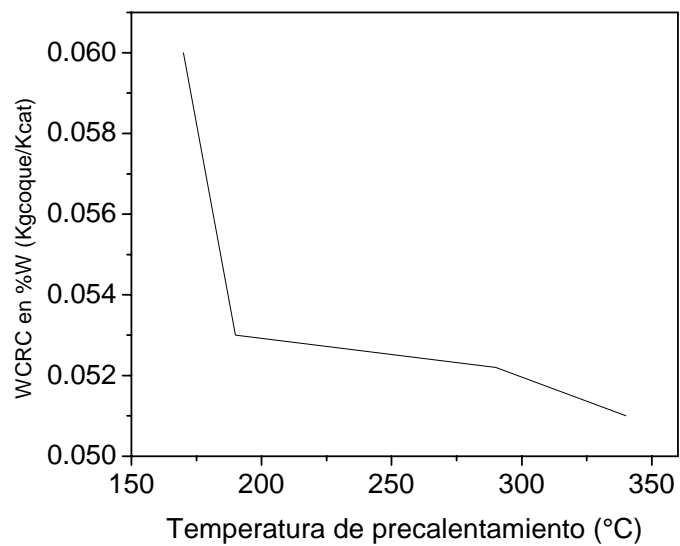
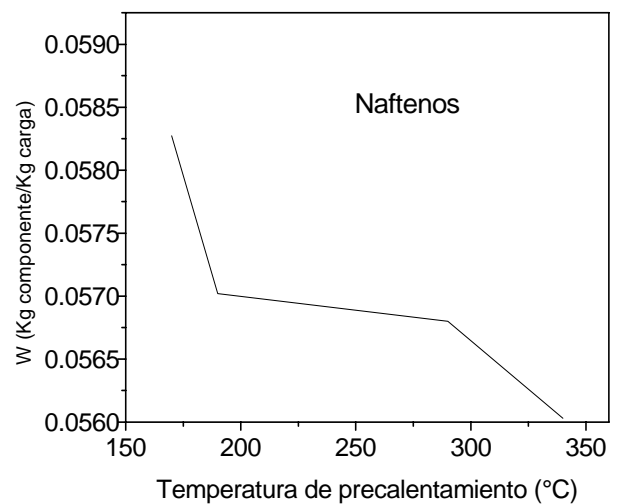
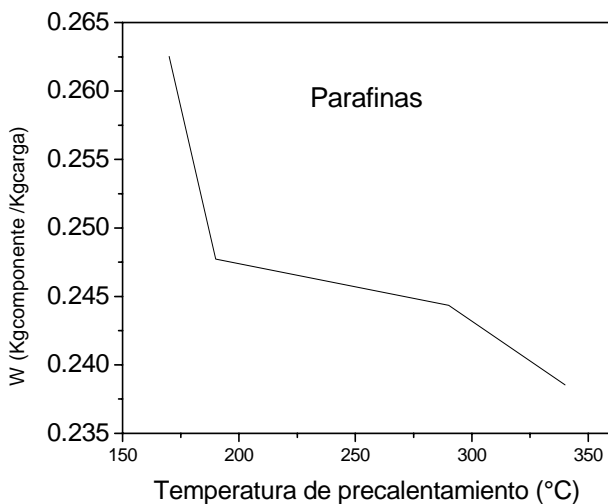


Figura. 5.32 Coque en catalizador regenerado (Wcrc)

Al cambiar la temperatura de precalentamiento de 170 a 190 °C existe una disminución importante en la cantidad de coque en el catalizador regenerado y la diferencia de temperatura en la fase densa es de 8 °C, esta diferencia no debe despreciarse, ya que con una concentración de 0.53 %p de coque y 510°C a la salida del riser, el regenerador devuelve el catalizador con 0.06% p y 682°C, mientras que para 0.51% p de coque a 525°C a la salida del riser el catalizador se devuelve a 0.053% p de coque a 690°C. Esta diferencia de coque en catalizador regenerado es del 0.7 %, lo cual puede ser importante si se quiere mantener las condiciones óptimas y evitar un desajuste térmico de la unidad.



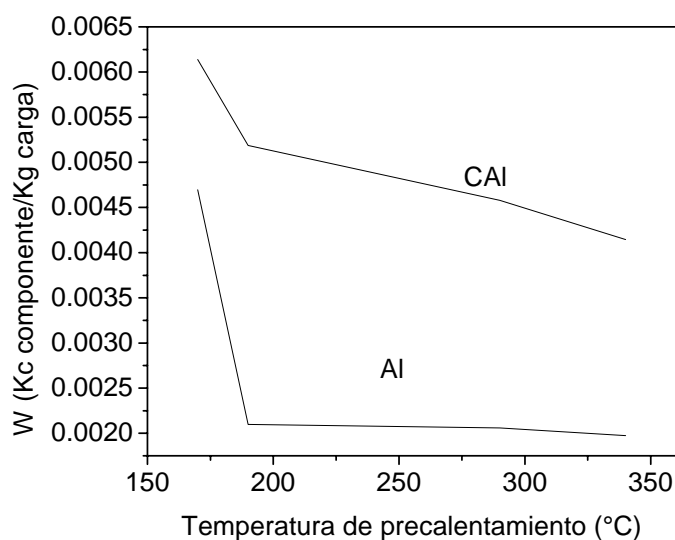


Figura. 5.33 Perfil de compuestos ligeros al variar temperatura de precalentamiento de la carga

En las graficas anteriores podemos observar que todos los compuestos en el aceite cíclico ligero tienden a disminuir más rápidamente que las especies en el ACP (Figura5.34). Se observa un cambio drástico de la composición a la salida en los grupos AI en un intervalo corto de temperatura (170 a 190°C), esto indica que son especies muy susceptibles en este intervalo de temperatura, posterior a esto su composición es casi constante, mientras que las otras especies continúan disminuyendo. EL precalentamiento puede favorecer, según este estudio, si se tiene una carga que se encuentre entre los intervalos de 221-343°C.

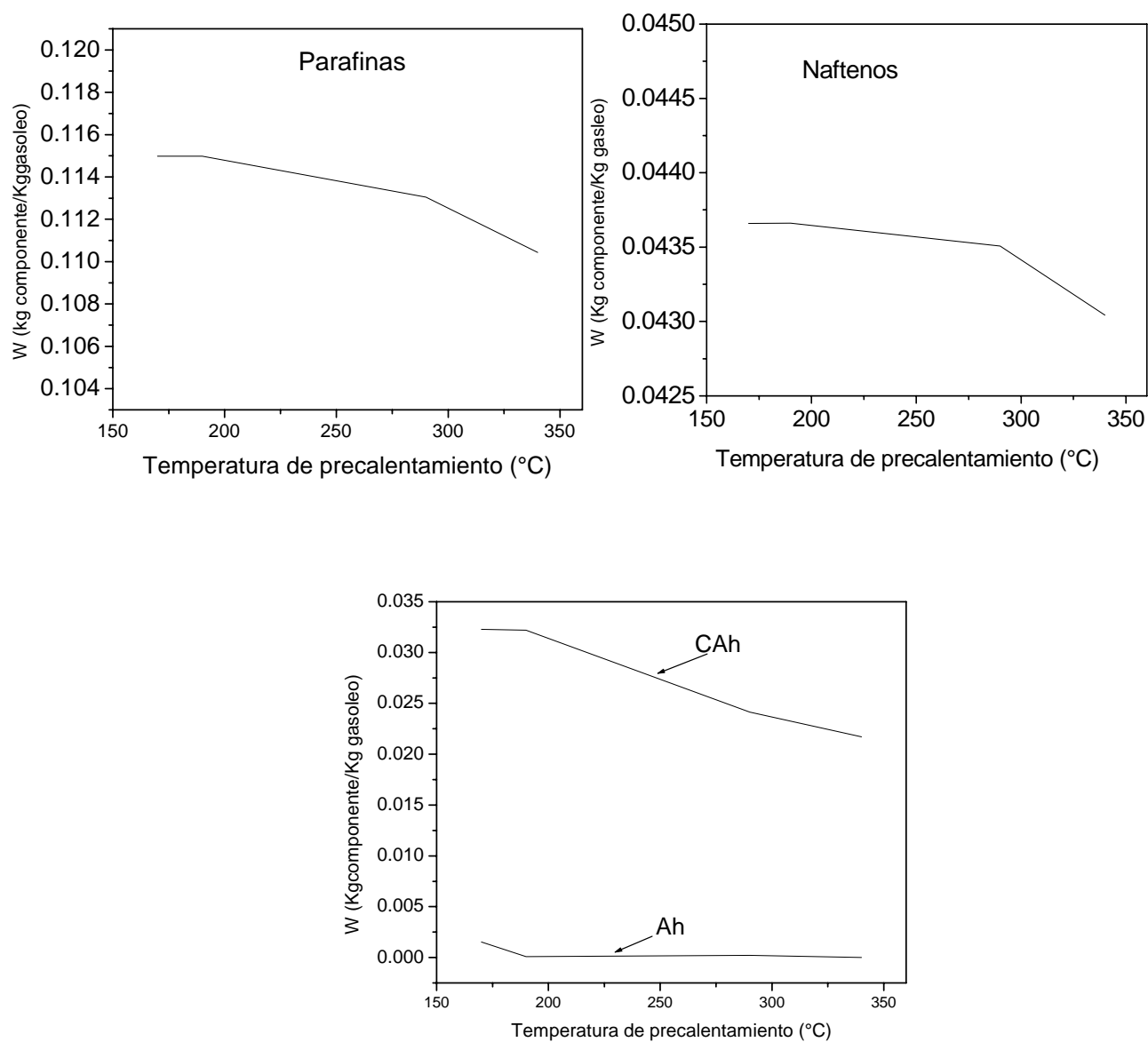


Figura. 5.34 Componentes en el ACP al variar temperatura de precalentamiento de la carga

Todos los compuestos a excepción de los grupos Ah, disminuyen muy lentamente con el aumento de la temperatura de precalentamiento. Sin embargo, comparado con el caso anterior (cuando cambia C/O) la tasa de disminución es mayor en ésta última,

que variando la temperatura de precalentamiento, lo cual indica que aún sobrecalentando no es una vía para garantizar o mejorar que los componentes más pesados se desintegren más rápidamente.

Sin embargo el modelo indirectamente describe lo que sucede cuando la carga se encuentra más caliente al inicio de la reacción. Observando esta figura y analizando el balance de masa para los compuestos precursores de coque como CAh vemos que existe diferencias de concentración a cada paso de integración. En el balance de masa se encuentra presente un termino en el denominador que es la adsorción de estos compuestos, quiere decir que éste termino esta siendo mucho menor, por lo cual sigue habiendo reacción de estos compuestos, la reacción es favorecida a través de la temperatura.

En conclusión mientras menos compuestos precursores de coque se encuentren adsorbidos, estarán presentes en el fluido pero ya no como fuente de coque, sino como fuente para otra reacción que no sea está. La temperatura favorece la menos adsorción de compuestos precursores de coque y facilita la reacción hacia otros compuestos. Por ello tenemos menos coque al aumentar la temperatura de precalentamiento.

RESUMEN DEL EFECTO DE LA VARIACIÓN DE TEMPERATURA DE PRECALENTAMIENTO

Se ha observado que la producción de coque disminuye en el riser con aumento de la temperatura de precalentamiento, y esto provoca tener menos reactivo que combustionar en el regenerador y por tanto devolver un catalizador mejor regenerado. A pesar de esto, las conversiones de gasolina aumentan en un porcentaje mínimo (2%), sin dejar de mencionar que este valor pueda ser importante para la industria. Sin embargo, esto es debido a que las especies que generan la mayoría de la gasolina (parafinas en el ACP), según el modelo, se ven fuertemente afectadas por la temperatura de precalentamiento.

La reducción del coque se obtienen a altas capacidades de precalentamiento. Las velocidades de reacción hacia coque mayores de especies precursoras (CAh y CAI) están siendo menos favorecidas con el precalentamiento que hacia otras reacciones como las de parafinas y náftenos. Además la composición y el hidrotratamiento que tenga la carga antes del proceso es importante para reducir el coque.

Cuando la carga precalentada se encuentra a temperatura baja, el nivel de coque a la salida del reactor aumenta. El modelo nos indica que las reacciones de las especies precursoras de coque, (CAI y CAh) en el intervalo de temperatura de 170 °C a 190°C y que tienen una de las velocidades de reacción más altas hacia coque es la que originan el mayor porcentaje de coque en este intervalo de temperatura.

Es sabido que a temperaturas bajas los compuestos precursores de coque (aromáticos) son especies que dan origen a fragmentos deficientes de hidrógenos, los cuales se depositan en los intersticios del catalizador, esto conlleva a tener un catalizador más frío con mayor cantidad de coque que al no tener la suficiente capacidad de combustión se devuelve al riser un catalizador menos regenerado, provocando decaimiento en la conversión de los productos de interés económico.

Se pudo apreciar que el efecto de la relación C/O y de la temperatura de precalentamiento repercute en la composición final de los productos a través de la temperatura del catalizador y la composición de coque en el mismo, la variación de la relación C/O afecta más a las especies en el ACP y la temperatura de precalentamiento afecta más a las especies en el ACL.

Tanto la relación C/O como la temperatura de precalentamiento afectan ambos reactores. Se observa que es más drástico variar la relación C/O que la temperatura de precalentamiento, ya que la temperatura del regenerador se ve más afectada en el primer caso, sí con la temperatura de precalentamiento se controla la cantidad de coque producido.

Se pudieron encontrar dos casos en los que es preciso decidir, si se quiere poca producción de coque (0.50 % p), entonces es mejor trabajar a relaciones bajas de C/O (6), con temperatura de precalentamiento de alrededor de (190 °C) y tener mejor regeneración (0.05% p), o bien, emplear menos energía para precalentar la carga (170°C) y trabajar a más o menos relaciones altas C/O (9 a 11), teniendo una producción de coque mayor (0.53 % p) y un catalizador menos regenerado que en el caso anterior (0.060% p).

VI. CONCLUSIONES

VI.1 Simulación del caso base

Sistema de Reacción

En el presente trabajo se logro obtener el estado estacionario de una unidad FCC reacción-regeneración y comparar con datos industriales. Se obtuvo un comportamiento similar para un reactor industrial, en cuanto a la composición de gasolina y temperatura a la salida del riser, así como la cantidad de coque agotado, para la distribución de carga propuesta.

El modelo de 10 pseudo-especies predice que las parafinas en el ACP dan origen en mayor proporción a la gasolina. También predice que los compuestos (Ah unidos con componentes aromáticos ligeros (CAI) se desintegran hacia moléculas más pequeñas (AL) y contribuyen también a la formación de gasolina.

Las especies parafínicas y nafténicas en el ACL reaccionan más lentamente que las mismas especies en el ACP, mientras que en el caso contrario, los compuestos aromáticos y los compuestos alquil aromáticos en el ACL (CAI y AI) reaccionan más rápidamente que las mismas especies en el ACP. Podemos decir que las variables de operación afectan a las familias en estos intervalos de punto de ebullición, reflejado en su desintegración y, consecuentemente, la composición final de los productos.

El coque se forma en su mayoría por las reacciones de los grupos CAI, el cual tiene la velocidad mayor de reacción hacia coque y los efectos de temperatura por cambios en la relación Catalizador /Aceite (C/O) o temperatura de precalentamiento de la carga, se ven reflejadas en la cantidad de coque producido.

El decaimiento pronunciado de la temperatura en la primera tercera parte del reactor es proporcional a la desaparición de naftenos y parafinas en el ACP principalmente,

que son las especies más reactivas, por lo que la entalpía de reacción de éstas es un parámetro que se vuelve importante en la simulación de la unidad.

Función de desactivación

La función de desactivación ajusto a los resultados esperados (coque depositado en el catalizador) y ha sido de gran utilidad en el modelado, ya que no sólo restringimos a que la actividad al inicio de las reacciones no sea constante, sino además considera la actividad de equilibrio, conocida como la actividad después en un proceso de regeneración, esta hará cambiar el comportamiento del riser y la conversión final de los productos.

Sistema de Regeneración

En cuanto al regenerador se logro obtener los resultados esperados de las composiciones de los gases y temperaturas en ambas fases, así como el coque en catalizador regenerado.

El modelo cinético pudo reflejar el fenómeno “post-combustión”, pues observamos que el CO que escapa hacia la fase diluida sigue reaccionando en fase gaseosa y debido a esto la temperatura sigue incrementando. En este caso la cantidad de CO no promueve el uso de promotores de combustión, los cuales lograrían oxidar el CO en la fase densa y evitar problemas de sinterizado del catalizador o daño a los ciclones.

En el modelo cinético de combustión, el coeficiente estequiometrico (C/H) es importante si se desea relacionar una carga hidrotratada y la composición de la molécula de coque. En estudios posteriores se puede extrapolar datos de esta relación para diferentes cargas y obtener valores aproximados de la cantidad de coque y agua formada, con el motivo de ver la producción de coque en función de una carga hidrotratada y el impacto en el regenerador.

El modelo pudo representar la operación a combustión total y no hace falta reducir más el CO, ya que los niveles se encuentran dentro de los de operación y dentro de los límites de emisión aceptables de 500 ppm (Venuto y Habib 1978).

VI.2 Efecto de las condiciones de operación

a) Variación de la relación Cat/Oil

Los resultados obtenidos al graficar rendimientos de gasolina contra relación C/O, no está de acuerdo con observaciones a escala industrial, ya que se espera la gasolina tienda a una sobre desintegración debida al aumento de temperatura por aumento de la relación C/O. Sin embargo, este efecto no se observa debido a que la actividad catalítica ha decaído suficientemente que la desintegración de gasolina no se hace notoria. Es decir, si la actividad decae proporcional a las reacciones al inicio del reactor, tal que al final sea mínima puede evitarse la desintegración de la gasolina, aún si la temperatura aumenta a relaciones de grandes de Catalizador/Aceite, lo cual debe corroborarse con datos de planta.

Hemos observado que la composición de las especies en el Aceite Cíclico Pesado se ve disminuida más significativamente por cambios de temperatura debido al aumento de la relación Catalizador/Aceite, que las mismas especies en el Aceite Cíclico Ligero a excepción de las Parafinas, es decir, el disminuir el flujo provee a la mezcla mayor energía disponible para vaporizar la carga y favorecer las reacciones.

Se observó que los cambios en la relación Catalizador/Aceite impactan preferentemente en la composición de gasolina y temperatura del regenerador, más que a la producción de coque o la regeneración.

b) Variación de la carga de precalentamiento

Las especies en el Aceite cíclico ligero son afectadas más por cambios de temperatura de precalentamiento, pues su composición al final del reactor han disminuido más que las especies en el ACP; esto es lógico por que tienen un punto de ebullición más bajo que las especies en el ACP, así que al final de la reacción las primeras han disminuido notablemente más que la segundas.

En este caso, la variación de temperatura de precalentamiento afecta más a la temperatura del riser, la producción de coque y regeneración del catalizador que a la composición de gasolina y temperatura del regenerador.

El modelo puede reflejar que la variación de composición de los compuestos precursores de coque se ve favorecida con el aumento de temperatura y con la consecuente disminución del termino de adsorción, así que puede establecerse una posible explicación: los compuestos precursores de coque disminuyen su concentración debido al aumento del termino de adsorción cuando aumenta su temperatura, esto es congruente, ya que la adsorción en fase gas se favorece con la temperatura, es decir la difusión de un gas es grande.

En nuestro estudio, de acuerdo a los resultados, cuando aumentamos la temperatura no sólo se favorecen las reacciones de desintegración en general, los resultados reflejan que entre menor sea la adsorción de los compuestos precursores de coque estarán presentes en el fluido para formar otros compuestos diferentes de coque.

VI.2 TRABAJO A FUTURO

Los resultados obtenidos muestran que el modelo se ajusta a la información de salida de un reactor industrial, sin embargo; lo que sucede en el interior del mismo no se conoce del todo, por lo cual es necesario investigar más al respecto de este proceso. Este estudio es sólo una pequeña parte del resto del trabajo por hacer y a continuación se mencionan algunos de estos aspectos.

Hidrodinámica del reactor

El modelo cuenta con algunas limitaciones. El modelo matemático para el reactor involucra simplificaciones importantes, como la de flujo pistón para la mezcla (gas-sólido), sería interesante conocer el comportamiento del reactor con flujo disperso, por la influencia de los parámetros de flujo en este tipo de reactores.

También la suposición de que las partículas ascienden a la misma velocidad del gas, esto no es del todo aceptable, pues la densidad del gas y del sólido son muy diferentes. Además, la velocidad del gas es afectada por el constante cambio de moléculas en cada posición del reactor debidas a las reacciones. Esto involucra la necesidad de estudios de los coeficientes de transferencia de masa y la influencia en la hidrodinámica del reactor de lecho transportado.

Fenómeno de la evaporación

Otra simplificación hecha en el modelo es en la región de contacto entre el catalizador y el gasóleo, en esta parte se esta despreciando parte de la desintegración del gasóleo y pudiera incorporarse este fenómeno.

Modelo de dos fases

En este modelo se considera una fase (mezcla de (sólido-gas) y la suposición de vaporización instantánea, sin embargo puede llevarse a cabo en tres fases, de tal forma que podamos apreciar el efecto de la vaporización y la velocidad de reacción en el inicio del reactor y como la vaporización influye en el desempeño posterior del reactor en dos fases.

Modelo cinético

En cuanto a la cinética podríamos añadir un "lump", olefinas, las cuales se forman durante el proceso, de esta manera contaríamos con una caracterización más completa del gasóleo. Además de ser un reactivo que da lugar a las reacciones de transferencia de hidrógenos, lo cual se refleja en la formación de productos deficientes de hidrógenos como el coque.

También, este modelo cinético no permite ver claramente la desintegración de gasolina hacia gases volátiles de forma independiente, se podría añadir esta ruta cinética. También sería apropiado separar el "lump C" de gases, ya que los gases ligeros son producto del riser y el coque es enviado al regenerador, lo que genera cierto error. Lo anterior, implica investigación en parámetros cinéticos, debido a las reacciones que involucran. Estos deberían ser validados experimentalmente y comparar los resultados con datos de operación.

Regeneración

En los catalizadores utilizados para este proceso se suelen añadir partículas metálicas, del tipo Platino a fin de promover la oxidación de CO en la partícula catalítica, sería importante incluir el efecto que tendrían los promotores de combustión en el comportamiento del regenerador., ya que el oxidar el CO en la partícula catalítica garantizamos la oxidación de monóxido, evitando así problemas

de calentamiento del catalizador por causa del aumento de la temperatura en fase gas debida a la oxidación del monóxido en esta fase.

VII. BIBLIOGRAFIA

Aguilar R., Maya Y.R., Gonzalez O.A., Mariaca D.E., Rodriguez S. A. Salazar S.D., "Impact of production Objectives on adiabatic FCC regenerator control", *Petroleum Science and Technology*, Vol.22, P31-43,2004.

Arandes J.M. Azkoiti M.J., Bolbao J. De Lasa H.I., "Modeling FCC units under steady and unsteady State Conditions", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol.78,2000.

Arbel A., Zupeng H., Rinard, I.H., and Shinnar R. "Dynamic and Control of Fluidized Catalytic Crackers". 1.Modeling of current Generation of FCC's, *Industrial Engineering Chemical Research*, Vol. 34, 1228-1243,1995.

De Lasa H.I "Fluidized bed catalytic cracking technology" *Latam. J.. Chem. Eng.Appl. Chem.*Vol.12. 171-184. 1982.

De Lasa H. I., Errazu A., Barreiro E. and Solioz S. "Analysis of Fluidized bed Catalytic Cracking regenerator Models in an industrial Scale unit" *Canadian Journal of chemical Engineering*. Vol.59, 549-553.

Errazu, A. F, de Lasa, H.I.,Sarti, F. " A fluidized Catalytic Cracking Regenerator Model. Grid Effects", *Canadian Journal Chemical Engineering*. Vol.57. 191-197,1979.

Elnashaie, S.S.E.H and Elshishini, S.S., "Digital Simulation of Industrial Fluid Catalytic Cracking Units-IV. Dynamic Behaviour", *Chemical Engineering Science*, vol. 48. No.3,567-583,1993.

Elnashaie, S.S.E.H and El-Hennawi, I.M. "Multiplicity of the Steady state in Fluidized Bed Reactors-IV. Fluid Catalytic Cracking (FCC)", *Chemical Engineering Science*, Vol.34,1113-1121.1979.

Dawachtere N.V., Santaella F., Froment, G.F., "Application of a single event Kinetic model in simulation of an industrial riser reactor for catalytic cracking of vacuum gas oil", *Chemical Engineering Science*, 54, pp-3653-3660,1999.

Froment G. F.and Bischoff K.B., "Kinetic data and product distributions from fixed bed catalytic reactors subject to catalyst fouling", *Chemical Engineering Science*. vol.17 p.105–114, 1962.

Jinsen Gao, Chunming Xu, Shistong Lin and Guanghua Yang, "Simulation of Gas-Liquid-Solid 3-Phase Flow and reaction in FCC Riser Reactors", *AIChE Journal*. Vol. 47 No.3, p 677-692,2001.

In Su Han, Bock Chung Chang. "Dynamic and simulation of fluidized catalytic cracking process, Part I and II; Property estimation and simulation", *Chemical engineering Science*, Vol.56 , pp-1973-1990, 2001.

Jacob, S. M.,Gross.B., Voltz S.E and Weekman V.W. "A lumping and reaction Scheme for Catalytic Cracking". *AIChE Journal*, Vol.22, No.4,701-713,1976.

Krambeck. F.J "Continuos Mixtures in Fluid Catalytic and Extensions. Mobil Workshop on chemical Reaction in Complex Mixtures", *Van Nonstrand Reinhold*. 42-59, 1991.

Krishna A.S. and Parkin E.S. "Modeling the regenerator in commercial Fluid Catalytic Cracking Unit", *Chemical Engineering Progress*. Vol.81, 57-62,1985.

Lee E. and Groves F. R. "Mathematical model of fluidized Bed Catalytic Plant", *Trans.Soc.Comput. Simul.* Vol.2 219-236, 1985.

León B. E., Salazar S. D and Maya Y.R., "Effect of modelling pressure gradient in the simulation of industrial FCC risers", *Chemical Engineering Journal* vol.100 p.181–186,2004

Maya Yescas R., Aguilar L. R., "Controllability assessment approach for chemical reactors, no linear control affine systems". *Chemical engineering J.* 92 (I) 69-79. 2003.

Maya Y.R., León B.E., and Salazar S. D.,. "Calculo de cinéticas instantáneas a partir de datos semicontinuos de laboratorio", *AMIDIQ*, Vol.3, p.233-239, 2004.

McFarlane, R.C, Reiman R.C Barte J.F .and Georgais C. "Dynamic Simulator for model IV fluid Catalytic Cracking Unit". *Computational. Chemical. Engineering.* Vol.17. 275-300.1993.

Salazar S.D., Maya Y.R., Mariaca D.E., Rodriguez S.S. and Aguilera L.M., "Effect of hydrotreating FCC feedstock on product distribution", *Catalysis today*, Vol. 98, p 273-280, 2004.

Theologos K. N., Nikou I.D, Lygeros A.L., and Markatos N.C., "Simulation and Design of Fluid Catalytic Cracking Riser-Type Reactors". *AIChE Journal.* Vol. 43 No. 2 486-494, 1997

Villafuerte Macias E. F, Macías E. F, Aguilar L. R., and Maya Y.R., "Towards modeling product of clean fuels. Sour gas formation in Catalytic cracking", *J. Chemical Technology and Biotechnology*, 79, p 1113-1118, 2004.

Villafuerte Macías E. F, Aguilar L. R., Maya Y.R., "Cambio de los Coeficientes de Transferencia en Reactores de Desintegración Catalítica. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 2, 63-68, 2003.

Weisz, P.B. "Combustion of Carbonaceous Deposits within porous Catalyst particles III. the CO₂/CO product ratio", *J of Catalysis*, Vol 6, 425 (1966a).

Zheng Y.-Y., "Dynamic Modeling and simulation of a Catalytic Cracking Unit", *Computers Chemical Engineering*, Vol.18, No.1, 39-44, 1994.

Edward W. Wastlborn, J. Bennett Hill. "Hydrocarbons from Petroleum", Ed. Waverly, Baltimore, U.S.A. 1980.

Klaus H. Altgelt, Mcceyslaw. M Boduszyhski, "Composition and analysis of heavy petroleum fractions". Ed. Chemical industries. Berkel California.. 1994 P.665.

Reza Sadeghbeigi, "Fluid Catalytic Cracking", Handbook, GPC, 1995.

Venuto, P.B, and Habib, E.T. "Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts", Ed. Marcel Dekker Inc., N.Y., (1978).

Araujo M. C., " Modelamiento y simulación del Estado estacionario de un reactor de Desintegración Catalítica", Tesis de Maestría en Ingeniería Química, UAM-I, 2000.

Maya Y. R., "Algunos Aspectos de dinámica y controlabilidad de un sistema reactor-regeneración de desintegración catalítica de gasóleos", Tesis de doctorado, UAM-I 1998.

Moncada G. N. C. "Análisis de la dinámica de una unidad de Desintegración Catalítica de Gasóleos", Tesis de Licenciatura, UAM-A. 2000.

Ramírez J. E., "Simulación del riser de FCC considerando el proceso de vaporización de la carga de alimentación", Tesis de Maestría, UAM-I, 2002.

APÉNDICE A. NOMENCLATURA

MODELO DEL REGENERADOR

Variable	Nombre	Unidades
$C_{p_{aire}}$	Calor específico promedio del aire	KJ/Kg K
$T_{e_{air}}$	Temperatura de aire de entrada	°C
$C_{p_{cat}}$	Capacidad calorífica del catalizador	KJ/Kg K
m_{cat}	Flujo de Catalizador	Kg/s
m_{coque}	Flujo de coque	Kg coque/s
MW_{coque}	Peso molecular de coque	12.01
ρ_{cat}	Densidad del catalizador	Kg/m ³
ρ_{catfb}	Densidad del catalizador en fase densa	Kg/m ³
$T_{e_{cat}}$	Temperatura de Entrada del catalizador	°C
W_{cat}	Inventario de catalizador	Kg cat
K_1	Constante de velocidad de reacción para la Reacción heterogenea (Coque.)	Kmolcoque / kg_cat s
K_2	Constante de velocidad para la Reacción heterogenea de CO.	kmolCO / kg_cat s
K_3	Constante de velocidad para la reacción homogénea de CO.	kmolCO / m ³ g s
r_{O_2}	Velocidad de reacción para O ₂	KmolO ₂ / kgcat s
r_{CO}	Velocidad de reacción para CO	KmolCO/ kgcat s
r_{CO_2}	Velocidad de reacción para CO ₂	KmolCO ₂ /kgcat s
r_{H_2O}	Velocidad de reacción para H ₂ O	KmolH ₂ O / kgcat s
$r_{C_{coque}}$	Velocidad de reacción para coque	Kmolcoke / kgcat s
$\Delta H_{i_{rxn}}$	Entalpia de la reacción <i>i</i>	KJ/Kmol
$\Delta H^{\circ}CO$	Entalpía de Reacción Estándar del CO	KJ/Kmol
$\Delta H^{\circ}CO_2$	Entalpía de Reacción	KJ/Kmol

$\Delta H^\circ_{H_2O}$	Estándar del CO_2 Entalpía de Reacción Estándar del H_2O	KJ/Kmol
$m_{e_{vp}}$	Masa de vapor de entrada	kg/s
$T_{e_{vp}}$	Temperatura de vapor de entrada	$^\circ C$
$C_{p_{vap}}$	Calor específico promedio del agua	KJ/Kg K
f_{O_2}	Flujo de Oxígeno	Kg/s
f_{CO_2}	Flujo de bioxido	Kg/s
f_{CO}	Flujo de Monoxido	Kg/s
f_{H_2O}	Flujo de agua	Kg/s
m_{csc}	Flujo de coque	Kg/s
j	O_2, CO, CO_2, H_2O	
C_{coque}	Flujo de coque	Kg coque/s
C_j	Concentración del componente j	Kmol/kg cat
f_j	Flujo del componente j	Kmol/s
T_{pd}	Temperatura de fase densa	K
W_{csc}	Coke que entra el regenerador	%P
U_{fb}	Velocidad del gas en la fase diluida	m/s
ρ_{fb}	Densidad de la fase diluida	Kg / m ³
Z_{fb}	Longitud de fase diluida	.m
T_{fb}	Temperatura de fase diluida	K
Q_{rxn}	Calor de reacción en fase densa	KJ/kgcat
C_i	Concentración del componente i en la fase diluida	Kmol/Kgcat

MODELO DEL RISER

K_{ik}	Constante de velocidad de reacción para la Reacción del lump K	m ³ /Kg cat. s
K_{CC}	Constante de velocidad de reacción para Coque	s ⁻¹
K_h	Constante de velocidad de absorción de aromáticos	Adim
E_k	Energía de activación del lump K	KJ/Kmol
E_{cc}	Energía de activación del coque	KJ/Kmol

C_k	Concentración molar del lump k	Kmol/m^3
r_i	Velocidad de la reacción i	Kmol/ Kgcat s
C	Concentración de coque	Kg coque/Kg cat
C_{CAh}	Concentración de Compuestos aromáticos en ACP	Kmol/m^3
a_{ik}	Coeficiente estequiometrico del lump K	adim
b	Expresión de velocidad de coquizamiento	1/3
f_g	Flujo de gas en el riser	Kgoil/s
P_{ris}	Presión del riser	Bar
H_{ris}	Longitud del riser	m
MW_{mix}	Peso molecular de la mezcla	$\text{Kg/Kgmol (Daltons)}$
F_{rgc}	Flujo de catalizador regenerado	Kg cat/s
F_{tf}	Flujo de carga de alimentación	Kgoil/s
ΔH_{rxni}	Entalpía de reacción del componente i	KJ/Kmol K
T_{ris}	Temperatura del riser	K
Cp_{vp}	Capacidad calorífica del gasoleo en fase vapor	KJ/Kg K
i	Componentes del Aceite Cíclico Pesado y del Aceite Cíclico Ligero (Naftenos, Parafinas y Aromáticos) y Gasolina	
h	Componentes en el gasóleo pesado (Nh,Ph,Ah,CAh)	
l	Componentes en el gasóleo ligero (NI,PI,Al,CAI)	
K	Lump (Reacción) de Ph-PI,Ph-G,Ph,C,PI-G,PI-C,Nh-NI-Nh-G,Nh-C,NI-G,NI-C,Ah-Al,Ah-Al-Ah-G,Ah-C,Ah-C Al,Al-G,Al-C,C Ah-C Al,C Ah-C, C Al-C. G-C	
N	Naftas	
P	Parafinas	
A	Alquil Aromáticos	
CA	Compuestos aromáticos	
G	Gasolina	
C	Coque	

Variables Griegas

ψ	Función de tendencia de formación de coque	Adim
τ_r	Tiempo de residencia del riser	s
ε_{ris}	Fracción vacía del riser	Adim
ϕ_0	Actividad de equilibrio	Adim
ϕ	Desactivación del catalizador	Adim
ν	Relación de H/C en la composición de coque	Adim
β	Relación de concentraciones	CO/CO ₂
ε_{fb}	Fracción vacía de la fase diluida	Adim

APENDICE B. VALORES DE LOS PARÁMETROS UTILIZADOS

Riser

Peso molecular del aceite cíclico pesado (ACP)	480	Daltons
Peso molecular del aceite cíclico ligero (ACL)	220	Daltons
Peso molecular de Gasolina (G)	117	Daltons

cinéticas de h-I en m³/kg cat.s

$$\begin{aligned}K_{PhPI} &= 1.101 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-EPhPI/(R*T)) \\K_{NhNI} &= 7.155 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-ENhNI/(R*T)) \\K_{AhAI} &= 24.542 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-EAhAI/(R*T)) \\K_{AhCAI} &= 0.2278 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-EAhCAI/(R*T)) \\K_{CAhCAI} &= 3.4 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-ECAhCAI/(R*T))\end{aligned}$$

cinéticas de h-G en m³/kg cat.s

$$\begin{aligned}K_{PhG} &= 0.21939 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-EPhG/(R*T)) \\K_{NhG} &= 0.1397 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-ENhG/(R*T)) \\K_{AhG} &= 980.3 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-EAhG/(R*T))\end{aligned}$$

cinéticas de h-C en m³/kg cat.s

$$\begin{aligned}K_{PhC} &= 1.697 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-EPhC/(R*T)) \\K_{NhC} &= 11.98 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-ENhC/(R*T)) \\K_{CAhC} &= 292.14 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-ECAhC/(R*T)) \\K_{AhC} &= 61.99 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-EAhC/(R*T))\end{aligned}$$

cinéticas de L-G en m³/kg cat.s

$$\begin{aligned}K_{PIG} &= 0.64 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-EPIG/(R*T)) \\K_{NIG} &= 0.5 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-ENIG/(R*T)) \\K_{AIG} &= 341.40 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-EAIG/(R*t))\end{aligned}$$

cinéticas de L-C en m³/kg cat.s

$$\begin{aligned}K_{PIC} &= 53 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-EPIC/(R*T)) \\K_{NIC} &= 121.016 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-ENIC/(R*T)) \\K_{CAIC} &= 2871.75 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-ECAIC/(R*T)) \\K_{AIC} &= 9168 * (m_{cat}/Fg) * EXP(-EAIC/(R*T))\end{aligned}$$

cinética de G-C en m³/kg cat.s

$$K_{GC} = 25333 * (m_{cat}/Fg) * 0.2 * EXP(-EGC/(R*T))$$

cinética de coque s^{-1}

$$K_{CC}=1.7507176*(m_{cat}/F_g)*0.29*EXP(-E_{CC}/(R*T))$$

Constante de adsorción de compuestos aromáticos (adim)

$$K_h= 5.689E-05*EXP(E_h/(R*T))$$

Catalizador:

Densidad del catalizador	855 Kg/m^3
Capacidad calorífica del catalizador con 24% de alumina. Correlación de Reza Shagalegui	$((2.7032 + 0.0572 * 24%) * 0.2426) KJ/kg K$

Carga:

Capacidad calorífica del gasóleo en fase vapor	1.26 $KJ/Kg K$
Temperatura de entrada de la carga	190°C

Diámetro del reactor	1 m
Longitud del reactor	32 m
Presión de operación del reactor	1.6 bar

Regenerador

Diámetro del regenerador	10.211 m
Altura de la fase densa	4.42 m
Altura de la fase diluida	11.71 m
Presión de operación del regenerador	1.802 bar
Flujo de aire	17.2 m/s
Temperatura de entrada de aire al regenerador	147.6 °C
Presión de aire de entrada	1.81
Humedad relativa	70%
Vapor suministrado	1.91 (Kg vapor/ Ton cat)
Temperatura del vapor	340°C
Factor de pérdidas de calor al Exterior, relativo al calor generado	0.01
Inventario de catalizador	270 x 10 ³ Kg