

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA

**ALGUNOS ASPECTOS DE DINÁMICA Y
CONTROLABILIDAD DE UN SISTEMA
REACTOR - REGENERADOR
DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA
DE GASÓLEOS**

Tesis que presenta el

MingQ. Rafael Maya Yescas
Matrícula: 92254701

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

Asesores: **Dr. Felipe López Isunza.**
Profesor Titular C. TC.
Área de Ingeniería Química.
Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa.

Dr. David Bogle.
Senior Lecturer.
Dept. of Chemical and Biochemical Engineering.
University College London.

México D.F., 24 de Febrero de 1998.

ALGUNOS ASPECTOS DE DINÁMICA Y
CONTROLABILIDAD DE UN SISTEMA
REACTOR - REGENERADOR DE
DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA
DE GASÓLEOS

TESIS QUE PRESENTA EL
MIngQ. RAFAEL MAYA YESCAS

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

FEBRERO DE 1998

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA



Universidad Autónoma Metropolitana

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

DENOMINACION DE LA TESIS
ALGUNOS ASPECTOS DE
DINAMICA Y CONTROLABILIDAD DE UN SISTEMA
REACTOR-REGENERADOR
DE DESINTEGRACION
CATALITICA DE GASOLEOS.

En México, D. F. se presentaron a las 17:00 horas del día 24 del mes de FEBRERO del año 1998 en la Unidad IZTAPALAPA de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del Jurado.

- DR. DANIEL SALAZAR SOTELO;
DR. JESUS ALVAREZ CALDERON;
DR. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ Y
DR. FELIPE LOPEZ ISUNZA



RAFAEL MAYA YESCAS
FIRMA DEL INTERESADO

Se dio la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último se reunieron para proceder al examen de grado de Doctor en: CIENCIAS
de RAFAEL MAYA YESCAS

REVISO

[Signature]
DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES

quien presentó una comunicación de resultados, cuya denominación aparece al margen y de acuerdo con el artículo 78 fracciones I, II, IV y V del Reglamento de Estudios Superiores de esta Universidad, los miembros del Jurado resolvieron:

APROBARLO

El suscrito Director de División de CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

hace constar que las firmas que aparecen son auténticas y corresponden a los señores Miembros del Jurado cuyos nombres aparecen en esta acta.

[Signature]
DR. RICHARD STEVE RUIZ M.
FIRMA

Acto continuo, el Presidente del Jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

[Signature]
DR. DANIEL SALAZAR SOTELO
PRESIDENTE

[Signature]
DR. FELIPE LOPEZ ISUNZA
SECRETARIO

[Signature]
DR. JESUS ALVAREZ CALDERON
VOCAL

[Signature]
DR. JOSE DE JESUS ALVAREZ R.
VOCAL

CANCELADO
VOCAL

L7P√LDA Ω√Ω9 X:D:XP D√ X.

Agradecimientos

El presente trabajo fue realizado en las instalaciones del Área de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa y en el Department of Chemical and Biochemical Engineering de University College London, contándose en ambos casos con la total cooperación y apoyo de quienes laboran en ellos, así como de los demás estudiantes que se encontraban ahí.

Definitivamente, lo mejor del trabajo fue el poder colaborar con dos grandes personas: el Dr. Felipe López Isunza, quien además de fungir como asesor de este trabajo siempre estuvo abierto al diálogo y a las extrañas sugerencias que surgieron. Después de más de ocho años de cooperación es bueno poder seguir discutiendo con él con ese mismo tenor cooperativo con el que siempre lo hemos hecho. La otra persona con quien fue un placer colaborar fue con el Dr. David Bogle, quien también fue asesor del trabajo y, no conforme con discutir los puntos relativos a dinámica y controlabilidad del sistema, se tomó la molestia de enseñarme un poco de inglés y de revisar la versión final de este trabajo. A ambos un gran agradecimiento y la oferta de volver a realizar otros proyectos iguales o mayores, pero **sin** examen de grado.

Un gran agradecimiento a los revisores de esta tesis y sinodales del divertido examen de doctorado que se presentó al final de este proyecto: Jesús Álvarez Calderón, José de Jesús Álvarez Ramírez y Daniel Salazar Sotelo, quienes con sus sugerencias y correcciones transformaron y enriquecieron este trabajo. Los errores que persistieron son culpa mía.

En la parte más triste de los agradecimientos, en un mundo que vive sujeto a la economía política y a la política económica, se agradece ampliamente el apoyo financiero brindado por las becas crédito de estudios de posgrado del CONACYT y del IMP y al Consejo Británico por la beca que sufragó los gastos del trabajo en Londres.

Índice

Capítulo I. INTRODUCCIÓN	
Objetivos del Trabajo	2
Motivación	3
Metas del Trabajo	3
Breve Descripción del Sistema de Desintegración Catalítica de Gasóleos	4
Estructura del Trabajo	10
Capítulo II. CINÉTICA DE LA DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA DE GASÓLEOS	
¿Qué es y de qué se constituye la cinética de FCC?	12
Un Método para el Aglomerado de Compuestos Químicos	13
Mecanismo de la Reacción de Desintegración del Gasóleo	16
<i>Un Mecanismo de Cinco Seudocompuestos</i>	19
El Coque y sus Características	21
Mecanismo de la Desactivación del Catalizador	23
Mecanismo de la Regeneración	26
Sumario de la Cinética de la Reacción	27
Capítulo III. SOBRE DINÁMICA Y CONTROLABILIDAD DE SISTEMAS NO LINEALES	
¿Por qué analizar modelos no lineales?	32
Estabilidad	36
<i>Conceptos Preliminares</i>	36
<i>Linealización y Estabilidad Local</i>	39
<i>Método Directo de Liapunov</i>	40
Acerca de la Controlabilidad de Procesos Químicos	44
Sumario de Dinámica y Controlabilidad	49

Capítulo IV. MODELO MATEMÁTICO DE LA UNIDAD DE FCC	
Modelo Matemático del Reactor	52
Operación del Reactor en Estado Estacionario	57
Modelo Matemático del Regenerador	59
Operación del Regenerador en Estado Estacionario	63
Modelo de la Evaporación Instantánea del Gasóleo	66
Sumario del Modelo Matemático	67
Capítulo V. DINÁMICA DEL SISTEMA	
Resumen	72
Casos Dinámicos 1. Perturbación al Reactor	73
<i>Variación de la temperatura del gasóleo alimentado</i>	73
<i>Variación del flujo másico del gasóleo alimentado</i>	76
<i>Variación de la tasa de circulación del catalizador</i>	80
Casos Dinámicos 2. Perturbación al Regenerador	86
Comparación de los resultados obtenidos con lo reportado en la literatura	90
Una breve ojeada al estado estacionario ¿óptimo?	94
Sumario de la Dinámica del Sistema	98
Capítulo VI. UN ANÁLISIS DE LA CONTROLABILIDAD DEL SISTEMA	
Resumen	102
Aproximación a la Dinámica Cero de la Unidad de FCC	103
<u>Análisis de la Primera Política de Operación</u>	107
<u>Análisis de la Segunda Política de Operación</u>	110
<i>Un Segundo Intento</i>	114
Discusión de Resultados	116
Sumario del Análisis de la Controlabilidad	118

Capítulo VII. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS DE TRABAJO A FUTURO	
Conclusiones del Trabajo Realizado	122
I. Cinética del Proceso	122
II. Dinámica y Controlabilidad de Procesos Químicos	124
III. Modelo Matemático del Sistema	125
IV. Simulación de la Dinámica del Sistema	128
V. Análisis Teórico de las Características Dinámicas del Modelo	130
Sugerencias y Trabajo a Futuro	131
Referencias Bibliográficas	133
Apéndice I. Notación	138
Apéndice II. Valores de los Parámetros Utilizados	141
Apéndice III. Esquema de la Unidad de FCC Modelada	144
Apéndice IV. Publicaciones Presentadas	145
IV.1. Un Esquema Cinético para el Craqueo Catalítico de Gasóleos en un Reactor de Lecho Transportado	147
IV.2. Steady State and Dynamic Simulation of FCC Reactor Units	153
IV.3 Análisis Preliminar de la Controlabilidad de una Unidad de FCC	161
IV.4. Comparison of Two Models for FCC Units	169
IV.5. Approach to the Analysis of the Dynamics of Industrial FCC Units	181
Apéndice V. Listado del Programa Simulador	205



CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Este primer capítulo constituye una primera aproximación al trabajo desarrollado. Su contenido es, por lo tanto, superficial y, a lo más, puede ser considerado como una idea general al desarrollo a nivel teórico llevado a cabo. Los objetivos y la idea preliminar del sistema que se analizó se describen en él.

Objetivos del Trabajo

I.- Desarrollar un modelo matemático para simular la dinámica de un sistema industrial de desintegración catalítica de gasóleos.

- Desarrollar un modelo cinético para la reacción de desintegración catalítica de gasóleos y validarlo mediante la comparación con resultados de operación industriales.
- Desarrollar un modelo matemático para el reactor de una unidad industrial de FCC, utilizando el esquema cinético desarrollado.
- Implementar un modelo cinético para la reacción de regeneración del catalizador.
- Implementar el modelo de Reactor Continuo de Tanque Agitado para el regenerador de la FCC usando el esquema cinético seleccionado.
- Acoplar los modelos de ambas secciones de la unidad de FCC. Validar el nuevo modelo comparando con resultados de operación de un reactor industrial.
- Estudiar la dinámica del sistema y su respuesta a perturbaciones típicas en condiciones de alimentación, así como tras acciones típicas de control tales como el cambio en la tasa de recirculación de catalizador o de suministro de aire.

II.- Realizar un análisis de la controlabilidad del sistema de FCC.

- Utilizando técnicas para el análisis de estados estacionarios, determinar los posibles estados de operación del sistema.
- Proponer una estrategia de análisis de la controlabilidad de los estados estacionarios del modelo desarrollado, haciendo énfasis en la utilización del modelo no lineal.
- Corroborar los resultados obtenidos en base a la simulación de la unidad de FCC y comparar con los resultados de operación disponibles en la literatura.

Motivación

La motivación de modelar este sistema de reactores se basa en la necesidad de conocer o poder inferir la respuesta de sistemas químicos cuando se requiere llevar a cabo acciones o modificaciones que los hagan más útiles. Algunas veces, estas respuestas no se pueden conseguir mediante la experimentación, principalmente debido a que los costos son prohibitivos. La intención del modelado de reactores queda muy bien definida en la siguiente frase:

“Process models used in the design, operation and optimization of industrial reactors are the ‘raison d’ être’ of reaction engineering. They represent the final product and the vehicle by which the body of reaction engineering is applied” (Weekman, 1979).

Metas del Trabajo

Se pretende mejorar el entendimiento del proceso de desintegración catalítica de gasóleos en tres aspectos que se consideran importantes:

- *Mecanismo de Reacción.*- El esquema cinético no está completamente entendido a la fecha, debido principalmente a la gran variedad de compuestos químicos diferentes que conforman tanto al gasóleo alimentado como a los productos que se obtienen. Se presenta un desarrollo de un mecanismo de reacción que utiliza cinco pseudocompuestos aglomerados observables como una mejora al esquema cinético disponible muy utilizado propuesto por Nace y Weekman (1969) que involucra solo tres pseudocompuestos aglomerados.
- *Actividad del Catalizador.*- El depósito de coque sobre la superficie catalítica provoca la desactivación reversible del catalizador debido, principalmente, al bloqueo de los poros. La representación utilizada comúnmente para la actividad remanente del catalizador es una simple función exponencial, relacionada únicamente con el tiempo de residencia del catalizador en el reactor, sin tomar en cuenta los balances de materia y energía (Voorhies, 1945). En este trabajo se propuso una función integral de actividad que depende de la conversión del gasóleo, de la capacidad del

4 INTRODUCCIÓN

catalizador para soportar al coque. Esta función tiene, además, la capacidad de representar situaciones en las que coque que no fue quemado en el regenerador regrese al reactor y altere su funcionamiento.

- *La Dinámica del Sistema.*- Un punto muy importante es el análisis de la operación dinámica de la unidad de FCC utilizando herramientas matemáticas más avanzadas, provenientes principalmente del desarrollo de la teoría de control de sistemas no lineales. En el último capítulo se expone este desarrollo, el cual derivó en un análisis de la controlabilidad para el caso particular de la unidad de FCC que es controlada como un sistema con retroalimentación de estados.

Breve Descripción del Sistema de FCC

La desintegración de gasóleos es uno de los procesos catalíticos más grandes del mundo, desde los puntos de vista de la capacidad instalada, volumen de producción y consumo de catalizador. Sin embargo, aun en la actualidad, no se conoce el mecanismo real de reacción, problema que, aunado a la inherente desactivación del catalizador debida a la formación de coque durante el craqueo, complica el diseño y el control del sistema (Caldwell y Dearwater, 1991; Decrooq, 1984). Esta situación motiva el estudio de problemas relacionados con catálisis, ingeniería de reactores de lecho fluidizado y transportado (desde el nacimiento de las plantas de craqueo ultra rápido) y ecología, relativos a la desintegración de gasóleos. Se ha dicho que el proceso de FCC es la parte más significativa de la etapa previa a la crisis energética, en la cual será necesaria la búsqueda de otras fuentes de energía (Venuto y Habib, 1978). *Cabe preguntarse: ¿hasta entonces?*

El proceso actual de FCC es el resultado de la evolución del craqueo de hidrocarburos, desde que se hacía térmicamente, después introduciendo arcillas naturales y luego pilareadas como catalizadores de lecho fijo o fluidizado. En los años 40s se introdujeron los catalizadores ácidos, los cuales contenían especies del tipo *Al-Si* o *Mg-Si*, que después fueron sustituidos por las zeolitas amorfas. La introducción de las

zeolitas en los años 50s marcó un importante cambio para el proceso. Dado que éstas actúan como tamices moleculares y sus sitios activos se localizan en poros de tamaño controlado, promueven una selectividad mayor en el craqueo, con la consiguiente disminución de la formación de coque. Estas zeolitas fueron incrustadas en una matriz de alúmina formando el catalizador que revolucionó al proceso de FCC. La primera especie de este tipo que fue utilizada en el craqueo catalítico fue una tierra rara intercambiada con una zeolita tipo X. Esta fue rápidamente sustituida por la zeolita tipo Y debido a que se obtenía una mayor estabilidad térmica, por el uso de una mayor proporción de sílica a alúmina. La estructura básica de la zeolita Y se continuó modificando para producir una forma hidrogenada (el tipo HY) y luego un tipo ultraestable (USY) a partir de esta última. Actualmente, este catalizador puede promover tasas de reacción del orden de 100 a 1000 veces respecto de las alcanzadas al utilizar la zeolita de tipo Y.

El advenimiento de estos catalizadores al mercado produjo un rápido cambio en los sistemas de craqueo, debido a la disminución en el tiempo que se necesita para llevar a cabo la reacción. Así aquellos reactores de lecho fluidizado denso, utilizados por sus largos tiempos de residencia, dejaron de ser útiles para el proceso, ya que se obtenía sobrecraqueo. Tras un rediseño de las unidades de FCC se llegó a los sistemas que se conocen como "el nuevo concepto en FCC". Estos son los reactores de lecho transportado, con tiempos de residencia del catalizador más cortos, del orden de 3 a 4 segundos. Entre los reactores más representativos en esta nueva modalidad se encuentran el Flexicracker de Exxon, el proceso FCC UOP-Texaco, el 'riser' de Gulf y el tipo Orthoflow F de Kellogg (Avidan *et al.*, 1990). El modelo desarrollado en este trabajo se enfoca a este último tipo de unidades de FCC.

Una característica importante del proceso es que se requiere evaporar la alimentación y que las reacciones de desintegración de gasóleos son moderadamente endotérmicas. A su vez, las reacciones de regeneración del catalizador, las cuales consisten principalmente de la combustión del coque adsorbido a la superficie catalítica, son altamente exotérmicas. Esta cualidad del sistema conforma a la FCC como un

proceso autosostenido y altamente interactivo, en el sentido de que la energía necesaria para llevar a cabo las reacciones de desintegración se obtiene a partir de la energía liberada por las reacciones de regeneración. Ya que la unidad de FCC es adiabática, el medio de intercambio de energía entre reactor y regenerador es el catalizador, especie común a ambos reactores. Sin embargo, se ha encontrado que la operación de los reactores acoplados por esta interacción entre sus balances de materia y energía no siempre es estable. Esta situación se ha interpretado como una posibilidad de multiplicidad de estados estacionarios de operación o como pseudoestabilidad (Edwards y Kim, 1988). Sin embargo, desde hace más de 20 años ha existido una disputa entre la probabilidad de observar esos fenómenos bajo las condiciones de operación comercial (Lee y Kugelman, 1973; Denn, 1986). En este trabajo se analiza la estabilidad del punto de operación de la FCC y se investiga la posibilidad de encontrar multiplicidad de estados estacionarios a las condiciones de operación.

En lo que a modelado se refiere, es común considerar al reactor de FCC como un lecho transportado heterogéneo que presenta una baja densidad de catalizador en su mezcla reaccionante (Wolleston y Haflin, 1975; Froment, 1988; Arbel *et al.*, 1995a). Se han realizado mediciones experimentales a fin de demostrar que las condiciones dentro del reactor varían como función de la posición axial y radial (ver por ejemplo: Schurnmans, 1980). Estas variaciones se pueden deber, principalmente, a que existe un gran cambio en el número de moles que conforman a la mezcla reaccionante, debido a su formación a partir del craqueo (Froment, 1988). Esto se reflejaría como una disminución en la densidad real de la mezcla de reacción, y debido a la conservación de la masa, tanto la velocidad como la fracción vacía dentro del reactor cambiarán. Estas consideraciones fueron tomadas en cuenta en el desarrollo de este trabajo. Los patrones de flujo tanto del catalizador como de la mezcla reaccionante son difíciles de modelar. Sin embargo es usual considerarlos como en flujo pistón (Mc Farlane *et al.*, 1993). Aun y cuando el reactor, generalmente, tiene una influencia importante sobre la dinámica global del sistema, su dinámica individual tiende a ser más rápida que la del regenerador y por ello se le considera en estado pseudoestacionario (p. ej. Ljungquist *et al.*, 1992). Estas aproximaciones fueron utilizadas durante el desarrollo del modelo.

El modelado del regenerador de la unidad de FCC resulta ser complicado. En general, se acepta que posee al menos tres diferentes regiones (de Lasa *et al.*, 1981; Miyauchi *et al.*, 1981):

- Un lecho fluidizado con aire, medianamente denso, que ocupa alrededor del 37.5% del volumen total. A este lecho llega el catalizador desactivado, después de pasar por, o simultáneamente a, un proceso de desorción de hidrocarburos utilizando vapor de agua.
- Un lecho denso, fluidizado con aire, que ocupa alrededor del 12.5% del volumen. Este lecho funciona como una segunda y última etapa de regeneración del catalizador. Después de pasar por esta etapa el catalizador es mandado hacia la zona de alimentación del reactor.
- Ambos lechos fluidizados comparten la región superior, conocida como "freeboard", que es en la que se localizan los ciclones que recuperan las partículas de catalizador que tienden a abandonar el regenerador. Este es un lecho diluido. Esta región es importante, porque en ella puede llevarse a cabo la reacción conocida como "afterburning", que consiste en la oxidación total del monóxido de carbono, formado durante la combustión del coque.

Cada una de estas regiones posee su dinámica individual. Sin embargo, a la fecha no se han desarrollado modelos suficientemente satisfactorios para lechos fluidizados (o al menos no han sido publicados) (Lee *et al.*, 1989; Mohanty *et al.*, 1990). Por esa razón se sigue modelando al regenerador como un gran reactor continuo de tanque agitado, en el que la fase burbuja puede seguir patrones tanto de tanque agitado como de flujo pistón (Ljungquist *et al.*, 1992; Mc Farlane *et al.*, 1993); o bien, como reactor de lecho móvil (López-Isunza, 1992). Una de las ventajas de este último enfoque es que los perfiles axiales de concentración y temperatura pueden ser correctamente representados. Sin embargo, el tiempo de solución del modelo aumenta considerablemente debido al gran número de evaluaciones necesarias para resolverlo, lo cual hace que ese tipo de modelos no sean adecuados para fines de control (Ljungquist *et al.*, 1992).

8 INTRODUCCIÓN

En este trabajo se modela al regenerador como un tanque continuo agitado heterogéneo, aglomerando en un solo modelo las tres zonas de reacción. La cinética de consumo del coque es considerada simplemente como la combustión, tanto catalítica como no catalítica, del coque (representado como CH_n), de la que se obtienen monóxido y bióxido de carbono, además de agua. El mecanismo de la reacción utilizado, el cual fue propuesto por Krishna y Parkin (1985), aglomera estas reacciones dentro de una sola. La combustión del monóxido de carbono en el lecho diluido es considerada como una reacción homogénea en fase gaseosa. Dado que la dinámica de la fase gaseosa en un reactor heterogéneo sólido-gas es más rápida que la de la otra fase, se acostumbra considerarla en estado pseudoestacionario (Eng, *et al.*, 1974; Mc Farlane *et al.*, 1993; Arbel *et al.*, 1995a).

Reactor y regenerador se encuentran comunicados por un ciclón y la zona de desorción con vapor. Estas dos zonas no fueron modeladas durante el desarrollo del trabajo; simplemente se consideró que el catalizador experimenta un retraso de un tiempo de residencia promedio (evaluado en el reactor) durante su paso del reactor al regenerador y viceversa. El catalizador que sale del regenerador hacia el reactor viaja por un tubo aislado en el que no experimenta reacciones químicas. Durante la transferencia de catalizador de una unidad de reacción a la otra se consideró que se conservaron sin cambio la temperatura del catalizador, su flujo másico y el flujo másico de coque.

El modelo completo contempla a ambos reactores y sus interconexiones (Fig. 1.1). Al dejar al regenerador, el catalizador se encuentra con el gasóleo alimentado en estado líquido. Debido a que el catalizador se encuentra a una temperatura mayor del punto de ebullición del gasóleo, y a que su capacidad calorífica es suficientemente alta, se provoca la vaporización del gasóleo. Esta parte del proceso se modeló considerando que el gasóleo experimenta una evaporación instantánea. Tanto gasóleo como catalizador entran a la zona de reacción de la FCC a la misma temperatura. Las características de la unidad modelada se encuentran listadas en el Apéndice III.

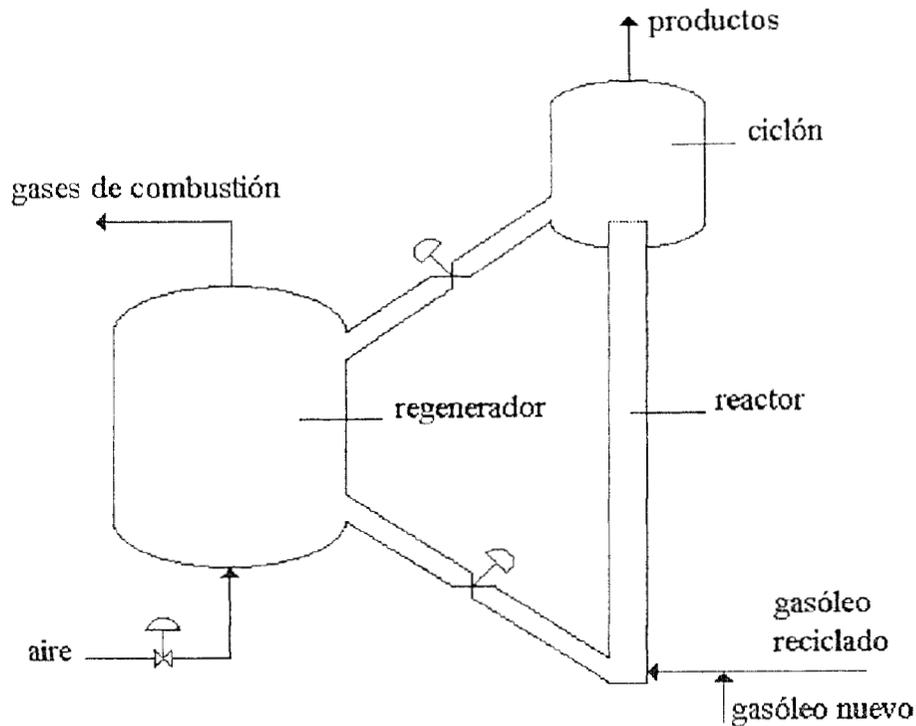


Fig. 1.1. Esquema de la unidad de FCC modelada en este trabajo.

Una característica importante del modelo es que es no lineal. Por ello su dinámica y control son complicados y han sido objeto de varios trabajos. Una revisión de la literatura correspondiente se encuentra en Arbel y cols. (1995a). El problema de control ha evolucionado desde aplicarse solo para estabilizar el estado estacionario de operación, luego para incrementar la producción una vez que se contó con catalizadores más rápidos y después para controlar la producción de nuevas gasolinas reformuladas. Sin embargo, dado el gran número de estados a controlar en el sistema, y a que las variables manipulables son insuficientes para implementar un control ideal, se han hecho intentos por controlar este tipo de unidades utilizando un subconjunto de variables manipulables y “esperando” que la mayoría de los estados del sistema sigan un comportamiento “adecuado”. Esta situación, conocida como control parcial (Arbel y cols., 1996) genera la necesidad de estudiar la respuesta dinámica de la unidad de FCC

tras cambios en algunas variables manipuladas, a fin de predecir bajo que circunstancias se podrá asegurar su controlabilidad.

Estructura del Trabajo

La presente tesis se divide en siete capítulos y cuatro apéndices. El capítulo II es una introducción a lo que es el mecanismo de la reacción de fraccionamiento catalítico. Las hipótesis utilizadas por otros autores, así como las que se utilizaron durante el desarrollo de este trabajo, son analizadas. Los mecanismos de reacción de desintegración, formación de coque y de regeneración del catalizador que se utilizaron a lo largo de este trabajo se proponen en ese capítulo. El capítulo III es una introducción a las teorías matemáticas utilizadas para analizar el diseño y control de procesos, como una actividad conjunta. En ese capítulo se define el enfoque que será dado a ese análisis en este trabajo, así como el espectro y alcances que se le dieron al análisis de la *controlabilidad* del sistema. El siguiente capítulo, IV, contiene el desarrollo de los modelos matemáticos de los dos reactores que, en su conjunto, forman a la unidad de FCC. Las simulaciones del estado estacionario de operación, así como su comparación con los resultados industriales de que se dispuso se muestran para cada reactor. Al final del capítulo se incluye un pequeño apartado acerca de las interacciones entre los reactores dentro de la unidad, *i.e.*, el modelo del fenómeno de evaporación instantánea del gasóleo. El capítulo V está enfocado a los resultados de las simulaciones del desempeño dinámico de la unidad de FCC. El capítulo VI se dedica exclusivamente al desarrollo de una herramienta de análisis teórico, la cual es aplicada al modelo no lineal de la FCC, a fin de predecir ciertas particularidades encontradas al analizar su dinámica. Las suposiciones de posible multiplicidad de estados estacionarios y de pseudoestabilidad del punto de operación se revisan en este capítulo, haciendo énfasis a la predicción teórica de la respuesta inversa presentada por el sistema bajo ciertas perturbaciones. Por último, el capítulo VII es una recolección de las conclusiones que se obtuvieron durante el desarrollo del trabajo. En base a éstas se proponen algunas sugerencias para el trabajo a futuro.

CAPÍTULO II

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. En este capítulo se analizan los diferentes grupos que conforman a la cinética de FCC y se propone un mecanismo para el modelado de la desintegración catalítica de gasóleos.

¿Qué es y de qué se compone la cinética de FCC?

La cinética del proceso de FCC se puede dividir en dos grandes grupos principales. Por un lado se encuentra la parte más notable desde el punto de vista comercial: 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 y, al igual que el gasóleo original, presentan algunos residuos de especies azufradas y/o nitradas. La evaluación y cuantificación en la producción de estos pseudocompuestos 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. Se ha logrado establecer que la desactivación se divide en dos grupos: reversible, la cual es rápida y debida únicamente al depósito de coque formado durante el craqueo; e irreversible, relacionada con la composición del gasóleo que se utiliza y al porcentaje presente de especies azufradas y/o nitradas. La desactivación reversible, la cual tiene lugar en segundos, es la que se analiza en este trabajo. La desactivación irreversible tiene lugar en intervalos del orden del tiempo de vida del catalizador, el cual es destruido por atrición e impacto, por lo cual es materia de estudio de la operación de la planta. En el modelo desarrollado esta última no se considera.

Y finalmente, 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 componen de dos grupos principales: a) la combustión del coque formado, 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 del coque.

Estos tres tipos de reacciones están agrupados dentro de una sola unidad de reactores, y a partir de este momento, serán referidas con el nombre genérico de "cinética de FCC".

Un Método para el Aglomerado de Compuestos Químicos

La teoría de aglomerado de especies químicas ha sido ampliamente estudiada ya que simplifica el análisis de sistemas complicados de reacción. Uno de los primeros trabajos que trataron de fundamentarla es el de Wei y Kuo (1969). Su teoría se desarrolla para sistemas exactamente aglomerables, aunque los mismos autores proponen una extensión para sistemas que son solamente aproximadamente aglomerables (Kuo y Wei, 1969). Los requisitos para que un grupo de especies químicas pueda ser considerado como un único pseudocompuesto (*lump*), clasifican al proceso de aglomerado de la siguiente manera:

- Aglomerado propio.- Es aquel en la que cada lump posee un significado físico. Cada entidad química involucrada es asignada únicamente a algún grupo aglomerado.
- Aglomerados semipropio e impropio.- Son aquellos en los que una misma especie puede ser asignada a dos o más clases diferentes, a fin de modelar un cierto comportamiento cinético observado. Se considera como semipropio cuando el sistema sigue reacciones monomoleculares e impropio cuando ese no es el caso.

En caso de que un sistema, constituido por n diferentes especies químicas, sea exactamente aglomerable, se puede describir utilizando un esquema de reacciones monomoleculares (ec. 2.1).

$$\frac{da}{dt} = -Ka \quad (2.1)$$

$$\text{C.I.} \quad a(t=0) = a^0 \quad (2.1.1)$$

donde K representa a la matriz de constantes de reacción monomolecular, la cual tiene las siguientes características:

- 1) Los elementos de la matriz K son no-negativos:

$$k_{ij} \geq 0, \quad i \neq j$$

- 2) La masa del sistema se conserva:

$$k_{ii} = \sum_{j=1}^n k_{ji}, \quad i \neq j$$

- 3) Existe una composición de equilibrio en el sistema:

$$\exists a^* \text{ tal que } Ka^* = 0 \text{ i.e. } k_{ij}a_j^* = k_{ji}a_i^* \quad \forall i, j = 1, n; \quad i \neq j$$

Cuando se realiza un aglomerado de especies químicas, lo que se hace es transformar al vector de composición a ($n \times 1$) en un nuevo vector \hat{a} ($\hat{n} \times 1$), mediante una matriz M ($\hat{n} \times n$) de rango \hat{n} ($n \geq \hat{n}$). Esto es, $Ma = \hat{a}$. Cuando el sistema es exactamente aglomerable, se cumple que, si K es la matriz de reacción del sistema aglomerado, entonces:

$$MK = \kappa M \quad (2.2)$$

Combinando las ecuaciones (2.2) y (2.1), se obtiene:

$$M \frac{da}{dt} = -MKa = -\kappa Ma = -\kappa \hat{a} \quad (2.3)$$

$$\text{C.I.} \quad Ma(t=0) = Ma^0 = \hat{a}^0 \quad (2.3.1)$$

Según la ecuación (2.3), dada una condición inicial para el sistema de entidades químicas reaccionantes a , se puede obtener un modelo de su comportamiento en un espacio reducido \hat{a} , mediante una transformación lineal. Resolviendo la ecuación (2.3) se obtiene:

$$a(t) = M^{-1} e^{-Kt} M a^0 \quad (2.4)$$

La ecuación (2.4) implica que si se conoce una matriz de reacción para el sistema aglomerado \hat{a} (K), y la matriz de la transformación lineal M , entonces el estado del sistema original $a(t)$ puede predecirse a partir de la solución para el sistema $\hat{a}(t)$, aun si no se conoce la matriz de reacción (K) del sistema original.

Esta teoría puede aplicarse a sistemas de reacción monomolecular. Su justificación en la aplicación al modelado del sistema de FCC ha sido estudiada por diversos autores. Astarita y Ocone (1988) estudiaron sistemas compuestos por un gran número de especies reaccionantes. Al aglomerar estas especies dentro de una distribución estadística continua, en la que cada especie queda caracterizada por su constante de velocidad de reacción, se puede proponer que reacciones que presentan funcionalidades complicadas con respecto a la concentración de uno de los reactivos, aun si es del tipo Langmuir-Hinshelwood, pueden ser aglomeradas dentro de sistemas de reacciones monomoleculares. Sin embargo, también proponen que cinéticas de segundo orden con respecto de la concentración del reactivo ($r_A = kc_A^2$), como es el caso de la cinética de fraccionamiento del gasóleo, no "deben" ser tratadas como tasas de reacción aglomeradas, ya que se pierde el significado físico del esquema aglomerado. Los autores basan su idea de significado físico en que sus distribuciones están caracterizadas por dos parámetros. Por ello, al fijar el exponente de la concentración se da un valor arbitrario, que puede no ser el mejor, a uno de los parámetros de la distribución, y entonces el método ya no puede ser aplicado. Posteriormente, Astarita (1989) continuando con el mismo estudio, propone que si se tiene un sistema con un número "grande" de reacciones de tipo monomolecular, entonces, al aglomerar el espacio de concentraciones, se observará que el orden global de la reacción es de dos. Por tanto, si se toma el caso de la cinética de FCC, se tendría que en realidad se pueden

estar llevando a cabo un número grande de reacciones monomoleculares. Esta conclusión fue propuesta también por Chou y Ho (1988) durante su estudio de las reacciones que se llevan a cabo en procesos de hidrotratamiento.

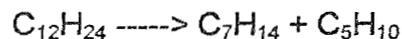
Mecanismo de la Reacción de Desintegración del Gasóleo

Dado que el gasóleo es una mezcla de un gran número de hidrocarburos (alrededor de unas diez mil especies) y, además, muchos de los productos pueden experimentar reacciones secundarias, las transformaciones que le ocurren dentro de la unidad de FCC son complejas. Las reacciones de desintegración o craqueo se caracterizan por romper los enlaces C-C y, por ser endotérmicas, se ven favorecidas por el suministro de energía. Las reacciones de transferencia de oxígeno son exotérmicas, pero el balance global de energía tiene como resultado un decremento de la temperatura promedio. A manera de resumen se pueden mencionar (Venuto y Habib, 1978):

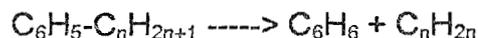
1. Craqueo de parafinas para formar olefinas y parafinas más pequeñas, p. ej.



2. Craqueo de las olefinas, p. ej.



3. Desalquilación de alquil aromáticos, p. ej.



4. Ruptura de las cadenas laterales en aromáticos, p. ej.



5. Craqueo de naftenos para dar olefinas, p. ej.



Entre las reacciones secundarias que ocurren durante el craqueo se encuentran las de transferencia de hidrógeno (p. ej. nafteno + olefina ---> aromático + parafina), isomerización, transferencia de grupos alquilo, reacciones de condensación y

desproporción de olefinas de bajo peso molecular. Estas reacciones son importantes ya que juegan un papel en la distribución final de productos. Las reacciones laterales del tipo de isomerización, rearreglo de grupos alquilo y desalquilación de aromáticos ocurren solo moderadamente a las condiciones de la FCC. Reacciones tales como la alquilación de parafinas y olefinas, hidrogenación de aromáticos y polimerización de olefinas (con excepción de la polimerización del etileno) no son significativas.

El proceso de desintegración catalítica resulta ser más selectivo que su análogo térmico, según se explica por el mecanismo de reacción, propuesto por la vía de los radicales libres para el térmico y mediante la formación de carbocationes para el catalítico (Decrooq, 1984). En este proceso las reacciones más importantes que ocurren pueden clasificarse en tres grupos:

- Reacciones primarias.- En este grupo se considera la formación de gasolinas tanto parafínicas como olefínicas (C_5-C_{12}), *n*-butano, butenos y propileno. Las gasolinas parafínicas alcanzan un máximo con la conversión de gasóleo, para luego decaer debido al fenómeno referido como sobrecraqueo. Las gasolinas olefínicas también alcanzan un máximo, pero a conversiones menores de gasóleo, debido a que por ser menos estables pueden ser sobrecraqueadas más rápido. Los butenos son especies muy reactivas en tanto que el *n*-butano y el propileno no experimentan reacciones secundarias significativas.
- Transferencia de hidrógeno.- Estas reacciones son importantes en este proceso, ya que reducen la cantidad de olefinas en el producto, influyen la distribución de peso molecular e incrementan la selectividad hacia gasolinas, contribuyen a la formación de coque y por tanto a la desactivación del catalizador. Sin embargo, el octanaje de la gasolina se ve desfavorecido por un incremento en el rendimiento.
- Formación de coque.- Estas reacciones son probablemente las menos entendidas de aquellas involucradas en el craqueo catalítico. El coque es una especie que se forma casi en cualquier reacción de conversión catalítica de hidrocarburos y consiste típicamente de aromáticos mono y policíclicos conectados por fragmentos alifáticos y

alicíclicos, con características similares al grafito. La caracterización fisicoquímica del coque indica la presencia de carbono, hidrógeno, azufre y oxígeno y, en algunas ocasiones, nitrógeno. Su peso molecular se encuentra en el rango de 940 a 1010 daltons, aunque puede variar dependiendo de la fuente de la que se haya formado (Wolf y Alfani, 1982).

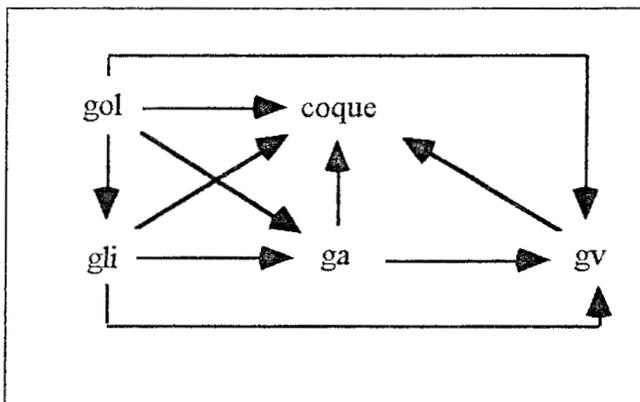
En el desarrollo del modelo cinético para el craqueo catalítico, utilizando el método de aglomerado, la elección de los lumps es difícil y puede estar basada en distintos criterios. En el caso particular de la cinética de FCC se acostumbra elegir al rango de puntos de ebullición (Jacob *et al.*, 1976; Venuto y Habib, 1978; Weekman, 1979). El primer modelo publicado en esta categoría fue el de tres lumps (gasóleo, gasolina, coque + ligeros) (Nace y Weekman, 1970) el cual sigue siendo utilizado hasta la fecha. Sin embargo, se sabe que sus parámetros cinéticos varían como una función de la composición del gasóleo alimentado. Se ha establecido que la condición necesaria para poder validar un mecanismo cinético del tipo aglomerado es que el comportamiento dinámico de las pseudoespecies resultantes sea independiente de la composición de los pseudocompuestos (Coxson y Bischoff, 1987) por lo cual, el modelo de tres lumps viola ese principio (Weekman, 1979). Existen otras proposiciones más complejas, como el esquema basado en 10 lumps (Jacob *et al.*, 1976) que tienen un poder predictivo mayor, sin embargo, debido a su complejidad, puede ser difícil estimar sus parámetros cinéticos.

En resumen, en el reactor se transforma el gasóleo alimentado en aceite cíclico ligero que está en el rango de ebullición del diesel, las fracciones correspondientes a gasolina y gases volátiles como butanos, butenos, propano y propeno. Las fracciones de bajo peso molecular (C_2 y algunos C_3) se utilizan como combustible en la refinería. También fracciones de C_3 y C_4 se utilizan como alimentación para los procesos de alquilación de aromáticos.

En este trabajo se realizó una simplificación al mecanismo de 10 pseudocompuestos mencionado. Sus constantes cinéticas y calores de reacción fueron evaluados utilizando datos de operación industrial.

Un Mecanismo de Cinco *Pseudocompuestos*

La aproximación propuesta se basa en los datos disponibles. Consiste de cinco lumps, observables, que aglomeran las especies según sus puntos de ebullición. Se consideran las siguientes rutas de reacción, compuestos y rangos de puntos de ebullición (ec. 2.5): Se alimenta gasóleo (*gol*, p.eb. > 615 K), que es la especie más pesada que estará presente durante la reacción, el cual reacciona, en presencia del catalizador, para formar gasóleo ligero (*gli*, 490K < p.eb. < 615K), gasolina (*ga*, p.eb. ~ 490 K), gases volátiles a condiciones NTP (*gv*) o coque. En seguida cada uno de los nuevos productos puede formar a aquellos que sean mas ligeros que él, o bien, coque. En el caso de los gases volátiles, éstos pueden adsorberse químicamente a la superficie catalítica formando al tipo coque conocido como 'cat-to-oil'.



(2.5)

Se considera que el craqueo del gasóleo sigue un esquema de segundo orden, debido a que es un resultado comúnmente observado, en tanto que las reacciones de craqueo del resto de las especies se consideran de primer orden (Decrooq, 1984) (ecs. 2.6). La dependencia de la tasa de reacción con la temperatura está en la forma típica de Arrhenius. Los factores de frecuencia y las energías de activación fueron estimados, por prueba y error, utilizando algunos datos de operación de la refinería "Ing. Antonio M. Amor" de Petróleos Mexicanos. Los parámetros cinéticos que se utilizaron en la simulación se muestran en la Tabla 2.1.

$$R_{gol} = -\sum_j k_{gol-j} e^{-E_{gol-j}/R_g T} C_{gol}^2; \quad j = gli, ga, gv, coque. \quad (2.6a)$$

$$R_{gli} = k_{gol-gli} e^{-E_{gol-gli}/R_g T} C_{gol}^2 - \sum_j k_{gli-j} e^{-E_{gli-j}/R_g T} C_{gli}; \quad j = ga, gv, coque. \quad (2.6b)$$

$$R_{ga} = k_{gol-ga} e^{-E_{gol-ga}/R_g T} C_{gol}^2 + k_{gli-ga} e^{-E_{gli-ga}/R_g T} C_{gli} - \sum_j k_{ga-j} e^{-E_{ga-j}/R_g T} C_{ga}; \quad j = gv, coque. \quad (2.6c)$$

$$R_{gv} = k_{gol-gv} e^{-E_{gol-gv}/R_g T} C_{gol}^2 + \sum_j k_{j-gv} e^{-E_{j-gv}/R_g T} C_j - k_{gv-coque} e^{-E_{gv-coque}/R_g T} C_{gv}; \quad j = gli, ga. \quad (2.6d)$$

$$R_{coque} = k_{gol-coque} e^{-E_{gol-coque}/R_g T} C_{gol}^2 + \sum_j k_{j-coque} e^{-E_{j-coque}/R_g T} C_j; \quad j = gli, ga, gv. \quad (2.6e)$$

Tabla 2.1. Parámetros cinéticos del mecanismo de reacción

reacción	$k_0 / (s^{-1})$	$E / (kJ / mol)$
gol → gli	$3.96 \cdot 10^3 *$	56.06
gol → ga	$6.36 \cdot 10^2$	60.53
gol → gv	$2.02 \cdot 10^2$	60.13
gol → coque	$1.1 \cdot 10^{-2}$	61.85
gli → ga	$5.19 \cdot 10^2$	61.47
gli → gv	$1.83 \cdot 10^1$	64.54
gli → coque	$2.5 \cdot 10^{-2}$	65.07
ga → gv	$7.8 \cdot 10^2$	62.85
ga → coque	$3.9 \cdot 10^{-3}$	55.11
gv → coque	$3.0 \cdot 10^4$	53.02

* las unidades de este factor son $m^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Las entalpías de reacción fueron estimadas relacionándolas con el peso molecular de cada lump, a fin de cumplir con la Ley de Hess. Las únicas propuestas *a priori* fueron:

$$\Delta H(\text{gol} - \text{gli}) = 1.77 \times 10^2 \text{ kJ / mol};$$

$$\Delta H(\text{gv} - \text{coque}) = -5.8 \times 10 \text{ kJ / mol}.$$

A fin de considerar el problema de la generación de moles se estimó el peso molecular de cada lump y se asignaron coeficientes estequiométricos para el mecanismo de reacción propuesto, generando la matriz estequiométrica mostrada en la Tabla 2.2. El peso molecular del gasóleo es parte de los datos de operación, y tiene un valor de 480 daltons. Dado que el peso molecular del coque es desconocido, sus coeficientes estequiométricos no pueden ser estimados (éstos aparecen marcados como " n_i ").

Tabla 2.2. Matriz estequiométrica.

	<i>gol</i>	<i>gli</i>	<i>ga</i>	<i>gv</i>	<i>coque</i>
<i>gol</i>	1.0	2.2	4.1	10.6	n_{gol}
<i>gli</i>	-	1.0	1.9	4.9	n_{gli}
<i>ga</i>	-	-	1.0	2.6	n_{ga}
<i>gv</i>	-	-	-	1.0	n_{gv}

El Coque y sus Características

El problema de la desactivación reversible del catalizador se debe a la formación de coque. Coque es el nombre genérico dado a aquellos compuestos carbonáceos que se formaron durante las reacciones de desproporción, condensación o sustracción de hidrógeno durante el craqueo del gasóleo. Este compuesto se produce en el catalizador fuera de los sitios activos. Sin embargo, existe una relación directa entre la cantidad formada y la desactivación exhibida por el catalizador (Wolf y Alfani, 1982). La actividad catalítica decae hasta alcanzar un valor asintótico, correlacionado con un valor máximo de la cantidad acumulada de coque, en función del tipo de catalizador utilizado, las condiciones de la reacción, la presencia de especies que no son hidrocarburos simples (aminas y otros compuestos nitrogenados o azufrados), y la cantidad de especies precursoras de coque (asfaltenos y aromáticos pesados).

En base a experimentos de combustión de los residuos carbonáceos se han propuesto las fórmulas mínimas empíricas de la especie (Decrooq, 1984; Wolf y Alfani, 1982), pero se encuentran amplias diferencias entre ellas según los autores que las analizaron, tanto en las proporciones de cada uno de los elementos que constituyen al coque, como en el rango de peso molecular sugerido para esta entidad. Un ejemplo de la caracterización de esta especie se presenta en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Fórmulas empíricas para el coque (Wolf y Alfani, 1982)

<i>Producto</i>	<i>Peso molecular</i>	<i>Fórmula empírica</i>
Resinas	260 - 300	$C_{18.8}H_{28.1}S_{0.57}O_{1.73}$
Asfaltenos I	440 - 480	$C_{24.7}H_{35.9}S_{0.96}O_{4.85}$
Asfaltenos II	600 - 620	$C_{32.6}H_{48.5}S_{1.36}O_{7.81}$
Asfaltenos III	940 - 1010	$C_{50.0}H_{69.8}S_{2.14}O_{12.6}$

La caracterización del coque es una importante rama de estudio, sin embargo su estructura precisa aun no se conoce, y por lo general se dice que se asemeja a aquella del grafito, clasificada como pseudográfica con un gran apilamiento de sus capas. El material no organizado se caracterizó como sistemas aromáticos mono y polinucleares con cadenas alifáticas laterales. La razón C/H se considera que es de 3/4 para los anillos aromáticos y de 1/2 para cadenas alifáticas.

Se ha encontrado que la tasa de formación de coque se encuentra relacionada con la formación de olefinas, lo que invalida al modelado del decaimiento de la actividad catalítica como una función explícita del tiempo de permanencia del catalizador en la corriente reaccionante y propone la necesidad de estimar esta actividad como función de la conversión de hidrocarburos. En general, esta tasa se incrementa cuando el catalizador es más ácido. Usualmente la generación de coque requiere de una fuente de hidrógeno (que funciona como precursor), por lo que la transferencia de hidrógeno juega un papel muy importante. El mecanismo global de la formación de coque es complicado y comprende pasos como: adsorción, deshidrogenación, condensación, polimerización y

ciclización de fragmentos deficientes de hidrógeno para formar residuos polinucleares (Decrooq, 1984). El coque puede ser clasificado en cuatro categorías:

- Coque catalítico.- Formado a partir de las reacciones catalizadas por un sitio ácido, las cuales dependen del tiempo de residencia en el reactor.
- Coque contaminante.- Formado por la acción catalítica de venenos metálicos tales como níquel o vanadio.
- Coque aditivo o de Conradson.- Deficiente en hidrógeno, correlacionado directamente con el peso molecular promedio y con la fracción másica de nitrógeno en la alimentación.
- Cat-to-oil.- Aquellas especies que quedan adsorbidas a la superficie del catalizador, sin experimentar reacciones químicas importantes, y serán quemadas en el regenerador.

Mecanismo de la Desactivación del Catalizador

Desde el punto de vista de la desactivación del catalizador puede encontrarse que, como en el caso de la cinética, se utilizan ajustes no fenomenológicos. Uno de los más comunes es la expresión propuesta por Voorhies (1945), cuya forma general relaciona explícitamente a la cantidad de coque formado con el tiempo de residencia del catalizador en el reactor (ec. 2.7).

$$C_c = A t^m \quad (2.7)$$

donde A y m son "constantes" que se "ajustan" a los resultados observados. Aunque esta expresión es útil en el modelado de la tasa de formación de coque, puede notarse que carece de la influencia del proceso, *i.e.* la tasa de formación de coque es la misma para cualquier tipo de alimentación, cualquier relación catalizador/gasóleo (C/O) o cualquier conversión de gasóleo.

Froment y Bischoff (1962) propusieron expresiones que relacionan la actividad remanente del catalizador (Φ) con la fracción de superficie no bloqueada por el coque, y por tanto, disponible para reacción (ecs. 2.8a y b), sin embargo la primera de estas expresiones es básicamente la misma que la proposición de Voorhies, definida para un cierto rango de operación (Wolf y Alfani, 1982).

$$\Phi = \exp (-A C_C) \quad (2.8a)$$

$$\Phi = 1 / (1 + A C_C) \quad (2.8b)$$

Szepe y Levenspiel (1968) relacionaron la actividad remanente del catalizador con la fracción de sitios activos que quedan libres para reacción, proponiendo que la tasa de pérdida de actividad puede modelarse desde dos puntos de vista equivalentes: como una función de ella misma (ec. 2.9), o por una cinética de segundo orden respecto de la concentración de gasóleo sin convertir en el reactor (ec. 2.10).

$$-\frac{d\Phi}{dt} = k_d \Phi^n \quad (2.9)$$

$$-\frac{d\Phi}{dt} = k'_d C_{\text{sol}}^2 \Phi \quad (2.10)$$

donde k_d , la constante cinética de la expresión de desactivación, se conoce como "factor de craqueabilidad" del gasóleo. Esta representación sigue siendo aceptada actualmente.

Otro problema que se tiene al considerar la formación de coque en función del tiempo de residencia, únicamente, es que no se consideran los problemas derivados de una modificación en las condiciones de operación (flujos, temperaturas, etc.) por lo que no pueden ser modelados.

A fin de ser más fundamentales, en el presente trabajo se propone una representación de la actividad remanente del catalizador, relativa a la conversión de gasóleo alcanzada (ec. 2.11), la cual es función de los balances de materia y energía. Se propone un factor "similar" al de refractabilidad del gasóleo (α) como parámetro de ajuste. Éste dependerá, en principio, del tipo de gasóleo alimentado; por tanto, $\alpha \ll 1$

representará un gasóleo que casi no produce coque durante su craqueo, por lo que el catalizador no presentaría una desactivación aparentemente rápida, y α será mayor para un combustible más rico en compuestos pesados. El valor utilizado durante la simulación del estado estacionario de la unidad fue $\alpha = 0.12$, ya que fue con el que se obtuvo el mejor ajuste de los datos de operación disponibles. En la gráfica de la función Φ (Fig. 2.1) se puede notar que si se espera que el gasóleo sea más refractario se deberá proponer un factor α mayor, de tal forma que se obtenga una desactivación más rápida del catalizador.

$$\Phi|_z = \exp \left[\frac{\alpha(\mu_{\text{hfo}}|_z - 1)}{\omega_{c\infty} - \mu_{\text{hfo}}|_z} \right] \quad (2.11)$$

donde $\mu_{\text{hfo}}|_z = (\text{masa de gasóleo}|_z)/(\text{masa de gasóleo alimentada})$.

Como se puede notar, este modelo toma en cuenta tanto a la conversión del gasóleo como a la fracción másica crítica de coque, para la que el catalizador está completamente desactivado ($\omega_{c\infty}$). Este parámetro depende del catalizador utilizado. Para el caso estudiado, el catalizador se encuentra desactivado si la fracción másica de coque en el sólido es mayor al 4%, según los datos de operación disponibles. Se muestran los perfiles de actividad generados (Fig. 2.1).

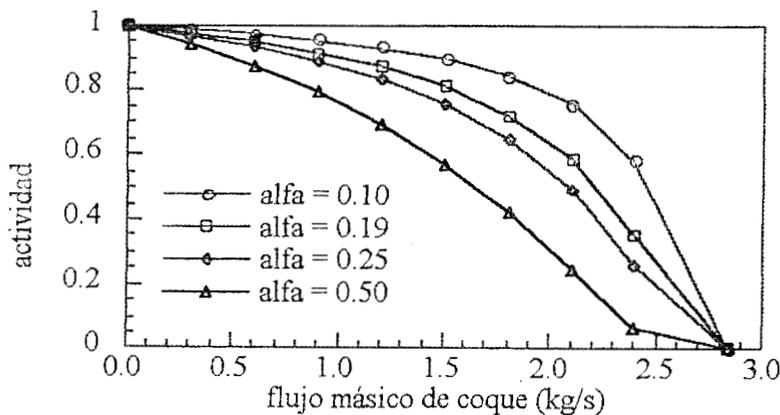


Fig. 2.1. Perfiles de actividad en función de la formación de coque

Una vez que la función de desactivación propuesta ha sido implementada en el modelo del reactor de lecho transportado, se pueden obtener perfiles axiales de actividad catalítica (Fig. 2.2). Se puede notar, cualitativamente, que el perfil es de la forma esperada. Es importante observar que el decaimiento a la entrada del reactor se nota más lento que en el caso en el que se propone como una función del tiempo de residencia. Además, este perfil se modificará para diferentes condiciones de reacción y de craqueabilidad propuestas.

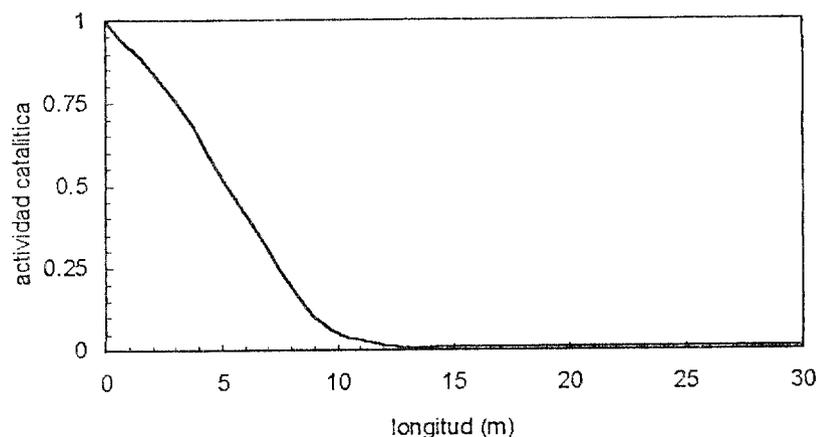
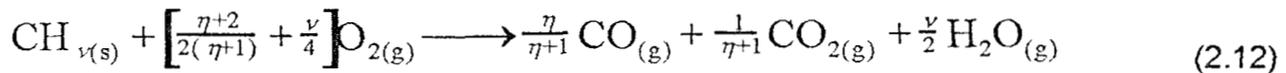


Fig. 2.2. Perfiles axiales de actividad catalítica para $\alpha = 0.12$.

Mecanismo de la Regeneración

Una vez que el catalizador ha viajado con el gasóleo, produciéndose las reacciones de desintegración, es pasado a través de un ciclón donde se separa de la mezcla gaseosa de productos. De ahí, es descargado en el regenerador, cuya función es promover la combustión del coque formado con la consiguiente reactivación del catalizador. En esta etapa se llevan a cabo reacciones heterogéneas, gas-sólido, no catalíticas y, dado que el catalizador contiene algunos aditivos que promueven la oxidación del coque, también hay reacciones catalíticas. Los productos de la reacción son CO, CO₂, H₂O y trazas de óxidos de azufre y nitrógeno. Aun en la actualidad, este mecanismo es desconocido. Sin embargo, se ha propuesto que la oxidación se lleva a cabo siguiendo una cinética de primer orden con respecto del oxígeno, y del coque. En este trabajo se utiliza la cinética

propuesta por Krishna y Parkin (1985) (ec. 2.12). Estos autores proporcionan valores para las energías de activación, tanto de la reacción como de la relación $\eta = \text{CO} / \text{CO}_2$, la cual es el cociente de las constantes de formación de CO y CO₂. Los valores propuestos están de acuerdo con los que Lee *et al.* (1989) obtuvieron para la misma reacción.



Se estima que $E_{\eta}/R_g = 6240$ K. y considerando que $\text{CO}_2/\text{CO} = 1$ entre los 870 K y los 920 K (Wolf y Alfani, 1982), se puede estimar el "factor de frecuencia" para η con un valor entre $0.870 < \eta_0 < 1.335$. Luego, para el coque se puede proponer una fórmula mínima $(\text{C}_3\text{H}_4)_m$, con la cual se puede deducir un valor del parámetro estequiométrico $\nu = 4/3$. La expresión cinética propuesta se presenta en la ecuación 2.13.

$$R_{\text{coque}} = k_{\text{oxo}} \rho_{\text{coque}} e^{-\gamma_{\text{oxo}}/R_g T} \text{CO}_2 \quad (2.13)$$

Es importante notar que ésta tasa de reacción no considera a la concentración de coque como variable. Esto se debe a que en las reacciones heterogéneas, no catalíticas, la actividad del sólido permanece constante a lo largo del tiempo de reacción, volviéndose de cero al momento de que este se acaba (ver, por ejemplo: Levenspiel, 1972). Por ello, el coque se evaluará mediante un balance de masa independiente en el modelo del reactor (Capítulo IV).

Sumario del Capítulo

Se estudió al grupo de reacciones que se denominan "cinética de desintegración de gasóleos". En el caso de la cinética de craqueo del gasóleo y sus productos, se propuso un mecanismo de reacción, el cual consiste de cinco pseudoespecies aglomeradas. Los aglomerados se seleccionaron según su punto de ebullición, criterio comúnmente

aceptado para esta reacción. Los grupos propuestos se eligieron por estar disponibles en los datos de operación. Esta es una de las aportaciones más importantes de este trabajo.

Una de las especies propuestas fue el coque. Se encontró que, según los resultados reportados, este compuesto se compone de una mezcla de hidrocarburos. Por lo tanto, sus características, tales como densidad o peso molecular, son difíciles de evaluar, así que en este trabajo no se considerarán de manera explícita.

El fenómeno de desactivación del catalizador, fue estudiado también. Se encontró que en el proceso de desintegración de gasóleos existen dos clases principales de desactivación:

- Irreversible.- Debida a envenenamiento, la cual toma un tiempo del orden de los tiempos promedio de destrucción del catalizador por atrición e impacto. Dado que este proceso es "lento" en la escala de tiempos que utilizará el modelo, fue despreciado.
- Reversible.- La cual tiene lugar rápidamente, en intervalos del orden del tiempo de residencia del catalizador en el reactor de la unidad de FCC. Ésta se debe principalmente al depósito de coque en la superficie catalítica, lo cual obstruye los poros del catalizador impidiendo, por lo tanto, las reacciones de craqueo. Para este segundo tipo de desactivación se propuso un modelo que persigue ser más fundamental que los utilizados normalmente, al relacionar la actividad catalítica remanente con la conversión que el gasóleo ha alcanzado, en vez de con el tiempo de residencia del catalizador en el reactor.

Estas reacciones de desactivación fueron modeladas utilizando una función integrada que contempla a los balances de materia y energía. Así, la cantidad de coque presente en el catalizador es función de la conversión que haya experimentado el gasóleo. Además, esta forma de proponer la actividad remanente del catalizador permite evaluar el efecto que tiene el que el coque no sea completamente eliminado en el regenerador, el cual es muy importante según se verá en el capítulo VI. La forma de la función de actividad remanente propuesta se tomó por su similitud con las curvas de consumo de

sustrato en reacciones tipo Michaelis-Menten. Esta función es otra de las contribuciones importantes de esta tesis.

Finalmente, las reacciones que tienen lugar durante la regeneración del catalizador fueron estudiadas. Se encontró que se acostumbra agruparlas en dos grandes grupos:

- Combustión del coque.- Reacciones heterogéneas no catalíticas y catalíticas, relacionadas con la producción de CO, CO₂ y H₂O a partir del coque depositado en la superficie catalítica.
- Oxidación total del CO, homogénea, en fase gaseosa.

Las reacciones de combustión del coque se modelarán siguiendo un mecanismo propuesto en la literatura. Para ambos tipos de reacción se propuso una cinética de primer orden con respecto del oxígeno. En el caso de la combustión de coque, la densidad de éste también participa en la tasa de reacción pero, a diferencia de lo propuesto comúnmente, lo hace con un valor constante. Un balance de masa independiente será propuesto para el coque durante el desarrollo del modelo del regenerador, a fin de tomar en cuenta su consumo.

30 CINÉTICA DE LA DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA DE GASÓLEOS

CAPÍTULO III

SOBRE DINÁMICA Y CONTROLABILIDAD DE SISTEMAS NO LINEALES

Entre las cualidades del modelo desarrollado para el sistema de FCC está la de ser no lineal, *i.e.* posee algunos términos matemáticos que no son lineales. Esto se debe a que la dependencia de la tasa de reacción con la temperatura se expresa según la forma típica de Arrhenius, la cual es exponencial, y las variables de concentración y fracción volumétrica ocupada por el gas, se presentan como producto. En este capítulo se introducen algunas técnicas para el análisis de los aspectos de la dinámica de este tipo de sistemas los cuales, finalmente, determinarán factores como la controlabilidad y el "buen diseño" del proceso.

¿Por qué analizar modelos no lineales?

El análisis de la dinámica de procesos no lineales no es un tema nuevo. En la actualidad, existen varios métodos de análisis los cuales han sido aplicados exitosamente a procesos industriales. Las áreas que más han contribuido al desarrollo de estas herramientas se pueden englobar dentro de los conceptos de control de aeronaves y naves espaciales, robótica, ingeniería biomédica y, de nuestro interés, dinámica y control de procesos químicos. El estudio de estos últimos se ha vuelto sumamente importante, en particular a la luz de las actuales reglas de competitividad y de cuidado del ambiente a las que están sujetas las empresas químicas y petroquímicas. A pesar de no ser un campo nuevo, su desarrollo se ha visto motivado últimamente por diversos avances en la teoría y la tecnología disponibles, entre los que se pueden citar:

- Mejoras en los sistemas existentes para control de procesos.- Los sistemas de control lineales se basan en el supuesto de que si el proceso opera dentro de una "pequeña" región, entonces su dinámica se puede aproximar mediante un modelo lineal. Cuando se requiere que las condiciones de operación sean cambiadas o, simplemente, si existe una perturbación al proceso que sea suficientemente grande como para que la respuesta no caiga dentro de esa pequeña región, lo más probable será que el control lineal del proceso no opere de manera satisfactoria, ya que su diseño no le permitirá compensar las "no linealidades" del proceso (Kravaris y Chung,

1987). Por otro lado, en el caso de que se diseñe un control basado en un modelo no lineal del proceso, es de esperarse que el control sea capaz de hacerle frente a variaciones en las condiciones para una región de operación mayor.

- Análisis de no linealidades difíciles de evitar.- Cuando el comportamiento de un sistema puede ser aproximado de forma más o menos precisa mediante un modelo lineal, se dice que el sistema es "linealizable". Un ejemplo de ello es el movimiento del péndulo de un reloj mecánico, el cual nunca oscilará lo suficiente para que las no linealidades del sistema se vuelvan importantes. Sin embargo, existen otros procesos en los que la dinámica no se puede representar de manera adecuada mediante una ecuación, o un sistema de ecuaciones, lineal. Ejemplos de este tipo de sistemas son aquellos que incluyen fricción, saturación, zonas muertas o reacciones químicas (Ogata, 1980).
- Problemas de imprecisión del modelo.- Siempre que se modela un sistema se supone que los parámetros utilizados son conocidos. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la estimación de los parámetros no se puede llevar a cabo de manera perfecta. También durante la vida de servicio del sistema, los parámetros pueden ir cambiando. Ejemplos de ello son el desgaste de los equipos de proceso y la desactivación, tanto irreversible como reversible, de catalizadores. En este tipo de sistemas, modelos lineales pueden exhibir un mal comportamiento e inclusive predecir inestabilidad en sistemas que no la presentan (Skogestad y Morari, 1985).
- Simplicidad de los Modelos.- En el caso de que se requiera de un modelo preciso para un sistema común, puede ser posible que la inclusión de las no linealidades observadas, directamente en las ecuaciones propuestas lleve a obtener un esquema matemático más sencillo de entender y resolver que cuando se proponga un sistema linealizado punto a punto durante la evolución del proceso. De hecho, se puede proponer que para que un modelo no lineal se considere exitoso debe ser "más sencillo" que uno lineal que se desempeñe de forma equivalente (Slotine y Li, 1992). Esta proposición suena paradójica, pero se basa en el hecho de que el desempeño

del modelo no lineal debe ser mucho mejor que de uno lineal igualmente sencillo bajo las mismas circunstancias.

Existen más razones que se pueden proponer como motivación al uso de modelos no lineales de procesos, tales como el costo del desempeño no óptimo de un proceso mal diseñado. Pensando en las aplicaciones industriales, la extensión de las técnicas de modelado y análisis para sistemas lineales, a sistemas no lineales, puede resultar en una disminución de los tiempos de diseño y prueba de las plantas, con la consiguiente reducción de los respectivos costos. Y, por supuesto, puede significar también una disminución de los costos de operación de la planta (Morair, 1983).

En modelos de reactores químicos de parámetros aglomerados, como lo son los tanques perfectamente mezclados y los lechos fluidizados, por ejemplo, es común hablar de la multiplicidad de estados estacionarios que estas unidades pueden presentar, para un mismo conjunto de condiciones de operación. Este comportamiento es una manifestación de la no linealidad del modelo, y más aun, dado que se ha observado experimentalmente, se puede proponer que es una manifestación de la no linealidad del proceso en sí. Este comportamiento no se puede modelar utilizando un sistema de ecuaciones lineales (Shinsky, 1983).

Otro motivo para llevar a cabo el análisis de la dinámica de un proceso, utilizando un modelo no lineal, es la capacidad de predecir ciertos fenómenos específicos, como por ejemplo (Slotine y Li, 1992):

- Ciclos límite.- Algunos sistemas no lineales son capaces de presentar oscilaciones regulares sin necesidad de excitación externa. Estas oscilaciones se conocen como ciclos límite. Estos pueden exhibirse por una o varias variables del sistema. Para algunos procesos químicos, como es el caso de reactores de tanque agitado controlados en el estado intermedio de operación, la correcta determinación de estos es sumamente importante. Los ciclos límite pueden presentarse también en sistemas lineales, como en los sistemas masa - resorte sin amortiguamiento o cuando el sistema se estimula mediante un cambio senoidal en las condiciones de entrada,

pero estos ciclos difieren de los de los sistemas no lineales en diversos aspectos: Primero, la amplitud de los ciclos límite en sistemas no lineales es independiente de la condición inicial del sistema, en tanto que en sistemas lineales ésta depende de sus condiciones iniciales. En segundo, los sistemas lineales que presentan este comportamiento son muy sensibles a los parámetros del sistema, en tanto que para un proceso no lineal este puede no ser el caso.

- Bifurcación.- Conforme los parámetros de un sistema van cambiando, su estabilidad en el estado estacionario y el número de éstos estados puede cambiar. Tal es el caso de la dispersión de humos, por ejemplo, que al abandonar una chimenea, debido a su densidad inferior, sufren un proceso de aceleración en el aire, para después de alcanzar una velocidad crítica empezar a separarse, hasta terminar diluyéndose en la atmósfera. En estos casos se acostumbra hablar de la bifurcación del estado del sistema.
- Caos.- Para sistemas lineales estables, pequeñas diferencias en las condiciones de entrada pueden ocasionar, solamente, pequeñas diferencias en las condiciones de salida. Sin embargo, para sistemas no lineales este puede no ser el caso. Una de las manifestaciones de esto es el fenómeno que se presenta cuando un sistema es extremadamente sensible a las condiciones de entrada, tal que puede experimentar cambios muy bruscos en sus condiciones de salida después de un cambio pequeño en las condiciones de entrada. Cuando estos cambios se vuelven muy difíciles de predecir se dice que el sistema exhibe un "comportamiento caótico". Es importante notar que caos no es lo mismo que sensibilidad paramétrica o que movimiento aleatorio. En el caso de un movimiento caótico, el problema que se enfrenta es determinístico, por lo que se ha de disponer de un modelo acertado y de mediciones precisas de valores de entrada del modelo. El fenómeno de caos se observa en sistemas como el flujo de fluidos (turbulencia), la dinámica atmosférica y en sistemas vibratoriales y oscilatorios, por ejemplo.

El sistema a modelar es un típico ejemplo de un proceso que posee algunas de las particularidades descritas, lo que representa una oportunidad para llevar a cabo un estudio desde la perspectiva de los modelos no lineales.

Estabilidad

Conceptos Preliminares

Para que un proceso pueda ser considerado como un sistema controlable, usualmente se requiere que su estado estacionario de operación sea estable. A esta regla existen algunas excepciones, una de las cuales es el reactor de tanque agitado (Shinsky, 1983), sistema que ocupará el punto principal sobre el análisis de controlabilidad de la unidad de FCC.

Uno de los métodos más formales disponibles para analizar la estabilidad de sistemas no lineales fue dado por Alexandr Mikhailovich Lyapunov en 1892, en su trabajo acerca del "Problema General de Estabilidad del Movimiento". Básicamente este método se divide en dos partes, las cuales son llamadas el método indirecto o de linealización y el método directo. A fin de poder abordar la descripción de los métodos de Lyapunov se exponen algunos conceptos generales (Slotine y Li, 1992). El sistema dinámico no lineal se refiere a aquellos que pueden ser representados por un conjunto de ecuaciones diferenciales no lineales, de la forma (3.1).

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t) \quad (3.1)$$

donde \mathbf{f} es un vector ($n \times 1$) de funciones no lineales y \mathbf{x} es el vector ($n \times 1$) de estados del sistema. Se acostumbra llamar "punto" a un valor particular del vector de estados, ya que corresponde a un punto en el espacio \mathbb{R}^n de estado. Una solución $\mathbf{x}(t)$ de 3.1 corresponde a una trayectoria en el espacio de estado, la cual se dibuja conforme t varía de cero a infinito.

Un caso particular es cuando el sistema está compuesto de un conjunto de ecuaciones lineales. En este caso se le llama sistema lineal y se expresa de la forma (3.2).

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}\mathbf{x} \quad (3.2)$$

donde \mathbf{A} es una matriz ($n \times n$), la cual puede ser una función del tiempo.

Se dice que el sistema (3.1) es autónomo si ninguna de las funciones del vector \mathbf{f} depende explícitamente del tiempo. En cualquier otro caso, el sistema no es autónomo. La diferencia principal entre un sistema autónomo y uno que no lo es radica en que, para el primero, la trayectoria de solución es independiente de cual sea el momento utilizado como tiempo inicial, en tanto que para el segundo, éste no es el caso.

Si en un sistema de la forma (3.1) la trayectoria de solución corresponde a un punto único \mathbf{x}^* , se dice que esa solución es un punto de equilibrio del sistema. En otras palabras, el punto \mathbf{x}^* satisface, en cualquier momento, que la derivada respecto del tiempo es nula (ec. 3.3).

$$\mathbf{0} = \mathbf{f}(\mathbf{x}^*) \quad (3.3)$$

Ahora bien, considérese que el punto $\mathbf{x} = \mathbf{0}$ es de equilibrio. Defínase \mathbf{B}_R como una vecindad de radio $R > 0$ (o región esférica, si se habla de tres dimensiones), $\|\mathbf{x}\| < R$, en el espacio de estado y \mathbf{S}_R como la región envolvente de esa vecindad $\|\mathbf{x}\| = R$.

Definición. Estabilidad de Lyapunov. Se dice que el punto de equilibrio $\mathbf{x} = \mathbf{0}$ es estable si, para cualquier $R > 0$ existe $r > 0$ tal que si $\|\mathbf{x}(t=0)\| < r$, entonces $\|\mathbf{x}(t)\| < R$ para todo $t \geq 0$. En cualquier otro caso, el punto es inestable.

Esencialmente, estabilidad en el sentido de Lyapunov significa que si existe una vecindad de radio R arbitrario alrededor del origen, siempre es posible encontrar un valor $r(R)$ tal que si el sistema describe una trayectoria ubicada dentro de la vecindad \mathbf{B}_r , al

tiempo cero, eventualmente alcanzará el origen. Lo opuesto se aplica para puntos inestables. A un punto que es estable en el sentido de Lyapunov se le llama marginalmente estable.

A pesar de que la estabilidad de Lyapunov es una definición poderosa, para algunas aplicaciones no es suficiente. En ingeniería se utiliza adicionalmente la siguiente definición:

Definición. Un punto de equilibrio $x = 0$ es asintóticamente estable si es marginalmente estable y, además, existe algún valor $r > 0$ tal que $\|x(t=0)\| < r$ implique que $x(t) \rightarrow 0$ conforme $t \rightarrow \infty$.

En otras palabras, el que un punto de equilibrio sea asintóticamente estable implica que cualquier trayectoria que sea escogida suficientemente cerca al origen, convergerá a éste conforme el tiempo corra. La vecindad B_r se suele llamar dominio de atracción del punto 0.

Otro problema que se tiene es que las definiciones anteriores establecen que se obtendrá una convergencia hacia el origen. Sin embargo, en ciertas ocasiones es necesario estimar qué tan rápido se llevará a cabo. A este tópico se refiere la siguiente definición:

Definición. Se dice que un punto de equilibrio $x = 0$ es exponencialmente estable si existen dos números $\alpha > 0$ y $\lambda > 0$ tal que:

$$\forall t > 0, \|x(t)\| \leq \alpha \|x(t=0)\| e^{-\lambda t} \text{ en alguna vecindad } B_r \text{ alrededor del origen.}$$

En otras palabras, esta definición dice que un sistema será exponencialmente estable si su convergencia al origen es más rápida que la de una función exponencial. El número λ se llama la tasa de convergencia.

Hasta aquí, las definiciones dadas sirven para caracterizar el comportamiento local del sistema, esto es, como se comporta un sistema después de que se evaluó una trayectoria de solución cerca del origen. Así, las tres anteriores definiciones caracterizan la estabilidad local del punto de equilibrio. Considérese ahora la siguiente definición:

Definición. Si se puede asegurar estabilidad asintótica, o exponencial, para cualquier estado inicial del sistema, se dice que el punto de equilibrio es asintótica o exponencialmente, respectivamente, estable de manera global.

Linealización y Estabilidad Local. Método Indirecto de Lyapunov

Considérese un sistema autónomo de la forma (3.1), en el cual las funciones de f son continuamente diferenciables. Entonces, el sistema dinámico puede ser representado por (3.4):

$$\dot{\mathbf{x}} = \left(\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} \right)_{\mathbf{x}=\mathbf{0}} \mathbf{x} + \mathbf{f}_{t.o.s}(\mathbf{x}) \quad (3.4)$$

donde $\mathbf{f}_{t.o.s}$ se refiere a términos de orden mayor a uno. Esta representación lineal es una serie de Taylor acotada en el término de primer orden, dado que $\mathbf{f}(\mathbf{0}) = \mathbf{0}$, ya que el origen es un punto de equilibrio, y representa la linealización o aproximación lineal al sistema original alrededor del punto $\mathbf{x} = \mathbf{0}$.

Una vez que se ha linealizado al sistema se puede aplicar el siguiente resultado:

Teorema (Método Indirecto de Lyapunov).

- Si un sistema linealizado es estrictamente estable, *i.e.* si todos los valores propios de la matriz jacobiana se encuentran en el lado izquierdo del plano complejo, entonces el punto de equilibrio, calculado para el sistema no lineal, es asintóticamente estable.
- Si el sistema linealizado es inestable, *i.e.* si al menos uno de los valores propios de la matriz jacobiana se localiza estrictamente en el lado derecho del plano complejo, entonces el punto de equilibrio, calculado para el sistema no lineal, es inestable.
- Si el sistema linealizado es marginalmente estable, *i.e.*, casi todos los valores propios de la matriz jacobiana se localizan en el lado izquierdo del plano complejo, pero al menos uno está sobre el eje $j\omega$, entonces no se puede obtener ninguna conclusión acerca de la estabilidad del punto de equilibrio del sistema no lineal.

Método Directo de Lyapunov

La derivación del método directo es una extensión de una simple observación física: Si la energía total de un sistema mecánico o eléctrico es continuamente disipada, entonces el sistema, sea lineal o no, llegará eventualmente a un punto de equilibrio estático. Por lo tanto, se puede analizar la estabilidad de un punto mediante el análisis de una única función escalar: la energía total. La base del método directo es la generación de una función "similar a la energía total", que de ahora en adelante se llamará función de Lyapunov, para el sistema bajo análisis, y luego, examinar su evolución en el tiempo. De esta forma, se espera poder determinar la estabilidad de un punto de equilibrio sin la necesidad de resolver el sistema. Esta función de Lyapunov debe tener dos propiedades:

- Debe ser estrictamente positiva, excepto en el caso en que tanto la variable de estado como su derivada sean nulas. Esta propiedad se acostumbra mencionar como que la función debe ser positiva definida. Ésta es su analogía con la energía.
- Debe ser monótonamente decreciente cuando las funciones $f(x)$ y los estados x (ver ec. 3.1) evolucionen en el tiempo. Ésta es su analogía con la disipación energética.

A fin de afinar los detalles relativos a las características de la función se exponen las siguientes definiciones:

Definición.- Una función escalar y continua $V(x)$ es positiva definida localmente si $V(0) = 0$ y, para una cierta vecindad B_{R_0} se cumple que $\forall x \in B_{R_0}$, si $x \neq 0 \Rightarrow V(x) > 0$.

Esta definición establece, únicamente, que la función V tiene un solo mínimo, el cual se localiza en $x = 0$. A partir de esta definición se dice también que una función W es negativa definida, si la función definida por $V = -W$ es positiva definida. La función V es positiva semidefinida si $V(0) = 0$ y si $x \neq 0 \Rightarrow V(x) \geq 0$. Y, la función W es negativa semidefinida si la función $V = -W$ es positiva semidefinida.

Dado que el punto de equilibrio es una función del tiempo, entonces la función $V(x)$ es una función implícita del tiempo. Suponiendo que esta función es diferenciable, su derivada con respecto al tiempo se expresa como sigue.

$$\dot{V} = \frac{\partial V}{\partial x} \dot{x} = \frac{\partial V}{\partial x} f(x) \quad (3.5)$$

Esto significa que, dado que x satisface las ecuaciones de estado del sistema autónomo (ec. 3.1), la derivada de V con respecto del tiempo solo depende de x . Esto nos permite dar la definición formal de una función de Lyapunov, así como la condensación de los resultados anteriores:

Definición.- Si en una vecindad B_{R_0} , la función $V(x)$ es positiva definida y tiene derivadas continuas, y si su derivada a lo largo de las trayectorias de solución del sistema (ec. 3.5) es negativa semidefinida, entonces $V(x)$ es una función de Lyapunov para el sistema (3.1).

Teorema de Lyapunov para la estabilidad local.- Si dentro de una región \mathbf{B} en \mathbb{R}^n , existe una función escalar $V(\mathbf{x})$ en \mathbb{R} , \mathbf{x} en \mathbb{R}^n , con primeras derivadas respecto del tiempo continuas tal que:

- $V(\mathbf{x})$ es positiva definida localmente en esa región \mathbf{B} ,
- $\partial V(\mathbf{x})/\partial t$ es negativa semidefinida localmente en esa región \mathbf{B} ,

entonces, el punto de equilibrio $\mathbf{0}$ es estable en \mathbf{B} . Si $\partial V(\mathbf{x})/\partial t$ es negativa definida, entonces el punto $\mathbf{0}$ es asintóticamente estable en \mathbf{B} .

Este último teorema se aplicará en el análisis de la estabilidad local del modelo de la unidad de FCC, ya que el dominio de las variables de interés se encuentra acotado por su naturaleza física (no hay concentraciones o fracciones vacías infinitas o negativas). A fin de completar las ideas expuestas, se presenta a continuación la generalización del teorema anterior, la cual involucra, además de las condiciones del resultado previo, la expansión de la vecindad \mathbf{B}_{R_0} sobre el dominio completo del espacio de estado y requiere que la función $V(\mathbf{x})$ sea ilimitada radialmente, lo que significa que tienda a infinito cuando \mathbf{x} tiende a infinito en cualquier dirección.

Teorema de Lyapunov para la estabilidad global.- Si existe una función escalar $V(\mathbf{x})$ en \mathbb{R} , \mathbf{x} en \mathbb{R}^n , con primeras derivadas respecto del tiempo continuas tal que:

- $V(\mathbf{x})$ es positiva definida localmente en esa región \mathbf{B} ,
- $\partial V(\mathbf{x})/\partial t$ es negativa semidefinida localmente en esa región \mathbf{B} ,
- $V(\mathbf{x})$ tiende a infinito cuando la norma de \mathbf{x} tiende a infinito,

entonces el punto $\mathbf{0}$ es globalmente estable.

Es importante notar que para un mismo sistema pueden existir diferentes funciones de Lyapunov. Un ejemplo es que si V es una función de Lyapunov, $V_1 = \rho V^\alpha$ ($\alpha \geq 1$, $\rho \in \mathbb{R}$) también lo es.

El respaldo teórico hasta aquí expuesto se basa en la suposición de que se conoce una función explícita de Lyapunov. El problema es, entonces, como hallar una función de Lyapunov para un problema específico. En la actualidad este problema no ha sido resuelto en general. Para un sistema autónomo no lineal, uno de los métodos que sugiere un candidato a ser función de Lyapunov es el teorema de Krasovskii. La función sugerida es $V = \mathbf{f}^T \mathbf{f}$. El teorema sirve para corroborar cuando, en realidad, esta elección tan sencilla puede ser utilizada como la susodicha función.

Teorema de Krasovskii.- Considérese un sistema autónomo de la forma $\mathbf{dx}/dt = \mathbf{f}(\mathbf{x})$, cuyo punto de equilibrio es el origen. Sea $\mathbf{J}(\mathbf{x})$ la matriz jacobiana de ese sistema. Si la matriz definida por:

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = -(\mathbf{J}(\mathbf{x}) + \mathbf{J}^T(\mathbf{x}))$$

es positiva definida en una cierta vecindad, entonces el punto de origen ($\mathbf{x} = \mathbf{0}$) es asintóticamente estable. Además, una posible función de Lyapunov para ese sistema es $V(\mathbf{x}) = \mathbf{f}^T(\mathbf{x}) \mathbf{f}(\mathbf{x})$.

Aunque no se pretende probar este teorema, es importante notar que para la propuesta función de Lyapunov, haciendo uso del hecho de que $\partial \mathbf{f} / \partial t = \mathbf{J} \mathbf{f}$, la derivada puede ser calculada como sigue (ec. 3.6).

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \mathbf{f}^T \dot{\mathbf{f}} + \dot{\mathbf{f}}^T \mathbf{f} = \mathbf{f}^T \mathbf{J} \mathbf{f} + \mathbf{f}^T \mathbf{J}^T \mathbf{f} = -\mathbf{f}^T \mathbf{F} \mathbf{f} \tag{3.6}$$

De esta forma, se nota que si \mathbf{F} es positiva definida, $\partial V / \partial t$ será negativa definida. Por lo tanto, de acuerdo con el método directo de Lyapunov, el origen será asintóticamente estable.

Acerca de la Controlabilidad de Procesos Químicos

Dentro del campo de la Ingeniería de Procesos hay varias áreas, relacionadas entre sí, que tienen que ver con dos etapas muy importantes del desarrollo de un proceso: el *diseño* y el *control*. El estudio de esta interrelación se ha vuelto uno de los tópicos de estudio teórico-práctico más importantes (Morari, 1992; Ogunnaike, 1995). Un término que ha surgido de este estudio es *controlabilidad*. Como se expondrá en seguida, se ha propuesto que propiedad es una de las más importantes a analizar en el diseño y control de procesos químicos.

La evolución experimentada por las plantas de proceso, el cambio en las condiciones de trabajo, el aumento en los precios de materias primas y servicios, y la cada vez más rigurosa y necesaria conciencia del impacto ambiental que una planta puede tener, han provocado que los sistemas de control se vuelvan cada vez más precisos y eficientes. Sin embargo, un proceso puede presentar características intrínsecas que ocasionen que su control sea muy difícil o, en el peor de los casos, imposible. Además, cabe notar que si esas particularidades son intrínsecas al proceso, se puede dar el caso en el que un "control simple" tenga un "desempeño muy satisfactorio" al ser aplicado en un proceso "bien diseñado", y un control "sofisticado" no tenga "un buen desempeño" en un proceso cuyo diseño no haya sido "tan bueno" Ziegler y Nichols (1943) fueron los primeros en publicar esa observación.

Las ideas anteriores se basan en una serie de conceptos cualitativos. Como tales, la respuesta que se había tenido desde hace muchos años había sido cualitativa y, en su mayoría, consecuencia de la experiencia en la operación de un proceso en particular. En este campo nacieron las "heurísticas" o "reglas de dedo"; aproximación que es aun vigente en campos donde la precisión no es una limitante, como por ejemplo en el "control vago" o "fuzzy control" (Tong, 1977). Sin embargo, también se empezaron a cuantificar causas que dependían del diseño del proceso como, por ejemplo, en el caso de reactores con reacciones exotérmicas (Van Heerden, 1953) o la imposibilidad de llevar a cabo la acción de control deseada de manera instantánea debido a limitaciones físicas (Ziegler y Nichols, 1943). De manera más reciente, la gran integración de

procesos, motivada por el ahorro de energía y las restricciones ambientales, principalmente, promovió el estudio a fondo de la integración y la síntesis de procesos. Sin embargo, el comienzo fue lento, ya que en repetidas ocasiones las mejoras logradas no contaban con un respaldo “sólido” desde el punto de vista teórico (Lenhoff y Morari, 1982).

El paradigma del diseño de procesos se puede ver como una secuencia iterativa de pasos de decisión y evaluación. El sistema deberá ser diseñado tal que posea la capacidad de reaccionar a cambios en la demanda, especificaciones, materias primas o en el ambiente, de una manera económica y segura. Durante la operación, los sistemas de control supervisorios y regulatorios son los responsables de adaptar el proceso a estos cambios. Sin embargo, el desempeño del sistema de control no solo depende de sí mismo, sino también de factores relativos al proceso mismo. De hecho, la capacidad del control tiene un límite. Por ejemplo, la aceleración de un auto familiar nunca igualará a la de un Fórmula 1, sin importar la capacidad del sistema de control de inyección de combustible (Slotine y Li, 1992). De aquí, es evidente que, en general, la capacidad de reacción del sistema solo podrá ser garantizada si los requerimientos de control se consideran desde la etapa de diseño. Al menos conceptualmente, hay dos características que se deberán distinguir: flexibilidad, *i.e.* la capacidad del sistema de manejar una nueva situación al operar en estado estacionario; y controlabilidad, *i.e.* la capacidad del sistema de cambiar de un estado estacionario a otro de una manera aceptable. Obviamente, la controlabilidad requiere flexibilidad (Morari, 1983; 1992). En este trabajo, se entenderá controlabilidad como la cualidad del proceso, relativa a su diseño únicamente, independiente de la forma del control que le sea asignado, que le permita cambiar de manera satisfactoriamente rápida y “suave” de una condición de operación a otra. Esta propiedad, a la vez, tendrá repercusión en la “facilidad” de su control. Así, tiempos “largos” de respuesta a una cierta acción (ya sea de control o alguna perturbación), respuesta inversa (por definir enseguida) y problemas de estabilidad a lazo abierto son factores que deterioran la controlabilidad. Por lo tanto, ésta es altamente

sensible a la integración del proceso y, en la mayoría de los casos, varía en relación inversa a ella (Morari, 1983).

A fin de cuantificar la controlabilidad del proceso para sistemas lineales, se ha propuesto una gama de "pruebas" tales como los análisis de estabilidad vía la localización de los polos y ceros del sistema. Los ceros de la función de transferencia, en sistemas lineales, que se localizan del lado derecho del plano complejo producen algunos efectos no deseados en la dinámica del sistema (p.ej. Wolff *et al.*, 1992). Una característica muy importante es que los ceros de un sistema son invariantes bajo retroalimentación de los estados o las salidas del sistema y, además, son los polos de la inversa del modelo de la planta (Holt y Morari, 1985), que es en la que se basa el control (García y Morari, 1982). En el caso de sistemas lineales con una sola entrada y una sola salida (SISO) hay dos importantes manifestaciones: bloqueo de la respuesta y respuesta inversa. Bloqueo de la respuesta se refiere a que si la función de transferencia es cero en un cierto punto z , entonces existe una entrada de la forma e^{zt} tal que, para un cierto conjunto de condiciones iniciales, dará una respuesta nula para cualquier tiempo después de que la entrada fue dada. Respuesta inversa se le llama al fenómeno que ocurre cuando la respuesta inicial de un proceso es en el sentido opuesto a la respuesta que se presentará finalmente (Inoya y Altpeter, 1962; Waller y Nygårdas, 1975). A fin de ver porque este fenómeno deteriora la controlabilidad, se le puede comparar con un automóvil que respondiera inicialmente yendo hacia la izquierda después de que el volante ha sido girado hacia la derecha, pero que finalmente viajara hacia la derecha después de un cierto tiempo. Holt y Morari (1985b) explican que si en un sistema SISO la función de transferencia posee un número impar de ceros con parte real positiva, el sistema exhibirá respuesta inversa cuando sea perturbado por una entrada en escalón. En el caso de que el número de ceros con parte real positiva sea par, la respuesta empezará en el sentido esperado, cambiará al sentido inverso y eventualmente volverá a cambiar al sentido correcto.

Aun en el caso de sistemas lineales con múltiples entradas y múltiples salidas (MIMO) el concepto de ceros es difícil de extender (Holt y Morari, 1985b). Para estos

sistemas la función de transferencia se presenta en forma de una matriz. Aunque ésta puede tener varios ceros del lado derecho del plano complejo, aquellos que presentan analogía con el comportamiento de bloqueo a la respuesta de sistemas SISO solo son los que hacen que el rango de la matriz de transferencia disminuya. Éstos son llamados los ceros de transmisión. Respecto de la respuesta inversa, la analogía que ha sido propuesta es la siguiente:

Teorema (Holt y Morari, 1985b).- Sea la siguiente función de transferencia de un sistema MIMO lineal:

$$G(s) = \begin{pmatrix} g_{11}(s) & G_{12}(s) \\ G_{21}(s) & G_{22}(s) \end{pmatrix}$$

donde $g_{11}(s)$ es un escalar y las otras matrices están dimensionadas correctamente. Si $G(s)$ posee un número impar de ceros y $G_{22}^{-1}(s)$ es estable, entonces para una cierta colección de entradas al sistema, que estarán fijas por algún control, se obtendrá respuesta inversa en la primera salida del sistema al perturbar la primera de las entradas.

El problema de este teorema es que, en sistemas MIMO lineales, se puede obtener respuesta inversa debido a la interacción entre variables, sin tener que ver con los ceros de transferencia del sistema (*idem.*). El caso particular definido por el teorema se utilizará en el análisis de la unidad de FCC.

El cálculo formal de la dinámica cero de sistemas está fuera del alcance este trabajo. Sin embargo, la siguiente idea intuitiva se utilizará en la descripción del modelo no lineal. A fin de extender los conceptos mencionados a sistemas no lineales, Kravaris y Kantor (1990) y Daoutidis y Kravaris (1991) propusieron una relación adicional. Dado un modelo lineal para un proceso MIMO, se pueden encontrar ciertas características relacionadas entre sí. En el caso de que el modelo sea "invertible", *i.e.* que exista la inversa de la matriz de transformación de Laplace del sistema original, de tal forma que la acción sobre las variables manipulables sea descrita por el valor de las salidas del modelo, entonces la dinámica de este nuevo sistema, inverso, el cual es función

únicamente de las propiedades del sistema original, será llamada la dinámica cero sin forzamiento del sistema. Como puede notarse, el sistema inverso deberá cumplir con presentar los polos del sistema original en el lugar de sus ceros y los ceros originales en el lugar de sus polos. Además, de la estabilidad de este nuevo sistema se podrá inferir la estabilidad del sistema original al ser sometido a retroalimentación, ya que de no ser estable su inversa, el control del sistema será inestable (García y Morari, 1982). En el caso de que el modelo del sistema sea no lineal, entonces su función de transferencia no existe. Sin embargo, el modelo de las entradas puede ser calculado en función de sus salidas, *i.e.* existe alguna interpretación de su inversa. Y dado que es un sistema dinámico, esta inversa presentará una dinámica también. Por ello, para un sistema no lineal, tendrá sentido hablar de su dinámica cero.

Otro factor que limita la controlabilidad del sistema es el tiempo muerto (Holt y Morari, 1995a). El tiempo muerto puede afectar de manera negativa el desempeño de un proceso. Desde el punto de vista teórico, el problema que se tiene cuando se presenta tiempo muerto es que el sistema no es invertible. Esto se debe a la no linealidad del término que representa esta peculiaridad. Además, desde el punto de vista de la interpretación física del sistema, la existencia de un tiempo muerto significa que en el caso de realizar una acción de control, ésta debe llevarse a cabo antes de que la perturbación que va a modificar el estado del sistema sea suministrada, situación imposible conocida como predicción. En procesos SISO lineales, es obvio que la respuesta más rápida es siempre la más deseable. Esta proposición está claramente respaldada por una regla heurística que dice que “las variables a medir y a manipular en un sistema dinámico deben estar lo ‘más próximo’ posible a la variable a controlar”. Sin embargo, aun en el caso lineal, la extensión a sistemas MIMO no es fácil (Holt y Morari, 1985a). Dos ejemplos en los que el tiempo muerto facilita el control del proceso se tienen en columnas de destilación, en las que el reflujo se almacena en un “tanque de amortiguamiento”, y sobre éste es donde se aplican las acciones de control y, para el sistema en estudio, el recipiente del ciclón que recibe al catalizador después de pasar por el riser, el cual es también un “tanque de amortiguamiento”. En el caso de llevar a

cabo el análisis de los modelos no lineales, se utilizan las mismas ideas y aproximaciones, ya que el tiempo muerto se modela de manera no lineal.

Sumario de Dinámica y Controlabilidad

Los procesos químicos son un grupo de los muchos sistemas modelados a fin de poder predecir sus características dinámicas y su capacidad de operación en algún estado estacionario deseado. Estas características son las utilizadas como base en el diseño y control del proceso. Los modelos que se emplean pueden ser lineales o no, de una sola entrada y una salida o de múltiples entradas y salidas. Aunque originalmente se consideraba al diseño y al control como dos etapas secuenciales, existe la tendencia a llevar a cabo ambos procesos simultáneamente.

El análisis de las mencionadas características se comenzó para sistemas lineales SISO. Estos primeros análisis, cualitativos, sirvieron de base para la proposición de lo que se conoce como reglas heurísticas, las cuales se siguen utilizando en procesos en los que la precisión no es un requisito. Al generalizar estas reglas a procesos lineales MIMO o no lineales lo que se nota es que la dinámica de estos sistemas no es simple y requiere de un análisis diferente. A fin de llevar a cabo este análisis se han desarrollado herramientas y criterios que se clasifican dentro del campo de la controlabilidad.

Una de las características más importantes buscadas en el diseño del proceso, a fin de proponer el estado estacionario de operación como controlable, es la estabilidad de ese punto. Sin embargo, para ciertos sistemas, el estado estacionario de operación puede ser controlable, aun sin ser estable.

En el caso de la unidad de FCC se ha propuesto que el regenerador opera en un estado estacionario pseudoestable. Sin embargo, se sabe que ese estado de operación es controlable. A fin de caracterizar la pseudoestabilidad referida, se propone el análisis de la dinámica del sistema. Las bases que se expusieron en este capítulo se refieren a la posibilidad de encontrar ceros en el lado derecho del plano complejo, o equivalentemente, una dinámica cero inestable.

El análisis de estabilidad se llevará a cabo mediante la aplicación de los métodos de Lyapunov, con la ayuda del teorema de Krasovskii para la búsqueda de las funciones de Lyapunov, ya que estos métodos pueden ser aplicados a sistemas no lineales.

CAPÍTULO IV

MODELO MATEMÁTICO DE LA UNIDAD DE FCC

En este capítulo se presenta la derivación de los modelos matemáticos utilizados para el reactor y el regenerador de la unidad de FCC. Se hace énfasis en las características dinámicas y en la posibilidad de considerar al reactor en estado estacionario. El ajuste de los parámetros cinéticos, para el mecanismo de reacción propuesto en el capítulo II, se realizó vía la comparación con datos industriales para tres casos de operación, en estado estacionario bajo condiciones nominales.

El problema enfrentado en este capítulo es, en general, explorar el comportamiento del estado estacionario y de la respuesta dinámica del sistema complejo de FCC. El modelo que se propone es no lineal, por lo que se espera que funcione para todo el rango de operación que se pretende modelar, a fin de poder identificar el impacto de acciones de control sobre la operación de la unidad bajo condiciones utilizadas industrialmente. Así, se espera que los resultados sean de interés tanto para ilustrar la resolución del modelo como en la práctica.

Modelo Matemático del Reactor

En las unidades de FCC del tipo considerado, el reactor se caracteriza por ser de lecho móvil a co-corriente, *i.e.* transportado. Por esto se entiende que la mezcla de especies reaccionantes, en este caso en fase gaseosa, viaja a lo largo del reactor junto con las partículas catalíticas sólidas arrastradas por esta corriente de fluido. Los patrones de flujo son difíciles de determinar y, como es común en ingeniería de reactores, se les supone de flujo pistón. El modelo que se presenta en este capítulo es simplemente el de un reactor tubular, en el cual tanto la fase fluida como las partículas catalíticas tienen movimiento.

Algunos detalles importantes a considerar cuando se modela este tipo de reactores es que la fracción volumétrica ocupada por el fluido (comúnmente referida como la fracción vacía del reactor) y la velocidad cambian en función de la posición axial. Estos parámetros, a su vez, afectan el valor de los tiempos característicos de transferencia y reacción química. En el modelo aquí presentado se incluye además la

consideración de que, dado que se tiene una reacción que presenta generación de moles, la fracción vacía es función de la conversión del gasóleo. Por lo tanto, punto a punto, en los intervalos discretos en los que fue dividido el dominio del modelo para su solución, se estiman la densidad instantánea de la mezcla gaseosa, la fracción vacía y la velocidad a la que viajan las especies de interés. Además, dado que el área transversal del reactor varía en función de la posición axial, también se incluyó una ecuación para modelarla.

Finalmente se hace hincapié en la estimación de la velocidad relativa del sólido respecto al gas (la cual se supuso constante a lo largo del reactor), ya que ésta se propone como función del balance de masa global del sistema, a fin de evitar modelar que dentro del reactor la suma de las dos fracciones volumétricas es mayor a la unidad, situación que no es físicamente justificable, o inclusive, que el catalizador asciende más rápido que la mezcla gaseosa, situación que es contradictoria debido a la relación de densidades. También se consideró, bajo el mismo razonamiento, que la relación C/O (catalizador a gasóleo) es una función del balance de materia global y no se puede proponer *a priori*. El modelo matemático se desarrolló mediante la aplicación clásica de los balances de materia y energía a un lecho transportado heterogéneo, adiabático, considerando a la fase gaseosa como ideal (Maya-Yescas y López-Isunza, 1993, reproducido en el Apéndice IV). Dado que el mecanismo de reacción considera al coque de manera independiente, su flujo másico se puede calcular mediante un balance global de materia, el cual es una condición de coherencia.

El modelo considera como la entrada del reactor al punto donde se encuentran el gasóleo líquido alimentado con el catalizador proveniente del regenerador. El líquido llega con una temperatura aproximada de 580 K y el sólido con una de 930 K. Al contacto se provoca la vaporización instantánea del gasóleo (ver última sección de este capítulo para su modelado), obteniéndose una mezcla de hidrocarburos y catalizador a una temperatura aproximada de 840 K (PEMEX, 1991). Esta mezcla reacciona, catalíticamente, con una importante generación de moles, y sale del reactor a aproximadamente 790 K (*idem.*). A la salida del reactor se encuentra un ciclón (no

modelado) que separa las fases y dirige al catalizador hacia el regenerador y a los gases hacia los procesos de separación. Se despreció la sección en que el gasóleo pudiese viajar parcialmente vaporizado.

Balance de masa para las especies en fase gaseosa:

$$\frac{\partial C_{A_g}}{\partial t} + u_g \frac{\partial C_{A_g}}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1} k_g a_v (C_{A_g} - C_{A_p}) = 0 \quad (4.1)$$

$$\text{C.I.} \quad C_{A_g}(t=0) = C_{A_g}^0 \quad (4.1.1)$$

$$\text{C.F.} \quad C_{A_g}(z=0) = C_{A_g}^i \quad (4.1.2)$$

Balance de masa para las especies gaseosas en la superficie catalítica:

$$\frac{\partial C_{A_p}}{\partial t} + u_s \frac{\partial C_{A_p}}{\partial z} - k_g a_v (C_{A_g} - C_{A_p}) = \Phi R_A \quad (4.2)$$

$$\text{C.I.} \quad C_{A_p}(t=0) = C_{A_p}^0 \quad (4.2.1)$$

$$\text{C.F.} \quad C_{A_p}(z=0) = C_{A_p}^i \quad (4.2.2)$$

Ecuación de continuidad para el coque:

$$m_{\text{coque}} = m_{\text{gol}}^0 - \Phi \varepsilon_1 u_g A_1 \sum_{j=1}^4 R_j P M_j \quad (4.3)$$

Balance de energía para la fase gaseosa:

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} + u_g \frac{\partial T_g}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1} \frac{h_g a_v}{\rho_g C_p} (T_g - T_p) = 0 \quad (4.4)$$

$$\text{C.I.} \quad T_g(t=0) = T_g^0 \quad (4.4.1)$$

$$\text{C.F.} \quad T_g(z=0) = T_g^i \quad (4.4.2)$$

Balance de energía para la fase sólida:

$$\frac{\partial T_p}{\partial t} + u_s \frac{\partial T_p}{\partial t} - \frac{h_{gav}}{\rho_p C_{pp}} (T_g - T_p) = \Phi \sum_j \frac{(-\Delta H_r)_j R_j}{C_{pp}} \quad (4.5)$$

$$\text{C.I.} \quad T_p(t=0) = T_p^0 \quad (4.5.1)$$

$$\text{C.F.} \quad T_p(z=0) = T_p^i \quad (4.5.2)$$

Estimación de la relación de velocidades de cada una de las fases como función de la fracción másica alimentada y la fracción vacía a la entrada del reactor (en la que se utiliza $\varepsilon_1(z=0) = 0.9$ según lo propuesto por Shrunmans, 1980).

$$\delta_1|_{z=0} = \frac{m_{gol}^0}{m_{cat}(1 - \varepsilon_1|_{z=0})} \quad (4.6)$$

Velocidad de la mezcla gaseosa a lo largo del reactor, a partir de su ecuación de continuidad:

$$u_g = \frac{m_{gol}^0}{\rho_g A_t \varepsilon_1} \quad (4.7)$$

Densidad de la mezcla gaseosa en cualquier punto del reactor:

$$\rho_g = C_{ref} \sum_i \chi_i PM_i \quad (4.8)$$

Fracción volumétrica ocupada por la fase gaseosa en cualquier punto del reactor:

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{1 + \left(\frac{m_{cat}}{m_{gol}^0} \right) \left(\frac{\rho_g}{\delta \rho_{cat}} \right)} \quad (4.9)$$

Área transversal del reactor (el diámetro de sus bases fue tomado del tamaño de un reactor industrial):

$$A_{tz} = A_{t0} + \left(1 + \frac{z}{L} \left[\frac{A_{iL}}{A_{t0}} - 1 \right] \right) \quad (4.10)$$

Este modelo fue escrito en forma adimensional y resuelto utilizando un método de Runge-Kutta de cuarto orden. Dado que se sabe que la dinámica del reactor es más rápida que la del regenerador (Gould *et al.*, 1970; McFarlane *et al.*, 1993; Arbel *et al.*, 1995a), y de que los datos de operación de los que se dispone fueron tomados para una unidad industrial operando en estado estacionario, se resolvió únicamente al modelo en estado estacionario. El valor de los parámetros utilizado durante las simulaciones y a lo largo del trabajo se encuentra en el Apéndice II y la descripción de la unidad de FCC estudiada se encuentra en el Apéndice III.

Un punto a notar, relativo al desarrollo del capítulo II, es que en el modelo presentado se incluyó una función de desactivación del catalizador que depende fuertemente de la historia de éste (ec. 2.11). Así, el desempeño del regenerador tiene una gran influencia en las condiciones de reacción dentro del reactor. La cantidad remanente de coque, la cual no pudo ser quemada durante el proceso de regeneración, se traslada al modelo del reactor como una función de actividad a la entrada con un valor menor a la unidad, debido a que el catalizador se comporta como si ya hubiese existido una pequeña conversión del gasóleo. Esta particularidad del modelo tendrá una gran influencia en la simulación de la dinámica de la operación de las unidades de reactor y regenerador funcionando acopladas.

Operación del Reactor en Estado Estacionario. Resultados y Discusión

El modelo matemático desarrollado se validó simulando tres casos de operación, listados a continuación, en una unidad comercial de FCC cuya carga típica es de alrededor de 40,000 bbl/día (PEMEX, 1991; Maya-Yescas y López-Isunza, 1993).

- caso 1.- Se alimentó un flujo másico de 66.08 kg/s de gasóleo, con una relación másica de catalizador a hidrocarburos de $C/O = 6.94$.
- caso 2.- Se alimentó un flujo másico de 66.34 kg/s de gasóleo, con una relación másica $C/O = 6.94$.
- caso 3.- Se alimentó un flujo másico de 71.04 kg/s de gasóleo con una relación másica $C/O = 5.97$.

Los perfiles de flujo másico (Fig. 4.1) muestran la forma típica esperada. El gol, que no se genera dentro del reactor, muestra el perfil típico de un reactivo. En tanto que el gli y la gasolina presentan un comportamiento casi como el de un producto que no experimenta reacciones posteriores. Sin embargo son productos intermediarios también, que generan tanto coque como gases volátiles. En el resultado presentado se puede notar que la cantidad de gasolina ha alcanzado un máximo y, por tanto, si se pudiera continuar la reacción de craqueo se encontraría un decremento en su producción, situación que no se presenta debido a que la actividad catalítica está casi completamente extinguida a la salida del reactor (ver figura 4.3). En lo que respecta a los gases volátiles se puede observar un perfil similar al de un producto, aunque éstos también son intermediarios en la generación de coque.

Observando los perfiles de temperatura adimensional (Fig. 4.1) se nota la forma típica esperada para el caso de reacciones moderadamente endotérmicas. La transferencia de calor entre las fases presentes provoca una tendencia a la evolución paralela de los perfiles en su trayectoria descendente a lo largo del reactor, encontrándose una diferencia despreciable entre los valores de la temperatura de ambas fases a la salida, situación que se observa en los casos de operación de que se dispone. Los perfiles aquí obtenidos se basan únicamente en la simulación, ya que no se dispone

de mediciones a lo largo del reactor en condiciones de operación. Sin embargo, debido a la naturaleza del proceso de FCC, se espera que la unidad haya sido diseñada para lograr un óptimo en la producción de gasolinas, análogo a lo representado por los casos simulados.

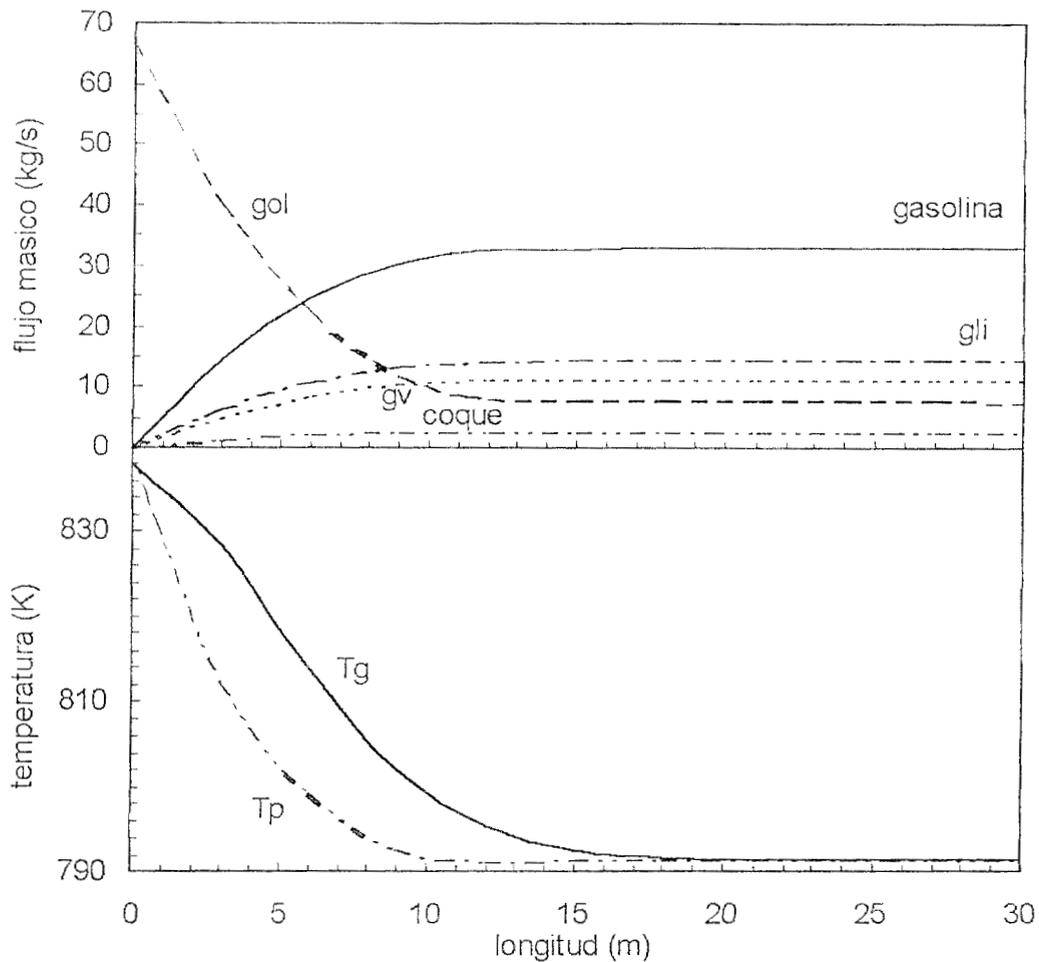


Fig. 4.1. Perfiles de concentración y temperatura

Finalmente, la comparación de los resultados predichos con los observados para las diferentes especies (Fig. 4.2) muestra que, a pesar de tenerse muy pocos datos reales (solo a la entrada y salida del reactor), el modelo matemático aquí desarrollado permite una adecuada predicción del desempeño real.

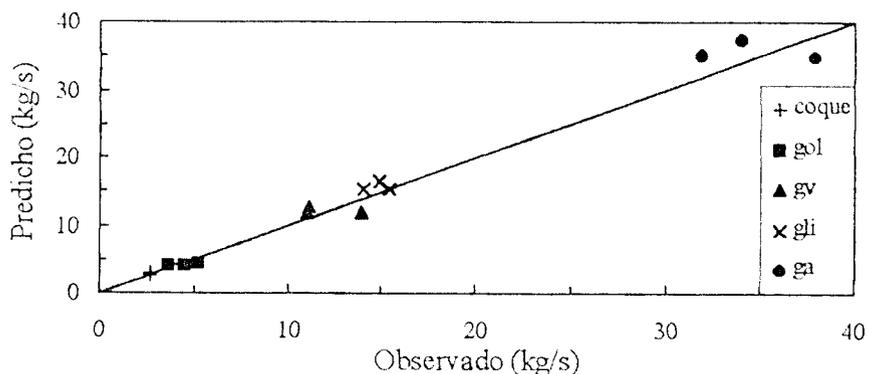


Fig. 4.2. Comparación de los resultados predichos con los observados.

Modelo matemático del regenerador

El funcionamiento del regenerador de la unidad de FCC es complicado, ya que el catalizador desactivado proveniente de reactor se separa de los productos en fase gaseosa y se le aplica un tratamiento con vapor de agua ("steaming") para desorberle los hidrocarburos que hayan quedado en la superficie. De ahí pasa a la primera etapa de regeneración, la cual es un lecho fluidizado que funciona en régimen más o menos denso ($\epsilon_{reg1} = 0.75$) y recibe aire. Una vez que el catalizador está parcialmente regenerado pasa a una segunda etapa de regeneración, la cual es un lecho fluidizado denso ($\epsilon_{reg2} = 0.65$) y también recibe aire. Al salir de esta etapa el catalizador se encuentra completamente regenerado y a una temperatura más alta que su temperatura inicial. En estas condiciones es mandado al reactor. Ambas regiones del regenerador comparten la parte superior, conocida como el "freeboard", la cual es un lecho diluido ($\epsilon_{reg3} = 0.95$), que contiene a los ciclones, en la que puede presentarse el fenómeno conocido como "afterburning", referido a la oxidación total del CO en fase gaseosa (de Lasa *et al.*, 1981), la cual es importante porque puede modificar el estado del sistema vía un aumento de temperatura.

Como se puede notar, el regenerador de la unidad de FCC es un conjunto de dos lechos fluidizados, además de la sección superior. Para los fines de este trabajo, todas

ellas fueron aglomeradas dentro de un lecho fluidizado único, el cual se representó utilizando el modelo de tanque continuo perfectamente agitado, heterogéneo y adiabático. Se acepta que esta representación del reactor de lecho fluidizado no es mala (de Lasa *et al.*, 1980; Arbel *et al.*, 1995a), y además el tiempo de solución del modelo es menor respecto al que se necesita para resolver modelos de parámetros distribuidos (López-Isunza, 1992), situación que resulta ventajosa cuando los modelos se utilizan en simulación y control (Shinnar, 1981; Ljunquist *et al.*, 1992; Arbel *et al.*, 1995a). Esta aproximación, a pesar de ser muy sencilla, fue capaz de representar algunas de las características dinámicas más importantes, tales como la posibilidad de operación en un régimen de multiplicidad de estados estacionarios, y la discutida opinión de la pseudoestabilidad del estado de operación nominal de estas unidades.

En este apartado se presenta el desarrollo del modelo matemático utilizado para el regenerador, así como las predicciones obtenidas, al resolverlo, respecto a los posibles estados estacionarios de operación y su estabilidad. El modelo se desarrolla mediante la aplicación de los balances de materia para oxígeno y monóxido de carbono en fase gaseosa y en fase sólida, el balance másico para coque en fase sólida, el balance másico global de sólidos en el regenerador y los balances de energía para las fases gaseosa y sólida, haciendo las siguientes suposiciones:

- El cambio en la masa de coque es despreciable, junto al cambio de masa del catalizador, en el balance global de sólidos. Debido a esto, su fracción no aparece en el balance para M_{cat} .
- En el balance de energía de la fase sólida, el término de intercambio de entalpía por transferencia de masa es despreciable.
- Todos los balances para la fase gaseosa se pueden expresar en estado pseudoestacionario, ya que la dinámica de esta fase es más rápida.
- La tasa de consumo másico de coque se puede obtener relacionándolo con el consumo másico de oxígeno, mediante los coeficientes estequiométricos y su fórmula empírica.

Balance de masa para las especies en fase gaseosa (ejemplificado para oxígeno):

$$\left(\frac{q_{airfb}}{\varepsilon_b V_{reg}} CO_{2bI} - \frac{q_{airfb}}{\varepsilon_b V_{reg}} CO_{2b} \right) + \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_b} k_{gav} (CO_{2e} - CO_{2b}) + R_{O_{2b}} = 0 \quad (4.11)$$

Balance de masa para las especies gaseosas en la superficie catalítica:

$$\frac{dCO_{2e}}{dt} = \left(\frac{q_{airfe}}{\varepsilon_e V_{reg}} CO_{2eI} - \frac{q_{airfe}}{\varepsilon_e V_{reg}} CO_{2e} \right) + k_{gav} (CO_{2b} - CO_{2e}) + R_{O_{2e}} \quad (4.12)$$

$$C.I. \quad CO_{2e}(t = 0) = CO_{2e}^0 \quad (4.12.1)$$

Balance de masa para el inventario de coque en el regenerador:

$$\frac{d\omega_{coq}}{dt} = \left(\frac{m_{catI}}{M_{cat}} \omega_{coqI} - \frac{m_{cat}}{M_{cat}} \omega_{coq} \right) + \frac{R_{coq}}{M_{cat}} \quad (4.13)$$

$$C.I. \quad \omega_{coq}(t = 0) = \omega_{coq}^0 \quad (4.13.1)$$

Balance de masa para el inventario de catalizador en el regenerador:

$$\frac{dM_{cat}}{dt} = m_{catI} - m_{cat} \quad (4.14)$$

$$C.I. \quad M_{cat}(t = 0) = M_{cat}^0 \quad (4.14.1)$$

Balance de energía para la fase gaseosa:

$$\left(\frac{q_{airfb}}{\varepsilon_b V_{reg}} T_{bI} - \frac{q_{airfb}}{\varepsilon_b V_{reg}} T_b \right) + \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_b} \frac{h_{gav}}{\rho_e C_{pe}} (T_b - T_e) + \frac{(-\Delta H_R)_b R_b}{\rho_b C_{pb}} = 0 \quad (4.15)$$

Balance de energía para la fase sólida:

$$\frac{dT_e}{dt} = \left(\frac{m_{cat}}{M_{cat}} T_{e,i} - \frac{m_{cat}}{M_{cat}} T_e \right) - \frac{h_g a_v}{\rho_e C_{p_e}} (T_b - T_e) + \sum_j \frac{(-\Delta H_R)_j R_j}{\rho_e C_{p_e}} \quad (4.16)$$

j = reacciones que se llevan a cabo en la emulsión.

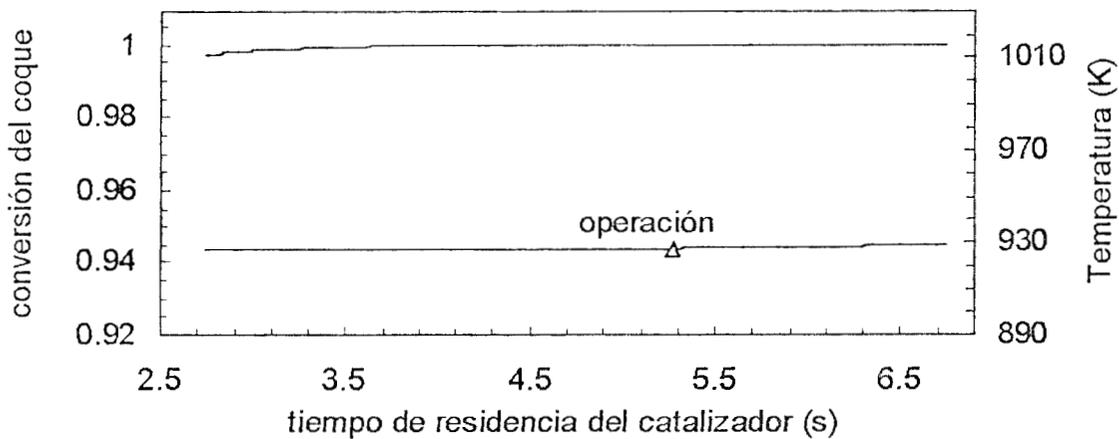
$$\text{C.I. } T_e(t=0) = T_e^0 \quad (4.16.1)$$

El modelo fue escrito en forma adimensional, tomando como referencia al tiempo de residencia del gas en el reactor. Los demás parámetros de referencia son la concentración de oxígeno a la entrada del regenerador y la temperatura de operación promedio (928 K). La solución de este modelo se realizó calculando un estado estacionario inicial para las condiciones de alimentación dadas en los datos, mediante el método de Broyden. Una vez obtenida ésta, se continuó integrando los balances utilizando un método de Runge-Kutta de 4o. orden, acoplado con el método de Newton. Tal y como se esperaba, la implementación de un modelo tipo tanque agitado, con la fase gaseosa en estado pseudoestacionario, dio como resultado un tiempo de resolución menor respecto al que se necesita cuando se utilizan modelos de parámetros distribuidos del tipo de los de reactores de lecho móvil (por ejemplo López-Izunza, 1992).

Los datos utilizados en los cálculos de los posibles estados estacionarios analizados fueron tomados de los reportes de operación de una unidad industrial de FCC (PEMEX, 1991). Algunos de ellos se encuentran relacionados con la operación del reactor de lecho transportado, por lo que se presentan resultados de la simulación de la unidad completa. El valor de los parámetros utilizados se encuentra en el apéndice II.

Operación del Regenerador en Estado Estacionario. Resultados y Discusión

En el diseño y operación de reactores químicos es importante entender la topología de su región de soluciones y de las multiplicidades e inestabilidades que pudieran existir. A fin de poder predecir la estabilidad del modelo se llevó a cabo, *vía* simulación, el análisis de operación en estado estacionario del regenerador, el cual será, finalmente, el que determine la dinámica global de la unidad (Ljunquist *et al.*, 1992; López-Isunza, 1992; Arbel *et al.*, 1995a). La comparación de los resultados con los datos de operación de la unidad industrial prototipo se realizó en base a la temperatura de salida del catalizador y la conversión de coque, los cuales son los parámetros más importantes.



*Fig. 4.3. Múltiples estados estacionarios en el regenerador de la FCC.
(Se muestra el punto de operación)*

La figura 4.3 muestra una gráfica de multiplicidad de estados estacionarios para el regenerador. Se muestra la región de histéresis, en la que se pueden encontrar uno, tres o cinco posibles estados estacionarios (Iscol, 1970; Lee y Kugelman, 1973; Edwards y Kim, 1988; Arbel *et al.*, 1995b). En el caso de tenerse tres, uno de ellos corresponde a un apagado de la unidad. Éste produce una combustión de coque muy pequeña, por lo que no es de interés desde el punto de vista de la operación, y de hecho se puede considerar como inexistente porque una unidad que trabajara a esas condiciones no

podría llevar a cabo la evaporación del gasóleo, por lo que no funcionaría (Arbel *et al.*, 1995b). Las variables estudiadas fueron conversión de coque vs. tiempo de residencia del catalizador en el regenerador. El punto de operación del estado estacionario, que se utilizará como base para la comparación con las posibles respuestas a perturbaciones, tiene un tiempo de residencia del gas de 5.22 sec. (se muestra en la gráfica resaltándolo con un triángulo). Las condiciones de operación del regenerador en el estado estacionario nominal y en el estado encendido se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Condiciones de Operación del Regenerador para dos de sus Estados Estacionarios

	<i>Operación nominal</i>	<i>Estado encendido</i>
Co _{2a} (kmol/m ³)	1.071*10 ⁻⁵	1.138*10 ⁻⁷
Co _{2b} (kmol/m ³)	1.242*10 ⁻⁵	1.552*10 ⁻⁷
Cco _a (kmol/m ³)	2.642*10 ⁻³	6.642*10 ⁻⁵
Cco _b (kmol/m ³)	2.641*10 ⁻³	6.640*10 ⁻⁵
ω _{coque}	2.44*10 ⁻³	1.755*10 ⁻³
T _e (K)	925.66	960.159
T _b (K)	925.65	960.132
relación CO ₂ /CO producidos	1.871	2.095

Al observar la figura 4.3 se puede notar que se predice multiplicidad alrededor del punto de operación. Más aun, se predice que comercialmente la operación del regenerador se lleva a cabo en el estado de operación intermedio, el cual se considera pseudoestable y, sin embargo, controlable (Iscol, 1970; Lee y Kugelman, 1973; Shinsky, 1983; Edwards y Kim, 1988; McFarlane *et al.*, 1993; Arbel *et al.*, 1995b). La conversión de coque alcanzada en este punto es de aproximadamente 94% y en el punto encendido es del 99.75%. Esta diferencia representa aproximadamente 500 kg/h.

Es importante notar, también, que algunos investigadores han propuesto que la multiplicidad de estados estacionarios se debe a la presencia de reacciones de

"afterburning", que son las de oxidación total del CO en fase gaseosa (Edwards y Kim, 1988; Arbel *et al.*, 1995b). Sin embargo, en las simulaciones realizadas el cambio de estado estacionario del regenerador corresponde a un cambio en la conversión alcanzada de coque, sin necesidad de restringir la relación (CO/CO₂). Dado que en el punto encendido la temperatura es también más alta y de que se considera la operación con un 20% de exceso de oxígeno (PEMEX, 1991), la reacción homogénea de oxidación total de CO se ve favorecida, por lo que efectivamente se tiene una cantidad menor de CO en la corriente gaseosa. Se sabe que la posibilidad de que el CO se oxide totalmente en fase gaseosa es importante a temperaturas del orden de las del punto encendido. Como en cualquier reacción química, la velocidad de esta reacción se ve favorecida por la temperatura. Además, en los catalizadores utilizados para este proceso se suelen añadir partículas metálicas, del tipo de óxidos de vanadio o magnesio (Wolf y Alfani, 1985) a fin de promover la oxidación de las entidades que contengan carbono. Entonces, una vez que se logra "encender" a la unidad, aun sin restringir la relación CO/CO₂, es de esperarse que la reacción de afterburning se vea favorecida también. Una vez que la tasa de reacción se ha incrementado, de manera general, tanto la combustión no catalítica del coque, como las posibles reacciones catalíticas, y de la misma forma, el afterburning, generarán más energía y elevarán la temperatura. Al aumentar la temperatura la tasa de reacción de todas ellas se verá favorecida y la historia se repetirá, como es el caso común en reacciones exotérmicas. Para los parámetros cinéticos utilizados la relación entre CO y CO₂ producidos no varía substancialmente con la temperatura, por lo que la desaparición de CO es una consecuencia del afterburning y no una causa.

Por lo tanto, al llegar al estado encendido, se podrá observar que tanto el coque como el oxígeno y el monóxido de carbono han disminuido y que la producción de CO₂ se ha visto favorecida, tal y como es aparente de los resultados de las simulaciones presentados. Esta última observación está en desacuerdo con las proposiciones hechas por Elshishini y Elnashaie (1990), quienes predicen multiplicidad en la operación del regenerador con oxidación total del CO y sin ella. Aun limitando la cantidad de oxígeno

disponible, es de esperarse que se favorezca la oxidación del CO, o si se limita demasiado, que no haya cambio de estado estacionario debido a que no va a haber oxígeno disponible para oxidar al coque.

Modelo para la Evaporación Instantánea del Gasóleo

El gasóleo se suministra a la unidad de FCC en estado líquido. Al encontrarse con el catalizador proveniente del regenerador, gasóleo y sólidos intercambian energía. Durante este proceso, el gasóleo se calienta hasta su temperatura de ebullición, enseguida se evapora de manera instantánea y, finalmente, el gasóleo gaseoso se calienta hasta la temperatura de entrada. Las posibles reacciones que se presenten hasta este momento fueron despreciadas. A su vez, el catalizador experimenta un enfriamiento, el cual está determinado por el balance de energía. Catalizador y gasóleo alcanzan aproximadamente una misma temperatura a la entrada del reactor (Wolleston *et al.*, 1975; Venuto y Habib, 1978). Se supone que el calor específico del gasóleo y del catalizador permanecen constantes a lo largo del proceso descrito. La temperatura de alimentación del gasóleo líquido (T_l^i) se conoce de los datos de operación, así como la temperatura aproximada de entrada de la mezcla de reactivos gaseosos y catalizador sólido (T_g^i y T_p^i , respectivamente). La entalpía específica de vaporización ($\Delta H_{vap_{gol}}$) será un parámetro de ajuste.

$$T_g^i = T_p^i = \left(\frac{T_l^i + \frac{m_{cat}C_{ps}}{m_{gol}C_{pg}} T_{reg} - \frac{\Delta H_{vap_{gol}}}{C_{pg}}}{1 + \frac{m_{cat}C_{ps}}{m_{gol}C_{pg}}} \right) \quad (4.17)$$

Sumario del Modelo Matemático

Se desarrolló un modelo matemático para predecir el comportamiento dinámico de una unidad de FCC. El modelo del reactor se desempeñó de manera satisfactoria en la simulación sistema. El modelo del regenerador, considerado solamente como un reactor de tanque agitado, carece de la capacidad de estimar los perfiles espaciales de concentración y temperatura, sin embargo se tiene la ventaja de que su tiempo de solución es corto. A pesar de su sencillez, ambos modelos acoplados se desempeñaron de manera satisfactoria.

El modelo matemático del reactor persigue ser más fundamental. Al involucrar un número mayor de especies reaccionantes (cinco en lugar de tres, comúnmente consideradas) y al tener en cuenta la generación de moles mediante la asignación de coeficientes estequiométricos, basados en el peso molecular promedio de cada una de ellas, el modelo incorpora el cambio de densidad de la mezcla gaseosa y de fracción volumétrica ocupada por el gas a la simulación del reactor. Esta consideración es importante, ya que los parámetros de transporte de masa y calor y el parámetro de cinética química dependen de manera explícita de las velocidades relativas de desplazamiento de la mezcla reactiva, las cuales se ven afectadas por esas variaciones.

Dado que se propuso el modelo del reactor como un lecho transportado, se tiene la ventaja de tener una representación espacial de los perfiles de concentración, temperatura y actividad catalítica. Aunque los datos de operación que sirviesen para corroborar éstos no están disponibles, el tener esa representación sirve para conocer un poco más del proceso, en caso de que sea correcta la representación. Por los resultados obtenidos al comparar los valores a la salida del reactor con los datos de operación, se espera que ese sea el caso.

Como se puede notar de los resultados obtenidos, se obtuvo una buena correspondencia entre los datos industriales y las predicciones realizadas. Sin embargo, dado que los datos reales de la operación del proceso no están públicamente disponibles, la interpretación de los perfiles de concentración, temperatura e inclusive,

de los resultados obtenidos para el mecanismo de la reacción y la forma propuesta para la actividad remanente del catalizador, solo se pueden interpretar de manera teórica.

Al modelar al regenerador como un tanque agitado continuo, se pierde la capacidad de representar los perfiles axiales y radiales de concentración y temperatura. Sin embargo, se conservan las características principales para este tipo de reactores que son la multiplicidad, al menos potencial, de los estados estacionarios, y la predicción de que el punto de operación nominal se localiza en el estado estacionario intermedio. Esta observación está de acuerdo con lo que proponen la mayoría de los autores (por ejemplo: Iscol, 1970; Lee y Kugelman, 1973; Elnashaie y El-Hennawi, 1979; Edwards y Kim, 1988; Elshishini y Elshinaie, 1990; McFarlane *et al.*, 1993; Arbel *et al.*, 1995b).

La operación en ese estado estacionario intermedio se mantiene debido a que las condiciones a las que se alimenta el catalizador al regenerador están determinadas por el reactor. Lee y Kugelman (1973) encontraron que, usualmente, estas condiciones no varían drásticamente durante la operación de la unidad y ese estado estacionario se puede conservar. Esta proposición de la controlabilidad de ese estado será analizada en el capítulo VI. Sin embargo, ciertas perturbaciones pueden rebasar la región de estabilidad del regenerador provocando un disparo de la unidad o el apagado de la misma, que son los otros dos estados estacionarios. Además, cualquiera de estos dos últimos estados estacionarios son estables, por lo que en el caso de abandonar el estado estacionario intermedio, regresar a la operación nominal de la unidad puede ser bastante difícil.

Debido a que el regenerador es el que "maneja" la dinámica global de la unidad, se puede esperar que, al menos potencialmente, la unidad de FCC pueda exhibir multiplicidad de estados estacionarios como consecuencia de la operación del regenerador. Esta observación está de acuerdo con el análisis de Edwards y Kim (1988) y de Arbel y cols. (1995a y 1995b). Sin embargo, tanto temperatura como la cantidad de coque alimentadas al regenerador son variables reguladas por la operación del reactor. Las únicas variables que pueden alterarse, mediante una acción de control, teniéndose una gran influencia en las condiciones de operación, son la tasa de recirculación de

catalizador y el flujo de aire alimentado. No es una sorpresa que se hayan llevado a cabo diversos estudios para implementar el control de la FCC mediante la manipulación de la tasa de recirculación de catalizador, desde el de Kurihara (1967), hasta los más recientes (Caldwell y Dearwater, 1991; Wolff *et al.*, 1992; Arbel *et al.*, 1995a, 1995b) y vía la tasa de suministro de aire (Eng *et al.*, 1974). Sin embargo, dado que la unidad es altamente interactiva, la manipulación de estas variables puede resultar no ideal para ciertas circunstancias.

Se encontró que la capacidad de cambiar de estado estacionario de operación en este tipo de unidades no se debe a la presencia de la reacción de "afterburning". Esta reacción, al igual que las demás presentes, se ve favorecida cuando se "enciende" a la unidad. Sin embargo, se propuso también que el proponer que la FCC puede cambiar su estado estacionario en condiciones en las que la oxidación total del CO no es un fenómeno importante (*e.g.* Arbel *et al.*, 1995b), parece físicamente equivocado.

En vista de la falta de conocimiento del proceso de FCC se utiliza la estimación de una temperatura promedio, basada en la suposición de un proceso de evaporación instantánea, como temperatura de alimentación al reactor. Esto requiere de la estimación de un calor específico de evaporación del gasóleo. No se consideraron los procesos cinéticos que pudiesen estar presentes en esta región.

Finalmente, es oportuno comentar que la última simplificación descrita se hace únicamente por la falta de datos de operación, y experimentales a nivel laboratorio, del proceso de contacto del catalizador y el gasóleo. Puede ser que en esta región de la unidad de FCC se lleve a cabo una buena parte tanto de la desintegración del gasóleo como de la coquización del catalizador. Pero con los datos disponibles y con los medios para analizar ese tipo de procesos aun se requiere de tiempo antes de poder incorporar esa región al modelo de la unidad de FCC. De hecho, esa simplificación es común en la literatura (*e.g.* Venuto y Habib, 1978; McFarlane *et al.*, 1993; Arbel *et al.*, 1995a).

CAPÍTULO V

DINÁMICA DEL SISTEMA

Resumen

El modelado del sistema acoplado Reactor - Regenerador se lleva a cabo vía la transferencia de ciertos valores de las variables de estado de un reactor al otro. El catalizador que se utiliza es común a ambos reactores. Así, al momento de intercambiarse entre reactor y regenerador conserva su temperatura, flujo másico y la fracción másica de coque adsorbida a su superficie, lo cual es consecuencia de la forma de la función propuesta para la actividad (ec. 2.11). Cuando el catalizador se transfiere del regenerador al reactor se considera, además, la existencia de una evaporación instantánea del gasóleo a la entrada de la unidad. En este último proceso, el flujo másico de catalizador se mantiene constante y, debido al balance de energía, la suma de calores latentes y sensibles de las corrientes se conserva.

Este capítulo, el cual presenta resultados de simulación y su comparación con lo publicado, se enfoca al estudio de la dinámica a lazo abierto del sistema. Esto sugirió las condiciones de operación óptimas, relacionadas con las de operación industrial, así como la identificación de algunos de los problemas a resolver al momento de implementar un control. Al mismo tiempo, se puso de manifiesto que el sistema de reactores acoplados es altamente interactivo y, como ha sido observado en otros sistemas reaccionantes, al tenerse un cambio dinámico en las condiciones de operación, no siempre se regresa al estado estacionario inicial después de restablecer las condiciones originales de operación. Además, desde el punto de vista de la solución del modelo matemático, cabe notar que si el modelo es resuelto integrando las ecuaciones diferenciales durante la perturbación, la solución que se alcanza es diferente a aquella a la que se llega si se evalúan las condiciones para el estado estacionario que se tendría si inicialmente esas fueran las condiciones de operación. Esto ha sido observado también por otros autores, por ejemplo Elnashaie y El-Hennawi (1979) y López-Isunza (1992).

La simulación de la dinámica de la unidad de FCC se llevó a cabo partiendo de un estado estacionario de referencia. Este se determinó dando el flujo de alimentación de gasóleo (66.34 kg/s ó 239 ton/h) y la tasa de recirculación de catalizador relativa a la alimentación (6.34 ó 1514 ton/h). Una vez resuelto el modelo para el estado estacionario se implementaron algunas perturbaciones a fin de resaltar las características de la dinámica predicha por el modelo. Los resultados obtenidos se muestran por grupos, dividiendo cada grupo según el reactor en el que se aplicaron las perturbaciones. Para llevar a cabo el análisis de la dinámica del sistema acoplado, se implementaron varios casos de simulación, cada uno de ellos incluyendo alguna perturbación característica de la operación o alguna acción de control típica. El análisis de los resultados obtenidos en los cinco primeros casos simulados fue presentado en el congreso DYCORD+1995, el cual trata de Dinámica, Control y Diseño de Reactores. Una copia de la publicación original se encuentra en el apéndice IV.

Casos Dinámicos 1. Perturbación al Reactor

Las variables externas que afectan directamente al reactor son las condiciones de alimentación de gasóleo, *i.e.*, su flujo y temperatura, así como el cambio de la tasa de circulación de catalizador. A pesar de que un cambio en esta tasa de es una perturbación tanto para el reactor como para el regenerador, se clasificó entre las primeras, debido a que en los esquemas de control comúnmente aceptados (McFarlane *et al.*, 1993) se utiliza esta estrategia para controlar la respuesta del reactor, principalmente. En este apartado se estudian cinco casos dinámicos típicos.

Variación senoidal de la temperatura de alimentación del gasóleo

Como primer caso de estudio se propuso una variación senoidal de la temperatura de alimentación del gasóleo, con una amplitud de 15°C y periodo de 20 minutos. Esta perturbación actuó sobre el sistema durante 120 minutos, y después se restablecieron las condiciones originales de operación. La respuesta del sistema a la perturbación

suministrada en la temperatura de alimentación se nota muy interesante (Figs. 5.1). La temperatura a la salida del reactor sigue a la perturbación con un retraso de un tiempo de residencia (Fig. 5.1a). Este incremento en la temperatura favorece la producción de coque en el reactor (Fig. 5.1c), así como de las demás especies, a la vez de que incrementa la temperatura de salida del catalizador. Esto provoca que el regenerador experimente un incremento en su temperatura (Fig. 5.1.b) tanto porque recibe alimentación más caliente, como porque se ve favorecida la tasa de combustión de coque en el catalizador. Así, una vez que se han restablecido las condiciones de operación originales no se vuelve a alcanzar un nuevo estado estacionario, sino que el regenerador oscila haciendo oscilar al reactor también. Estas oscilaciones se siguen presentando aun 60 minutos después de que la perturbación ha sido retirada, no alcanzándose un nuevo estado estacionario durante el tiempo simulado. Sin embargo, se puede notar que la tendencia del sistema es a aumentar su temperatura. Debido a la falta de parámetros industriales, el punto de la alta sensibilidad a la temperatura se deja abierto. Al recibirse la perturbación, el cambio en la temperatura de alimentación manifiesta respuesta inversa en la temperatura global del sistema y en el rendimiento hacia gasolina. El mayor rendimiento se obtiene a costa de una disminución en la conversión global del gasóleo, debido a que por la mayor formación de coque el catalizador disminuye su actividad.

La respuesta del regenerador influencia la temperatura global del sistema y, aun después de haberse retirado la perturbación, la temperatura de salida del reactor continúa oscilando, siguiendo las oscilaciones en el regenerador. Un punto importante a notar es que la producción de coque se encuentra acoplada con las oscilaciones en la temperatura de operación del reactor, en lugar de estarlo con la temperatura de alimentación. Esto provoca que cuando la temperatura del regenerador aumenta, forzando con ello a la del reactor, la producción de coque la siga. Durante todo el tiempo desde que la perturbación fue iniciada, la producción de coque se mantiene alta por el efecto de la temperatura. Y por las mismas razones, durante los periodos en que la temperatura del regenerador muestra un máximo, la cantidad de coque también lo hace

(Figs. 5.1 b y c). Este comportamiento tiene una gran influencia en la conversión del gasóleo, debido nuevamente a que la actividad del catalizador se ve notablemente disminuida por la acumulación de coque. Al restablecer las condiciones originales de operación el regenerador no es capaz de quemar el coque formado. Esto provoca que una buena parte de él sea recirculado al reactor, por lo que la conversión global de gasóleo no vuelve a incrementarse durante el tiempo simulado.

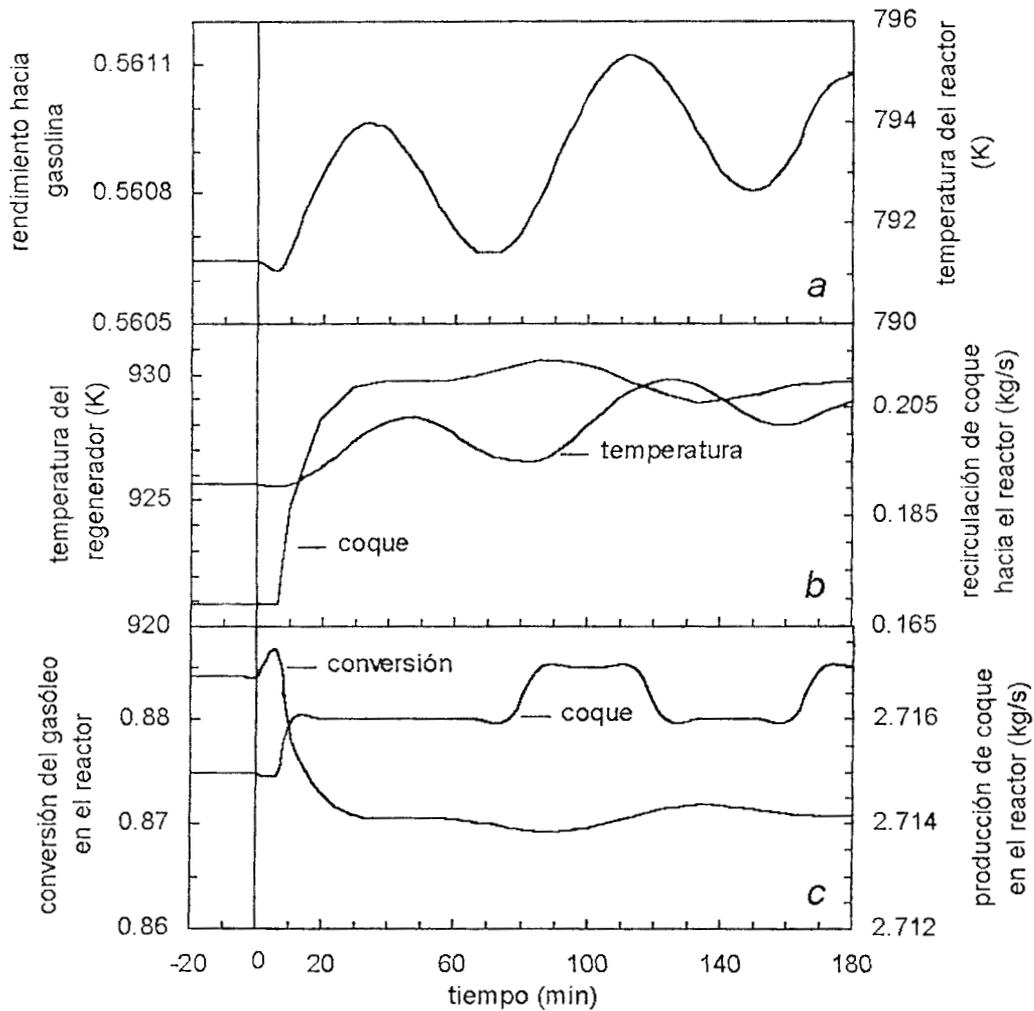


Figura 5.1. Variación senoidal a la temperatura de alimentación. a) rendimiento y temperatura en el reactor. b) temperatura y coque en el regenerador. c) conversión de gasóleo y producción de coque en el reactor.

Variación del flujo másico de gasóleo alimentado

La segunda perturbación elegida fue la variación del flujo másico de gasóleo alimentado. Ésta tiene dos importantes efectos sobre la operación de la unidad de FCC. Primero, la relación (catalizador/gasóleo) cambia ya que se tiene una diferente proporción de reactivo para una misma cantidad de catalizador. Esto tiene un efecto directo sobre la conversión de gasóleo que se puede alcanzar. El segundo efecto tiene que ver con el balance global de energía de la planta, ya que la cantidad de calor requerida para evaporar el gasóleo varía en proporción directa a la cantidad de éste. Por lo tanto, se puede esperar que el efecto neto de un cambio en el flujo de gasóleo ocasione respuestas que estén en conflicto. Se simularon los siguientes dos casos:

- Decremento en escalón del 2.5% en el flujo másico de gasóleo alimentado (233 ton/h) y restablecimiento de las condiciones de operación después de 60 minutos.
- Aumento del 2.5% en el flujo de gasóleo alimentado (245 ton/h) y restablecimiento de las condiciones originales después de 60 minutos.

Al disminuir el flujo másico de gasóleo alimentado se nota inmediatamente que la temperatura del reactor se incrementa, porque el monto de catalizador proveniente del regenerador no se ha disminuido y, por ello, el calor disponible para evaporación de la alimentación es proporcionalmente mayor. El efecto que se tiene tanto en el rendimiento hacia gasolina (Fig. 5.2a) como en la conversión de gasóleo (Fig. 5.2c) es un incremento. Sin embargo, al inicio de la perturbación, tanto la producción de coque como la conversión global exhiben un comportamiento peculiar (Fig. 5.2c). Esto se debe a que la primera respuesta del sistema al aumento de temperatura es una mayor formación de coque, lo cual disminuye la actividad del catalizador. Sin embargo, dado que el aumento de temperatura continúa después de esta primera respuesta debido a que una mayor cantidad de coque en el regenerador promueve una mayor generación de energía, la tendencia inicial se invierte. Este segundo efecto se ve favorecido, además, porque el regenerador comienza a recibir un catalizador que está más caliente que el

anteriormente manejado, favoreciéndose un aumento de temperatura global del sistema (Figs. 5.2 a y b). Luego, como la combustión de coque se está viendo altamente favorecida en el regenerador, el catalizador que se recircula hacia el reactor lleva una cantidad menor de coque (Fig. 5.2 b). Ambos efectos favorecen que la conversión global del gasóleo se desplace hacia un valor máximo (Fig. 5.2c). En este caso, nuevamente se nota que la tendencia a la respuesta inversa del sistema lo cual es un resultado de la combinación de efectos opuestos.

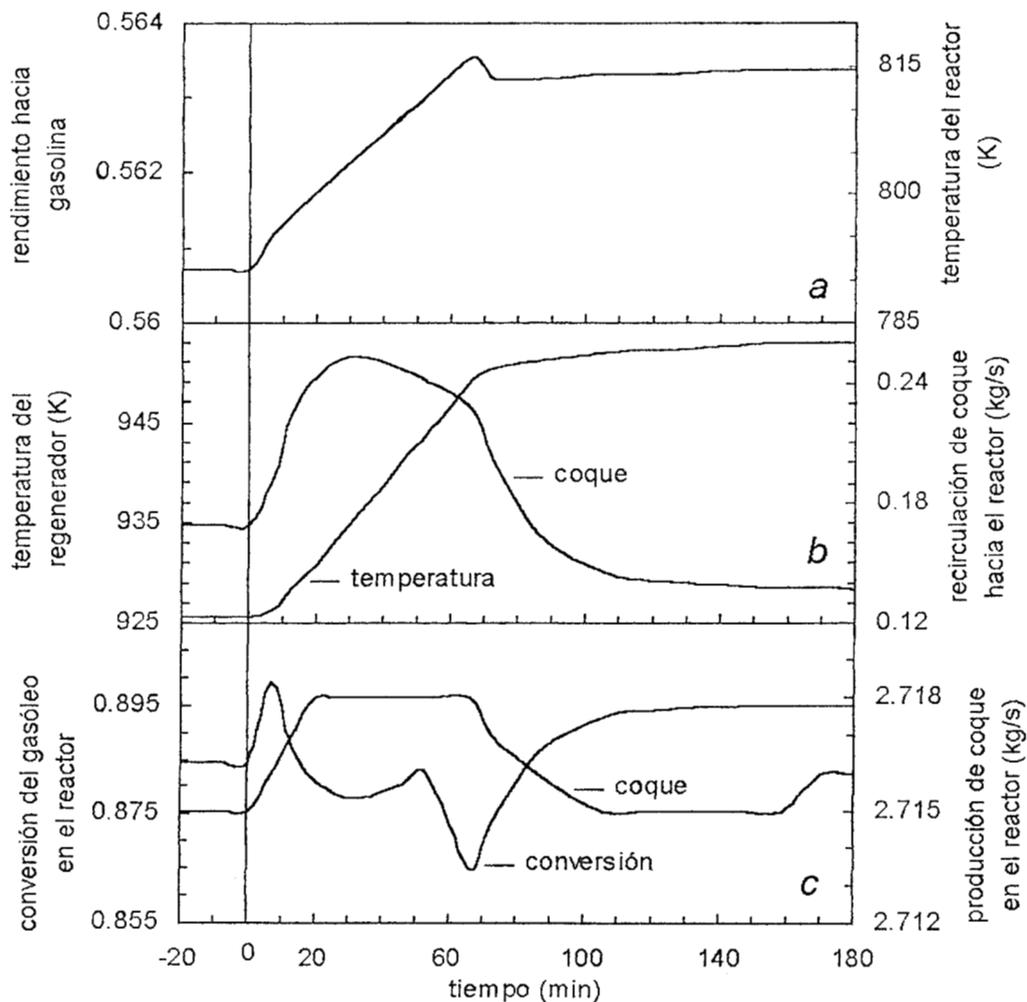


Figura 5.2. Disminución del flujo de gasóleo alimentado. a) rendimiento y temperatura en el reactor. b) temperatura y coque en el regenerador. c) conversión de gasóleo y producción de coque en el reactor.

Se puede notar que cuando la perturbación ha sido eliminada, el regenerador continúa calentando al sistema (Fig 5.2 a y b), por lo que la temperatura del reactor no disminuye (Fig. 5.2 a). Al parecer, el sistema ha sido llevado a un estado estacionario diferente. Esto vuelve a poner de manifiesto que para las mismas condiciones de operación se pueden alcanzar diferentes estados estacionarios, dependiendo de la historia del sistema, como lo ejemplifican algunos autores (e.g. Elshishini y Elnashaie, 1990a).

Cuando se incrementa el flujo másico de gasóleo alimentado, también se incrementa la cantidad de energía utilizada para evaporar esta alimentación. Por ello cuando el sistema es perturbado de esta forma la respuesta inmediata es el enfriamiento del reactor, lo que provoca el enfriamiento del regenerador también (Fig. 5.3). Esta baja en la temperatura del regenerador provoca que haya una caída en la tasa de combustión de coque y, por tanto, que haya una acumulación de éste. El coque que viaja con un catalizador que no está completamente regenerado se recircula hacia el reactor, lo que provoca, conjuntamente con la disminución de temperatura inicial, una fuerte caída en la conversión global del gasóleo. Durante el tiempo que la perturbación permanece, el coque mantiene un nivel elevado, que aunque no es el máximo posible que puede alcanzar, es suficiente para mantener la conversión decayendo.

Una vez que las condiciones originales de operación se restablecen, el sistema continúa con la tendencia hacia el apagado por algunos minutos más. Sin embargo, eventualmente, la tasa de combustión del coque empieza a ser importante de nuevo y el regenerador se comienza a calentar. Este cambio es seguido de forma casi inmediata por el reactor, el cual comienza a aumentar su temperatura y con ello la conversión global de gasóleo también aumenta. El nivel de coque en el catalizador parcialmente regenerado disminuye, pero como las tasas de reacción en el reactor se están viendo favorecidas por las nuevas condiciones no hay una disminución en el nivel de coque del catalizador que sale del reactor. Como el catalizador que llega del

regenerador lleva una cantidad menor de coque, hay una mejora en la producción de todas las especies, inclusive de coque.

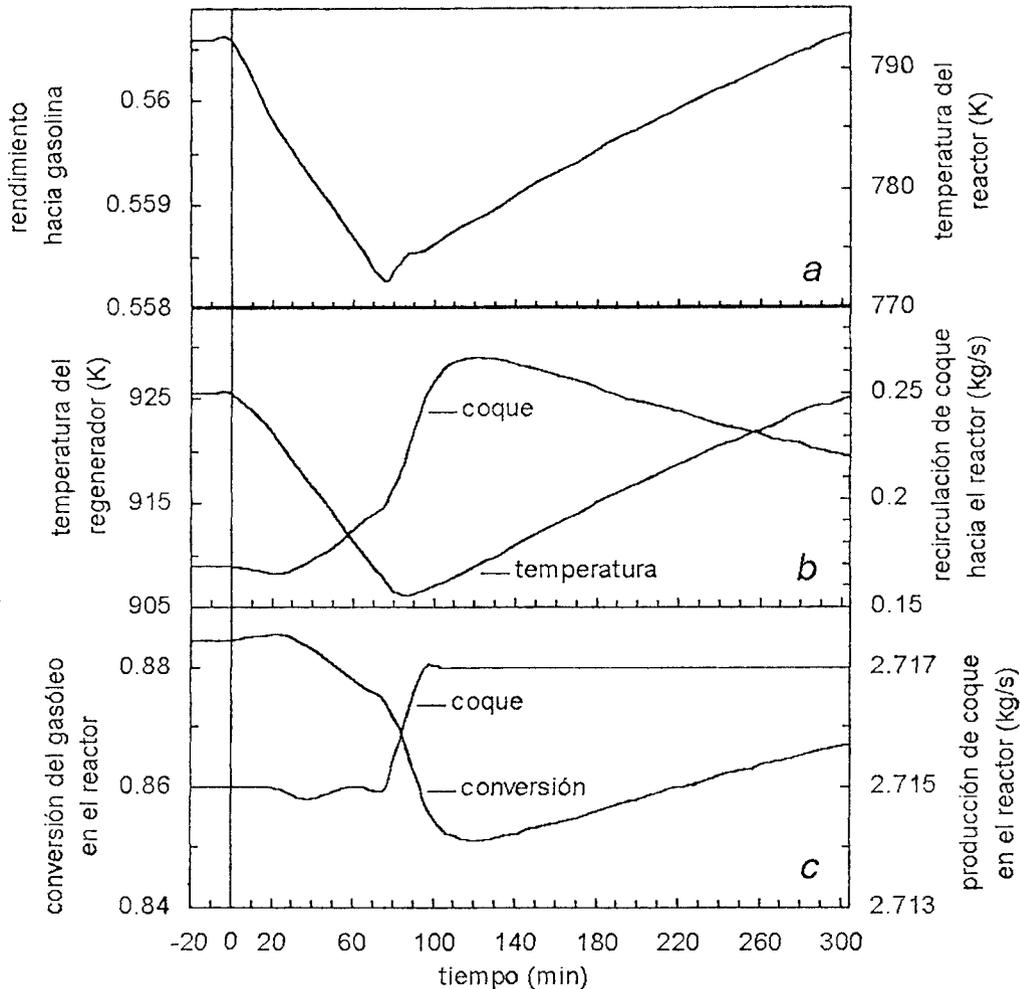


Figura 5.3. Incremento del flujo de gasóleo alimentado. a) rendimiento y temperatura en el reactor. b) temperatura y coque en el regenerador. c) conversión de gasóleo y producción de coque en el reactor.

El sistema en su conjunto tiende a regresar al estado estacionario original, el estado nominal. La recuperación de la tasa de combustión es lenta, por lo que la recuperación del estado de operación toma más de 450 minutos (no mostrada). Es importante notar que en este caso, a pesar de que las condiciones de operación

fueron cambiadas de forma drástica, el sistema no se va hacia el estado de apagado, el cual se supone que es estable, dado que la perturbación fue retirada en un tiempo corto con respecto a aquel que se requeriría para provocar una saturación de coque en el catalizador.

Variación de la tasa de circulación de catalizador

Cuando una unidad de FCC se perturba mediante un cambio en la tasa de circulación de catalizador, el efecto neto es la alteración del balance de energía de ambos reactores. Esto se debe a que el catalizador sólido es utilizado como vehículo de transferencia de calor. En el caso de un incremento en esta tasa, inicialmente hay un monto mayor de energía fluyendo entre los reactores. Sin embargo, el inventario de energía en el regenerador disminuye proporcionalmente al tiempo de residencia del catalizador en éste. Desde el punto de vista del reactor, para el mismo caso, hay un monto mayor de energía disponible para la evaporación de la alimentación y para las reacciones de craqueo, situación que favorece tanto la conversión del gasóleo como el rendimiento hacia gasolina. Pero, al mismo tiempo, la producción de coque se ve también favorecida, lo que ocasiona una desactivación más rápida del catalizador. Estos fenómenos opuestos dentro de la unidad de FCC pueden provocar un comportamiento complejo, después de un cambio en la tasa de circulación de coque entre reactores. Aunque la producción de coque puede verse favorecida, su tasa de combustión puede verse disminuida. Dado que esta combustión es la fuente de energía de la unidad, si las condiciones de reacción son 'favorables' la unidad en su conjunto puede ser calentada y, en el caso contrario, se podría llegar a enfriar. Además, debido a una acumulación de coque en la unidad, el reactor puede apagarse. El efecto global de esta saturación de coque dentro de la unidad es conocido como el apagado por el efecto bola de nieve (snowball quenching) (Edwards y Kim, 1988), y constituye otro motivo para esperar un comportamiento complejo después de esta perturbación. En este apartado se simularon los siguientes casos dinámicos:

- Incremento en escalón del 3% en la tasa de recirculación del catalizador (1560 ton/h) restableciendo las condiciones originales después de 120 minutos.
- Reducción en escalón de un 3% en la tasa de recirculación del catalizador (1470 ton/h), restableciendo las condiciones originales después de 120 minutos.

La respuesta del sistema cuando se incrementa la tasa de recirculación del catalizador (Fig. 5.4) presenta respuesta inversa en el flujo de coque y, consecuentemente, en conversión de gasóleo, debido a que ésta está en función de la actividad catalítica, la cual disminuye al aumentar el coque presente. Debido a que la cantidad de energía que se suministra al reactor es mayor, su temperatura se incrementa. Como en todos los casos, la tendencia del rendimiento hacia gasolina es el mismo que el de la temperatura pero, desventajosamente, el rendimiento hacia coque también se ve favorecido. Este conflicto entre la conversión de gasóleo y la temperatura es una de las causas que ocasionan la respuesta inversa del sistema. Este resultado está de acuerdo con lo observado por otros autores (Nace y Weekman, 1970; Lee y Kugelman, 1973; Jacob *et al.*, 1976; Edwards y Kim, 1988).

Ya que después de la perturbación aumentan tanto el coque como el aire disponible para quemarlo, el sistema presenta una ligera disminución de los niveles de coque inicialmente alcanzados. La temperatura global del sistema se incrementa debido a una tasa mayor de combustión en el regenerador (Fig. 5.4b). Se puede notar además otra importante relación entre ambos reactores. La evaporación instantánea del gasóleo alimentado absorbe energía, la cual es suministrada por el catalizador caliente que llega del regenerador. Si el flujo másico de catalizador se incrementa, entonces existe una mayor cantidad de energía disponible para este proceso. Consecuentemente, la temperatura de la mezcla reaccionante en el reactor es más alta. En este caso en particular, el catalizador que llega a la entrada del reactor lo hace cada vez más caliente. Es importante notar que el monto de coque recirculado del regenerador hacia el reactor se incrementa al inicio del tiempo de perturbación. Esta respuesta se debe a que el monto de catalizador circulado es mayor. La concentración de coque remanente

adsorbido decrece debido al aumento de temperatura del regenerador y, por lo tanto, de la tasa de quemado del coque.

Al restablecer las condiciones del estado estacionario original se nota una importante característica del sistema. La dinámica de la FCC la lleva hacia un estado diferente al que había antes de perturbar al sistema.

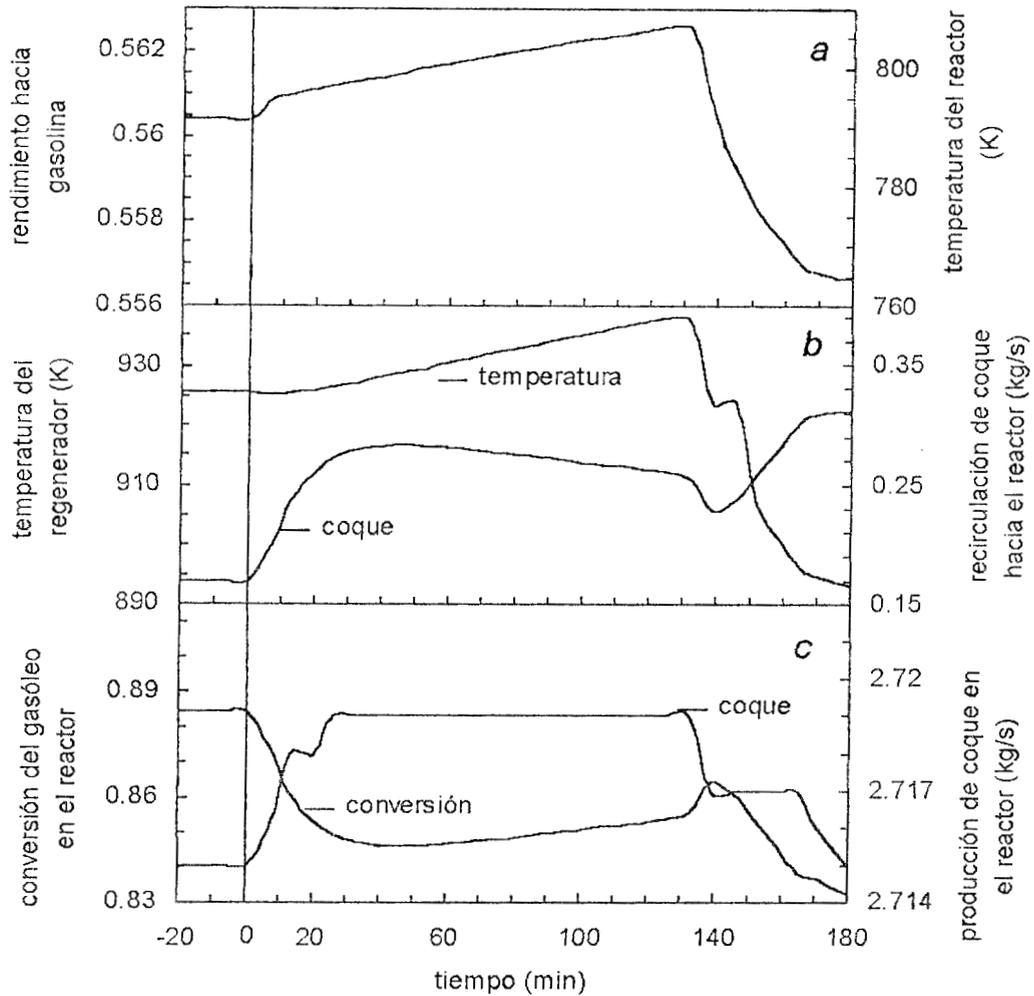


Figura 5.4. Incremento a la tasa de recirculación de catalizador. a) rendimiento y temperatura en el reactor. b) temperatura y coque en el regenerador. c) conversión de gasóleo y producción de coque en el reactor.

En este caso en particular el sistema exhibe un proceso de apagado, debido al efecto combinado de la disminución de la temperatura a la entrada del reactor y en la producción de coque, lo que provoca el enfriamiento del regenerador, por el fenómeno de "snow ball quenching" (Edwards y Kim, 1988), evidencia de la no estabilidad del estado estacionario de operación. Este fenómeno de multiplicidad de estados de operación, para las mismas condiciones, dependiendo de la historia del sistema, ha sido observado en otros sistemas de reacción química, así como en la FCC (p. ej. Elshishini y Elshinae, 1990).

Finalmente, es importante observar que al momento de eliminar la perturbación se tiene respuesta inversa en las variables seguidas. El flujo másico de coque inicialmente disminuye, debido al cambio en el flujo másico de catalizador recirculado, pero dado que el sistema completo se enfría, la respuesta definitiva es que el flujo másico de coque hacia el reactor aumenta (Fig. 5.4b) apagando al sistema.

En el caso de una disminución en la tasa de recirculación de catalizador, el efecto neto sobre el balance de energía es el opuesto al caso anterior. Sin embargo, el conflicto entre las variables sigue siendo el mismo. Un decremento de esta tasa incrementará el inventario de energía en el regenerador. Por lo tanto, cualquier tasa de reacción se verá favorecida. Así, si tanto el aire con el que se opera como el coque que se acumula son suficientes, el regenerador registrará un aumento de temperatura al operar bajo esta influencia. Como el regenerador tiene una gran influencia en la operación del sistema en su conjunto, esta situación favorecerá a ambos reactores. Puede notarse que la primera respuesta del reactor se dará en sentido opuesto al que finalmente tomará, ya que éste experimentará el efecto de un monto menor de energía disponible para la evaporación del gasóleo y las reacciones de craqueo. Sin embargo, el calentamiento del sistema invertirá esta tendencia.

La respuesta en la producción de coque cuando la tasa de recirculación de catalizador es disminuida exhibe respuesta inversa al momento de iniciar la perturbación (Fig. 5.5). Esta situación es causada porque se tiene un incremento en su producción en el reactor, situación que es opuesta al favorecimiento de su

combustión debido a la acumulación de energía en el regenerador. Después de unos minutos, la combustión se ve tan favorecida que el coque es eliminado casi completamente del catalizador, la temperatura global del sistema aumenta y en el reactor aumentan tanto la conversión global de gasóleo como el rendimiento hacia gasolina.

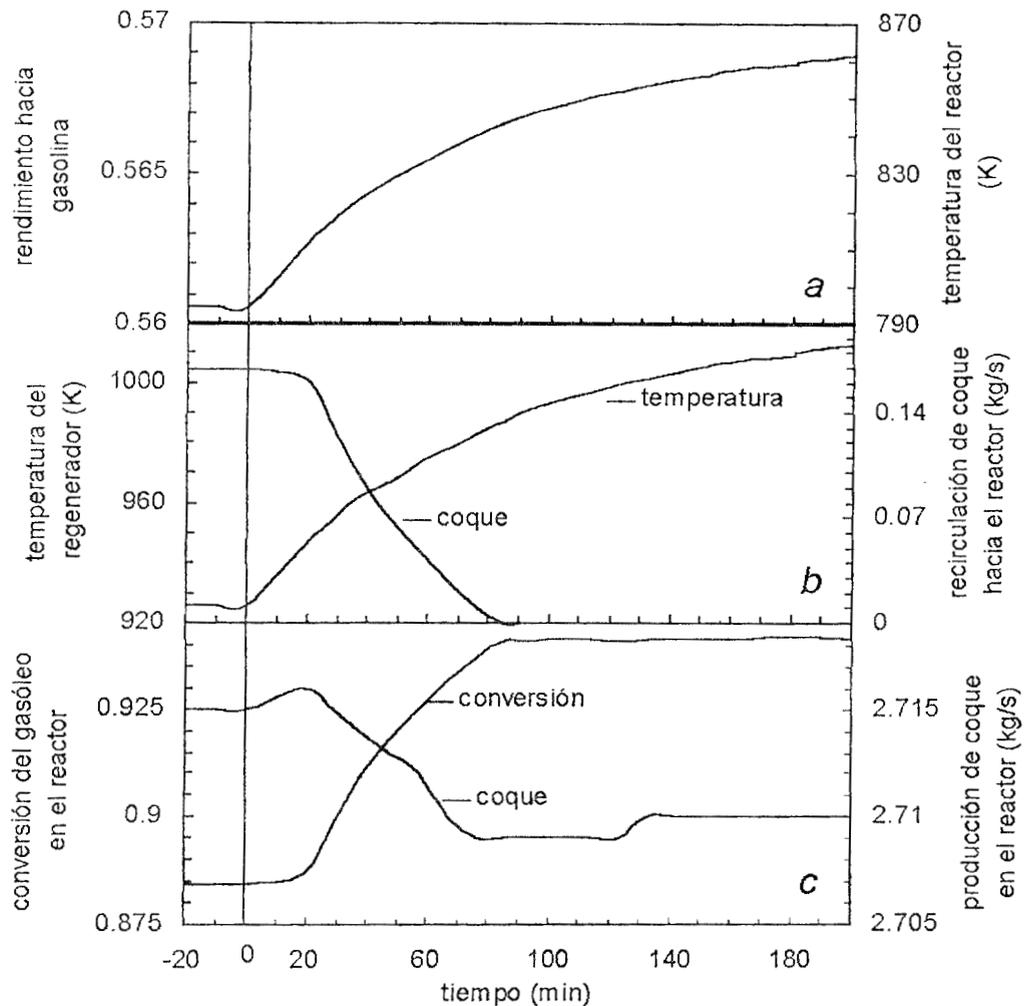


Figura 5.5. Decremento a la tasa de recirculación de catalizador. a) rendimiento y temperatura en el reactor. b) temperatura y coque en el regenerador. c) conversión de gasóleo y producción de coque en el reactor.

Después de 120 minutos, cuando las condiciones originales de operación se restablecen, la producción de coque se incrementa nuevamente (Fig. 5.5c). Sin embargo, el regenerador está lo suficientemente caliente como para quemar este coque. Debido a este fenómeno el catalizador regresa al reactor con una fracción menor de coque, la conversión de gasóleo alcanza su máximo, el cual nunca sobrepasa al 93.5% (Fig. 5.5c). Este efecto se puede modelar en función del tipo de catalizador usado o del gasóleo alimentado, indirectamente, *vía* la tasa de pérdida de actividad. En este caso en particular, el sistema ha sido llevado a un nuevo estado estacionario, el cual se alcanza alrededor de 55 minutos después. Este estado se caracteriza por poseer altas conversiones tanto de gasóleo como de coque, el cual se quema completamente en el regenerador y se conoce como el estado "encendido" (ver por ejemplo Iscol, 1970; Edwards y Kim, 1988).

La existencia del estado estacionario encendido, el cual es óptimo, ha sido reportada, junto con la conclusión de que puede encontrarse disminuyendo la tasa de recirculación de catalizador (Elshishini y Elnashaie, 1990). Sin embargo, según puede notarse, la temperatura necesaria de operación del regenerador es de aproximadamente 1012 K (Fig. 5.5b). Esta situación viola las restricciones de temperatura máxima de operación de los ciclones de la unidad de FCC (McFarlane *et al.*, 1993).

En los dos casos simulados previamente se pudieron notar dos características importantes de este sistema. En primer lugar, la dinámica de la unidad de FCC es muy sensible a cambios en el inventario de catalizador en los reactores. También lo es a cambios en el inventario de coque. Ello se debe a que ambas variables tienen una gran influencia sobre el balance de energía del regenerador, el cual maneja el balance global de energía. En segundo lugar, la manipulación de la tasa de recirculación de catalizador como una acción de control no es trivial, ya que el sistema puede presentar respuestas dinámicas diversas, dependiendo del tiempo de residencia del catalizador en el regenerador, lo cual influencia cambios en la producción y combustión de coque. El hecho de que el coque es una de las variables más importantes del sistema dinámico y

de que no se puede considerar como independiente ha sido descrito desde hace mucho tiempo (por ejemplo Pohlenz, 1963; Iscol, 1970). Finalmente, se pudo notar que durante un cambio en las condiciones de operación, si el sistema está operando en el estado estacionario nominal puede presentar respuesta inversa, en tanto que si está en el estado encendido este no es el caso.

Casos Dinámicos 2. Perturbación al Regenerador

Otra acción de control que se aplica comúnmente a unidades de FCC es el cambio del suministro de aire al regenerador. Dado que el aire entra a una temperatura menor a la de operación el balance de energía se ve afectado. Pero, ya que la capacidad calorífica de los sólidos presentes es mayor a la del gas que entra, el cambio en temperatura puede no ser muy grande. Por otro lado, al cambiar el flujo de aire también se cambia la cantidad de oxígeno disponible para la combustión de coque. De esta forma, la producción de energía se ve favorecida por un suministro mayor de aire, en tanto que esta situación también favorece el enfriamiento de la unidad. Debido a esta relación conflictiva entre las variables puede ser una causa del fenómeno de respuesta inversa. Las simulaciones que se presentan consideran que se tiene un pequeño exceso de aire presente, así, la cantidad de oxígeno es suficiente aun en el caso en que se propone la disminución del flujo de aire alimentado. Las simulaciones hechas contemplan los siguientes dos casos:

- Aumento del flujo de aire en un 10% y restablecimiento de las condiciones originales después de 120 minutos.
- Disminución del flujo de aire en un 5% y restablecimiento de las condiciones originales después de 120 minutos.

La respuesta del sistema a un incremento en el suministro de aire provoca, como el primero de sus efectos, el enfriamiento del regenerador (Fig. 5.6). Consecuentemente, la tasa de combustión de coque disminuye aumentando su flujo hacia el reactor. En el

reactor, esta situación, y el hecho de que se está recibiendo un catalizador más frío, provocan una caída en la temperatura, el rendimiento a gasolina y la conversión global de gasóleo. Aproximadamente después de 35 minutos de que la unidad ha estado operando bajo estas condiciones, aun antes de que se restablezcan las originales, la tendencia de las variables del regenerador se invierte debido a un incremento en la tasa de quemado de coque, favorecida por la mayor cantidad de esta especie y de oxígeno

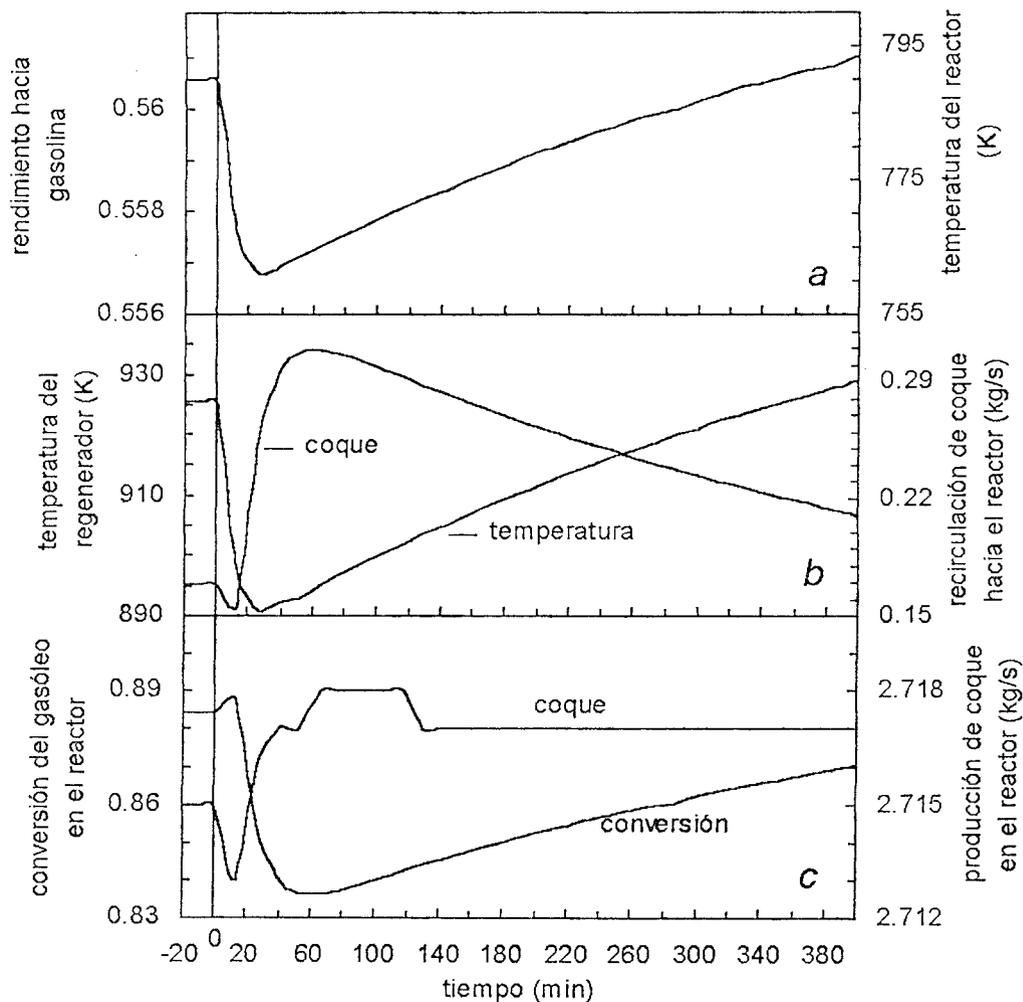


Figura 5.6. Aumento al flujo de aire alimentado al regenerador. a) rendimiento y temperatura en el reactor. b) temperatura y coque en el regenerador. c) conversión de gasóleo y producción de coque en el reactor.

que se encuentran disponibles. Así, la temperatura del regenerador comienza a aumentar incrementando con ello la temperatura del reactor y, consecuentemente, el rendimiento hacia gasolina y la conversión de gasóleo.

Cuando la perturbación se retira el sistema continúa con la tendencia a la recuperación. A pesar de que la operación continúa cerca del estado estacionario nominal, no se observa el fenómeno de respuesta inversa. Para el final del tiempo simulado el sistema casi ha alcanzado nuevamente las condiciones de operación de su estado nominal, lo cual sucederá eventualmente. Cabe notar que en este caso, a pesar de que la perturbación del sistema lo llevó a acumular coque y a bajar su temperatura, al restablecer las condiciones originales de operación si se puede regresar al estado estacionario nominal. Esta situación demuestra que este estado no es inestable, lo que se sabe previamente dado que se pudo simular la operación a lazo abierto de la unidad en este estado estacionario. Esta situación motiva a un estudio más profundo acerca de las características de los puntos de operación nominal y encendido, tema que se tratará en el siguiente capítulo de esta tesis.

Cuando se disminuye la cantidad de aire suministrado a la unidad de FCC se cae en dos situaciones conflictivas. La primera es que uno de los agentes que enfrían la unidad, el aire frío, se ve disminuido. Así, es de esperarse que inmediatamente después de esta perturbación el regenerador exhiba un calentamiento. Sin embargo, también se puede llegar a agotar el oxígeno disponible para la reacción de combustión del coque, la cual es la principal fuente de energía dentro de la unidad, lo que podría provocar un enfriamiento. Simultáneamente, esto podría llevar a una mala regeneración del catalizador, situación que afectaría al reactor. Como segunda situación se observa que la temperatura del reactor tiende a seguir a la del regenerador. Pero al mismo tiempo, si el catalizador está parcialmente desactivado, las reacciones endotérmicas de craqueo pueden ser más lentas, cayendo la conversión global del gasóleo y provocando así que se utilice una cantidad menor de energía. Con esto, se le podría dar al regenerador la oportunidad de que se recuperase de esta perturbación. Esta secuencia de dos situaciones en conflicto puede ocasionar respuesta inversa en el sistema.

En el momento en que el sistema se perturba por una disminución en el flujo de aire alimentado todas las variables muestran respuesta inversa (Fig. 5.7) de manera similar al caso anterior. Ya que uno de los agentes de enfriamiento del regenerador fue disminuido, la respuesta de éste es un aumento en su temperatura. Esta situación provoca el esperado aumento de temperatura del reactor.

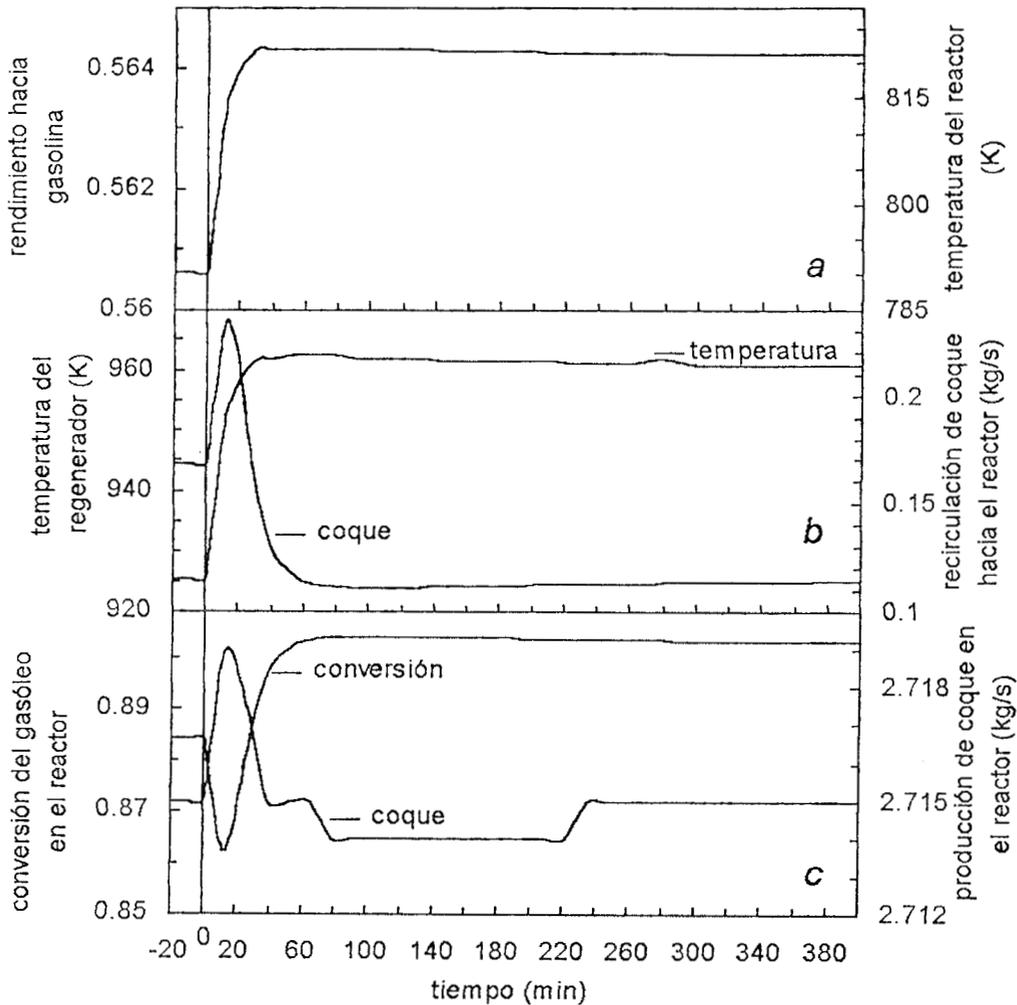


Figura 5.7. Disminución al flujo de aire alimentado al regenerador. a) rendimiento y temperatura en el reactor. b) temperatura y coque en el regenerador. c) conversión de gasóleo y producción de coque en el reactor.

Ya que en las condiciones originales de operación se consideró que había un 20% de exceso de aire, la reacción de combustión de coque no se ve limitada, y por ser la fuente de energía del sistema, la tendencia de la temperatura es seguir aumentando y el flujo de coque hacia el reactor disminuye. De esta forma, la tendencia original de las variables se invierte. El mismo efecto se puede observar en la conversión del gasóleo; al llegar catalizador más caliente al reactor su temperatura aumenta. El efecto final es que el sistema se mueva al estado estacionario encendido, en el cual permanece aun después de que la perturbación ha sido retirada. Cabe notar que después de ese momento ya no hay incremento en la temperatura del regenerador y que no se observa el fenómeno de respuesta inversa de ninguna de las variables.

Comparación de los resultados obtenidos con lo reportado en la literatura

En la mayoría de los casos de estudio presentados se notó que el comportamiento simulado es complicado. Cuando el sistema está operando en su estado estacionario nominal y es perturbado se presenta el fenómeno de respuesta inversa. Este fenómeno pone de manifiesto que existen diversas condiciones en conflicto, Sin embargo, aunque estas situaciones son las mismas, cuando el sistema se encuentra en el estado estacionario de encendido y es perturbado no se observa respuesta inversa. Esta situación, que parece opuesta a la anterior, manifiesta un fenómeno de inestabilidad. Sin embargo, esta inestabilidad no es de la dinámica del sistema, ya que de ser así, no se podría llegar a simular el estado estacionario nominal ni se podría regresar a él después de haber perturbado al sistema. Este punto se deja abierto hasta el siguiente capítulo de esta tesis, en el cual se propondrá un análisis a la dinámica cero del modelo propuesto.

Por otro lado, existen dos particularidades del modelo utilizado. La primera es que se consideró al reactor como un lecho transportado y el regenerador fue considerado como un reactor continuo de tanque agitado. Aunque esta configuración no es rara, varios autores han considerado que ambos reactores son tanques agitados (por ejemplo. Iscol, 1970; Lee y Kugelman, 1973; Edwards y Kim, 1988) o fluidizados (Elnashaie y El-Hennawi, 1979). Su idea está basada en la configuración de los sistemas Mobil IV

(Avidan *et al.*, 1990). Sin embargo, aun en esa clase de unidades el catalizador caliente proveniente del regenerador y el gasóleo líquido se ponen en contacto en una sección de lecho transportado, la cual se supone que es utilizada simplemente como evaporador del gasóleo. Otra particularidad del modelo es que contempla una función de actividad del catalizador, la cual es capaz de modelar un decaimiento de la actividad catalítica, así como de contemplar parte de la historia del catalizador mediante la consideración de una desactivación inicial a la entrada del reactor (ver capítulo II). El modelado de estos efectos tiene gran influencia en la predicción de los fenómenos de encendido o de apagado por efecto bola de nieve según ha sido propuesto (Edwards y Kim, 1988).

Comparando las predicciones ofrecidas en este trabajo con aquellas del modelo propuesto por Iscol (1970) se nota que aunque su estudio propone la existencia de diferentes estados estacionarios de operación, no fue capaz de determinar cual de ellos era estable y cual no. Esto pudo haber sucedido ya que en su modelo los términos de reacción que dependen de la temperatura fueron representados mediante una función cúbica en lugar de la forma de Arrhenius. Así que sus predicciones presentan un comportamiento "bueno" cuando se modela al sistema alrededor del estado estacionario, pero no es posible predecir el cambio de éste. La discusión que el mismo autor propone sobre sus predicciones de estabilidad en sus estados estacionarios teóricos se basan en los valores propios del sistema de ecuaciones linealizado.

Lee y Kugelman (1973) analizaron el comportamiento de la unidad de FCC alrededor del estado nominal de operación. Mediante la linealización de su modelo concluyeron que ese estado es inestable, pero que era un estado operable ya que la unidad de FCC se autocontrola *vía* su balance global de energía. Para justificar esta conclusión, proponen que los valores característicos de su modelo linealizado son "muy pequeños" y que, por lo tanto, indican que la operación a lazo abierto es posible ya que la unidad en realidad tiende a abandonar ese estado estacionario de una forma "muy lenta". Finalmente proponen que su modelo no revela las características "verdaderas" de la unidad. En este trabajo se propuso el uso de un modelo no lineal. La conclusión a la que se ha llegado hasta este punto es que el modelo predice una operación estable en el

estado encendido de la unidad, aunque también predice ciertas anomalías alrededor del punto nominal de operación, aunque no se encontró inestabilidad de este punto. Una forma de caracterizar esas anomalías puede ser mediante un análisis de la dinámica cero predicha por el modelo. Este tema se tratará en el siguiente capítulo.

Edwards y Kim (1988) compararon los trabajos de Iscol (1970) y de Lee y Kugelman (1973). Estos autores tampoco llegan a conclusión alguna acerca de la posible multiplicidad de estados estacionarios o de su estabilidad. Las únicas dos proposiciones adicionales que presentan, que parecen reforzar la idea de una dinámica complicada alrededor del estado nominal de operación, es que en unidades comerciales de FCC de Shell es posible que se alcancen condiciones indeseables de reacción como función de las condiciones de arranque de la planta. Además, proponen que la contribución de las reacciones endotérmicas en la remoción de calor del regenerador debe ser explícitamente considerado en el balance de energía. En su trabajo estos autores no presentan linealizaciones o herramientas semejantes para justificar sus conclusiones. En este trabajo se utilizó un modelo no lineal el cual incluyó de manera explícita al balance de energía del reactor en la simulación de la unidad de FCC completa. Sin embargo, se proponen algunas conclusiones acerca de la estabilidad del modelo de la unidad, las cuales dan resultados que son coherentes con lo propuesto por los mencionados autores.

Un punto que ha causado conflicto entre los autores que modelan unidades de FCC es la posibilidad de la combustión total del monóxido de carbono formado durante la combustión del coque. Edwards y Kim (1988) proponen que esta reacción es la que provoca que la unidad alcance el estado encendido. Sin embargo, Elnashaie y El-Hennawi (1979) proponen que tanto el estado nominal como el estado encendido pueden ser encontrados con o sin combustión total del CO. Los resultados de estos últimos autores poseen el problema de que sus temperaturas máximas cuando consideran la combustión del CO (1958 K) exceden las restricciones de la unidad, y la temperatura de fusión de los ciclones. Arbel y cols. (1995b) al investigar la posible multiplicidad de estados estacionarios proponen, de manera similar, que estos se

pueden presentar con o sin la oxidación del CO. Pero no proponen si es el caso de todos los tipos de unidades de FCC en operación, ya que según su discusión, la mayoría de los resultados los basan en "la experiencia" de los autores, pero no utilizando datos que no hayan sido previamente publicados. Así, aunque los rangos de operación que proponen estos últimos autores son coherentes con las restricciones de temperatura máxima de operación, no proponen si ese tipo de fenómenos se observan normalmente, o se presentan solo para algún cierto tipo de unidades.

Las simulaciones presentadas en este trabajo están parcialmente de acuerdo con la observación dada por Edwards y Kim (1988) y Arbel y cols. (1995a). Sin embargo, se encontró que la combustión del CO no es la causa del cambio de estado estacionario, sino un efecto de éste, ya que al operar al regenerador a una temperatura mayor cualquiera de las reacciones que se estén llevando a cabo se verá favorecida.

Otra proposición importante de Edwards y Kim (1988), la cual está en conflicto con los resultados aquí obtenidos, es que para una tasa de recirculación de catalizador dada solo se puede encontrar un estado estacionario. Esta conclusión está en contra, inclusive, con el análisis de multiplicidad de estados estacionarios en un reactor continuo de tanque agitado, ya que se considera multiplicidad de estados a la situación en la que para las mismas entradas, incluyendo al tiempo de residencia de las entidades involucradas, se pueden obtener salidas diferentes. En este trabajo se simuló los estados nominal y encendido para las mismas condiciones de operación y con las mismas entradas al sistema, considerando el caso en el que se presenten únicamente tres estados estacionarios. El estado estacionario que representa el apagado de la unidad no se simuló. Sin embargo se sabe que teóricamente existe, aunque operablemente no se podría alcanzar por corresponder a una situación de operación diferente de la unidad, en la que la evaporación del gasóleo ya no se lleva a cabo.

Una breve ojeada al estado estacionario ¿óptimo?

El análisis del estado estacionario "óptimo", el cual se obtiene cuando se logra regenerar completamente al catalizador, es interesante. Como ha sido discutido en este capítulo y en el anterior, ese punto de operación ha sido propuesto como estable por diversos autores. Esto se debe a que corresponde a un estado estacionario estable en el regenerador. El resultado coincide con otras proposiciones acerca de la posibilidad de encontrar multiplicidad de estados estacionarios en la operación de los sistemas de FCC (Edwards y Kim, 1988; Elshishini y Elnashaie, 1990; Arbel *et al.*, 1995b). Por ser un "punto de operación" netamente teórico, se puede inferir que la posibilidad de encontrarlo depende fuertemente de la forma del modelo utilizado para el regenerador. Otros autores que lo reportan proponen modelos de la misma forma, tanque perfectamente agitado para los sólidos y burbujas cruzando el lecho en flujo pistón. Sin embargo, hay una gran discusión, y algunas veces diferencias en los criterios de evaluación de los parámetros de transferencia de calor y masa que deben de utilizarse. Por ejemplo, Lee y Kugelman (1973) llegaron a la conclusión de que la unidad FCC no exhibe múltiples estados estacionarios dentro de la región de operación. Sin embargo, no niegan la posibilidad de que sean potencialmente probables, una vez que las restricciones mecánicas no sean tomadas en cuenta. El modelo utilizado por esos autores es de la misma forma que el que se propone en este trabajo, pero fue linealizado alrededor del estado estacionario de operación. El análisis de la multiplicidad se llevó a cabo en la zona delimitada por las restricciones operacionales, las cuales no incluyen la operación a 1120 K, por supuesto. El análisis de la multiplicidad potencial hecho por Edwards y Kim (1988), llega a la conclusión de que efectivamente puede existir multiplicidad, pero nunca llega a proponer cual sería el punto que se obtendría. Cabe notar que proponen que el estado estacionario encendido se obtiene cuando se opera bajo condiciones de oxidación total del CO en fase gaseosa y que el estado intermedio sucede cuando esta situación no se cumple. Al igual que el de Lee y Kugelman (1973), su análisis se basa en modelos de tipo tanque agitado, semiempíricos, y las restricciones se proponen en función de la operabilidad de la planta.

Sin embargo, existen proposiciones más completas acerca de la existencia de múltiples estados estacionarios en el sistema de FCC. Elnashaie y El-Hennawi (1979) proponen un modelo de dos lechos fluidizados acoplados. Al resolver el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales que resultan al modelar el estado estacionario, los autores encuentran que se pueden predecir una gama de estados estacionarios "posibles", en función de las condiciones de alimentación y de los parámetros propuestos. Dentro de los posibles resultados reportan la localización del punto óptimo de operación en el plano de fase, para una temperatura de operación del regenerador de 158.5 K. Se puede observar que este estado está fuera de la zona de operabilidad. Elshishini y Elnashaie (1990a), rectifican ese mismo modelo y encuentran que es una herramienta sumamente flexible en el estudio de problemas de bifurcación, ya que se pueden proponer diferentes estados estacionarios en función de casi cualquier parámetro del modelo, inclusive del diámetro de la burbuja que se haya propuesto para estimar los coeficientes de transporte, situación que analizan posteriormente (Elshishini *et al.*, 1992). Los mismos autores (Elshishini y Elnashaie, 1990b) proponen que es posible complicar más la gráfica de bifurcación alrededor del estado estacionario si se implementa la refractabilidad de la alimentación dentro del esquema cinético. El resultado neto de esta modificación es el involucrar un parámetro adicional al sistema. Una contribución importante que realizan estos autores es el demostrar que la solución del estado estacionario en discusión se puede obtener proponiendo que existe la oxidación total del CO en fase gaseosa en el regenerador, o sin ella. Esta observación difiere de lo propuesto por Edwards y Kim (1988).

Por otro lado, también existe la proposición de que la condición de oxidación total del CO en fase gaseosa puede no ser la determinante en la obtención de estados estacionarios múltiples. McFarlane y cols. (1993), proponen que una importante estrategia de control del sistema de FCC es que se obtenga oxidación del CO antes de que los gases de combustión lleguen a los ciclones que se encargan de separar el catalizador. Esto se debe a que es factible que la oxidación se lleve a cabo dentro de estos dispositivos, situación que puede provocar un aumento de temperatura por encima

de las restricciones impuestas por el material de construcción, esto es, por encima del punto de fusión del acero. El esquema que proponen para modelar y controlar a una FCC tipo IV, contempla la necesidad de la oxidación total del CO como una importante restricción de diseño del sistema. Sin embargo, dado que como en todas las plantas de FCC, el regenerador es un lecho fluidizado, se puede notar que las propuestas condiciones normales de operación coinciden con aquellas requeridas para operar en el estado estacionario intermedio. Por tanto, su modelo predice la operación en el estado estacionario intermedio, aun bajo la restricción de oxidación total del CO.

Las referencias mencionadas, y algunas otras, hacen énfasis en que la existencia de los diferentes estados estacionarios queda justificada debido a que el modelo matemático propuesto presenta varias soluciones para las mismas condiciones de operación. Sin embargo, todos ellos proponen que el sistema de FCC está constituido por dos reactores de tanque agitado acoplados. Cada uno de estos reactores es un generador potencial de soluciones múltiples, aunque en el caso de considerar a las reacciones de craqueo endotérmicas se está suprimiendo esta posibilidad para el reactor. Pero cuando se tiende a aglomerar a ambos reactores en un solo sistema de craqueo-regeneración, el resultado global es el de un sistema exotérmico, que puede presentar múltiples estados estacionarios. Esta proposición parece ser sumamente común (por ejemplo: Kurihara, 1967; Weekman y Nace, 1970; Lee y Kugelman, 1973; Edwards y Kim, 1988; Mohanty *et al.*, 1990).

En su proposición, Arbel y cols. (1995b) presentan una serie de graficas de calor producido contra calor eliminado con respecto de la temperatura, proponiendo que se pueden obtener entre uno y cinco estados estacionarios teóricos de operación. Por supuesto, la pendiente de la línea de calor eliminado es una función de los parámetros de transferencia de calor, tales como el coeficiente de transporte y su área de transferencia. La resolución del balance de energía se lleva a cabo mediante la aglomeración de ambos reactores dentro de un solo balance global de energía, concluyendo que los resultados se pueden tomar simplemente como promedios. Al final concluyen que lo más factible es que la unidad opere en una zona de tres estados

estacionarios probables, en cuyo caso el estado estacionario intermedio es inestable. A pesar de que bajo esta hipótesis el estado estacionario de operación es el encendido, al ser perturbado mediante un cambio en escalón a la tasa de circulación de catalizador el sistema exhibe respuesta inversa, situación que en este trabajo solo se observó para el estado intermedio y no así para el encendido.

Existe otra tendencia diferente, al parecer menos explorada, que consiste en la proposición de un reactor de lecho transportado, un sistema de parámetros distribuidos, acoplado con un regenerador que puede presentar multiplicidad debido a recirculaciones internas (López-I sunza, 1992) o simplemente por ser un tanque agitado o un reactor de lecho fluidizado, esto es, un sistema de parámetros aglomerados (Grosdidier *et al.*, 1993; McFarlane *et al.*, 1993; Zheng, 1994). Debido a que en este caso el reactor no es un generador potencial de soluciones múltiples, al menos para los parámetros de operación de la FCC, el comportamiento del sistema obedece a la tendencia marcada por el regenerador, el cual además es el que domina la dinámica global. Una desventaja importante de modelar al regenerador como un tanque agitado, es que se pierde la capacidad de representar los perfiles de concentración y temperatura reales. López-I sunza (1992) discute algunos detalles acerca de su presencia en la operación. Sin embargo, es comúnmente aceptado que la dinámica global de la planta se puede representar únicamente como función del valor de concentraciones y temperaturas a la salida del regenerador. Además, se tiene la limitante de que la disponibilidad de datos de operación industrial no es muy vasta, de hecho, la mayoría de esos datos son considerados como propiedad privada. Y desde el punto de vista de la solución de los modelos así obtenidos, el tiempo disminuye de manera importante, por lo que puede ser, al menos por el momento, una mejor opción para fines de control (Ljunquist *et al.*, 1992).

Otro punto a notar es que la proposición común de que el estado estacionario de operación es pseudoestable, se basa en la solución del modelo del estado estacionario del sistema. Sin embargo, al llevar a cabo la simulación de su dinámica, se encontró que bajo ciertos cambios en la operación, tales como un ajuste en la tasa de alimentación de

gasóleo, que tienen que ver con el inventario de energía en el regenerador, producen un fenómeno no obvio desde el punto de vista de la dinámica, respuesta inversa, además de que el sistema es capaz de regresar a su estado de operación intermedio, lo cual lo presenta como un atractor de soluciones a lazo abierto y, por lo tanto, no se le puede considerar inestable. Este comportamiento pone de manifiesto la necesidad de llevar a cabo un análisis adicional desde el punto de vista de la dinámica de sistemas no lineales. Ese es campo del análisis de la controlabilidad de procesos, objetivo del siguiente capítulo.

Sumario de la Dinámica del Sistema

En este capítulo se modeló la operación de la unidad de FCC en su conjunto. Ello requirió del modelado del funcionamiento acoplado de los dos reactores que constituyen al sistema. Ambos reactores mostraron una gran interacción al funcionar acoplados, lo cual es comúnmente aceptado. Además, la manipulación del flujo másico de catalizador como variable de control demostró no ser trivial, ya que puede presentarse el fenómeno de respuesta inversa al cambiar esta variable. Desde el punto de vista de la dinámica del sistema, se observó el fenómeno de multiplicidad de estados estacionarios. Esto resulta ser sumamente importante para la implementación del control de la planta, ya que no se puede estimar *a priori* el desempeño después de un cambio en las condiciones de operación. Sin embargo, la multiplicidad de soluciones del sistema de FCC depende solamente de la multiplicidad potencial exhibida por el regenerador. Más aun, si el regenerador se encuentra operando en el estado estacionario intermedio pudiera exhibir bifurcación alrededor de este punto. El reactor no exhibe bifurcación bajo las condiciones de operación estudiadas, cercanas a las de operación de la planta.

La sensibilidad del sistema respecto de la tasa de recirculación del catalizador es alta. La modificación de este parámetro puede provocar rápidos cambios en la respuesta del sistema, además de que es posible encontrar, al menos, otro posible estado

estacionario de operación de la FCC. La sensibilidad del sistema al suministro de gasóleo no es tan grande, como a la tasa de recirculación. Cuando el sistema es perturbado por la modificación de esa variable es posible recuperar las condiciones de operación mediante el reajuste al valor original. El problema es que la modificación de esa variable promueve respuestas sumamente lentas, desde el punto de vista de la operabilidad de la planta. A pesar de la simplicidad del modelo del regenerador, ha sido posible la predicción de fenómenos tales como la bifurcación de las condiciones de operación en estado estacionario, y la multiplicidad de las mismas. Los mismos resultados han sido reportados al simular al sistema de FCC utilizando modelos más complejos, tales como los de lechos fluidizados.

La respuesta del sistema de FCC en su conjunto puede manifestar respuesta inversa cuando se le suministra una perturbación en el flujo de aire o en la tasa de recirculación de catalizador. Físicamente, esto se debe a que se modificó la tasa de combustión del coque y con ello el inventario de energía dentro del regenerador. Dado que el sistema es sumamente sensible a este parámetro, nuevamente su respuesta no fue trivial. Sin embargo, cabe notar que tanto la modificación del flujo de aire como la de la tasa de recirculación de catalizador son prácticas comunes en el control del sistema de FCC.

Aun y cuando el estudio de los diferentes estados estacionarios de las unidades de FCC ha sido motivo de diversas publicaciones, se puede notar que aun se tienen lagunas en el comportamiento del sistema a las condiciones de operación industrial. Por ello, se ha propuesto una variedad de posibles comportamientos alrededor del estado estacionario nominal de este tipo de unidades. Bifurcación y multiplicidad de uno a cinco estados estacionarios son algunas de las tendencias. Por ello, es necesario continuar con el estudio de este problema, pero no solo desde el punto de vista del análisis de estados estacionarios, sino además incluyendo el estudio de la dinámica del sistema. Un análisis de la controlabilidad del sistema será útil en este aspecto, ya que como se pudo notar, la respuesta del sistema a perturbaciones típicas de la operación industrial no es trivial, debido a la alta interacción que existe entre los reactores que lo conforman.

CAPÍTULO VI

UN ANÁLISIS DE LA CONTROLABILIDAD DEL SISTEMA

Resumen

Aun y cuando es sabido que el estado estacionario de operación nominal de las unidades de FCC es controlable, ya que en él operan, se ha propuesto que puede ser pseudoestable. Por tanto, es atractivo explorar sus características dinámicas, las que finalmente tendrán influencia en su controlabilidad. Una forma propuesta para evaluar estabilidad y controlabilidad de sistemas dinámicos es el estudio de su dinámica cero, la cual es equivalente a los ceros de la función de transferencia en sistemas lineales (p. ej. Kravaris y Kantor, 1990; Daoutidis y Kravaris, 1991). En este capítulo se presenta una aproximación a la evaluación de la dinámica cero del sistema modelado. El análisis realizado se basa en la suposición de que el estado de operación nominal puede ser pseudoestable debido al comportamiento del regenerador, a juzgar por el análisis de sus posibles estados estacionarios (Ver Cap. IV). Sin embargo, desde el punto de vista de la dinámica del sistema, se pudo notar que la pseudoestabilidad referida se refleja en un comportamiento complicado de la respuesta del sistema cuando se le perturba. Respuesta inversa y la posibilidad teórica de multiplicidad de estados de operación fueron simulados. El segundo estado estacionario teórico, aquel que se alcanza cuando se tiene una regeneración completa del catalizador, se encontró fuera de la región delimitada por las restricciones mecánicas del reactor. Sin embargo, este estado estacionario es también de interés ya que, según lo propuesto por varios autores es estable. Esto ya fue analizado en el capítulo anterior y se encontró coherencia con estas proposiciones.

Por otro lado, el control de las unidades de FCC tiene como principal función la de conservar el estado de operación a pesar de que el sistema sea perturbado. Una de las características más importantes encontradas durante el análisis de la dinámica es la presencia de respuesta inversa del sistema a una de las principales acciones de control: el cambio en la tasa de recirculación del catalizador. Esta situación motiva a llevar a cabo un análisis más profundo, a fin de explicar estas particularidades. Sin embargo, el principal problema que se tiene es que el análisis de estos tópicos para modelos no lineales no es sencillo y, además, actualmente se encuentra en una etapa de desarrollo.

A fin de explicar el por qué del comportamiento observado, en este capítulo se analiza la operación del regenerador bajo dos políticas diferentes, ambas con aplicación industrial (Edwards y Kim, 1988; McFarlane *et al.*, 1993; Arbel *et al.*, 1995a y 1995b). En ambos casos se considera el problema de controlar la fracción másica de coque que es recirculada al reactor, así como la temperatura del catalizador que se recircula. Ésto es debido a que estas dos variables tienen una influencia directa en las condiciones de operación del reactor, el cual es la parte principal de la unidad de FCC, por lo cual son objetivos comunes de control. En la primera política de operación se considera que, además, se requiere controlar la concentración de monóxido de carbono en la corriente de salida. Esto a fin de evitar que se presente la reacción de combustión total del CO en la zona de ciclones del regenerador, la cual puede darse bajo ciertas relaciones de este compuesto y oxígeno. Como segunda política de operación se propone controlar la concentración del oxígeno en la corriente de salida del regenerador, la cual es otra política comúnmente aplicada con el mismo fin. Por lo tanto, este capítulo versa en la implementación de un método teórico para evaluar controlabilidad y estabilidad en los dos estados estacionarios obtenidos.

Aproximación al Análisis de la Dinámica Cero de una Unidad de FCC

Debido a su importancia económica, las unidades de FCC han sido por mucho tiempo fuente de inspiración para la creación y desarrollo de modelos. A lo largo del tiempo en que este proceso ha estado en funcionamiento se han visto varios cambios. Uno de los más importantes fue la introducción de los catalizadores de craqueo ultra-rápido, lo que causó que se cambiara la configuración de los reactores que hasta entonces se había estado utilizando. Así, las unidades de FCC pasaron de ser un par de lechos fluidizados acoplados, útiles por sus largos tiempos de residencia, a ser un reactor de lecho transportado y un regenerador de lecho fluidizado, entre los cuales hay un ciclón u otro lecho fluidizado cuya principal función es la de ser un tanque de amortiguamiento (Avidan *et al.*, 1989; Arbel *et al.*, 1995a). Aunque este desarrollo ha resultado útil, cabe preguntarse si el objetivo es continuar desarrollando más modelos posibles, que pueden

ser una infinidad, o bien, si es mejor estudiar la capacidad de representación de fenómenos conocidos mediante la aplicación de otras herramientas matemáticas. Este capítulo se enfoca a una aplicación de este último tipo y de su análisis se publicaron algunos resultados (Maya-Yescas *et al.*, 1998; Maya-Yescas y López-Isunza, 1997, ver Apéndice IV).

Los modelos de que se dispone para las unidades de FCC tienen complejidades diversas, dependiendo de cual es su objetivo (Shinnar, 1991; Arbel *et al.*, 1995a). El modelo que se ha venido utilizando en este trabajo es bastante simple, debido principalmente a la suposición de que el reactor opera en estado pseudoestacionario. Esta consideración no es nueva, fue propuesta en uno de los primeros modelos fundamentales para este tipo de unidades, el cual fue desarrollado por Kurihara (Gould *et al.*, 1970) y se sigue utilizando en modelos actuales (Arbel *et al.*, 1995a y b). Una de las consecuencias más importantes de esta suposición es que el control de estas unidades puede ser desarrollado teniendo en cuenta, únicamente, al regenerador. Se ha propuesto que este tipo de controles sufren de rechazo por parte del operador y que su impacto sobre los procesos corriente abajo no es claro (Denn, 1986, Cap. 5), aunque también se ha demostrado que puede reformularse en términos del control directo sobre las variables del reactor, evitando así los mencionados problemas.

Un segundo punto a considerar es que el análisis de la controlabilidad de unidades de FCC ha cobrado importancia últimamente (ver por ejemplo: Shinar, 1991; Wolff *et al.*, 1992; Arbel *et al.*, 1995a). El motivo de ese gran interés es el hecho de que las unidades de FCC operan en un estado estacionario controlable, de lo contrario no habría tantas plantas operando en él, pero que se supone que no es estable. Esta última proposición se acostumbra respaldar en el análisis de multiplicidad de estados estacionarios para Reactores de Tanque Agitado (como el presentado en el capítulo IV) en base a su balance de energía (Lee y Kugelman, 1973; Edwards y Kim, 1988; Arbel *et al.*, 1995a). Sin embargo, la linealización del modelo del regenerador alrededor del estado estacionario de operación se sigue practicando. En este capítulo se llevará a cabo un análisis de la controlabilidad para el modelo no lineal en su conjunto a fin de explicar

a que se debe la pseudoestabilidad referida. Este análisis se llevara a cabo tanto para el estado estacionario nominal, en el que opera la planta, y para el estado estacionario encendido, que como se explicó en el capítulo anterior, cae fuera de la región de operación, pero es teóricamente estable y no presenta respuesta inversa.

El modelo matemático desarrollado para el regenerador se compone de un conjunto de ecuaciones simultáneas, algunas algebraicas y otras diferenciales. Las ecuaciones algebraicas están relacionadas con los balances de materia y energía de la fase burbuja, la cual se consideró en estado pseudoestacionario, así como con la evaluación de propiedades físicas y coeficientes estequiométricos. El modelo para la fase emulsión está constituido por un conjunto de ecuaciones diferenciales, las cuales expresan el balance de masa para el oxígeno, el monóxido de carbono, la fracción másica de coque adsorbida a la superficie catalítica, el inventario de catalizador en el regenerador y el balance de energía (ecs. 6.1-6.5, respectivamente), todos ellos evaluados en la fase emulsión. Como puede notarse, estas ecuaciones son no lineales debido a la dependencia de la tasa de reacción con la temperatura. El modelo se presenta en su forma adimensional, a fin de tener una representación de las constantes de tiempo características del sistema (Ver apéndice II para la definición de las variables adimensionales).

$$\frac{d\chi_{O_{2e}}}{dt} = f_e(\phi_v \chi_{O_{2el}} - \phi_v \chi_{O_{2e}}) + \psi_m(\chi_{O_{2b}} - \chi_{O_{2e}}) - v_{O_2} Da_{O_{2O}} e^{-\gamma_{O_2}/\Theta_e} \chi_{O_{2e}} \quad (6.1)$$

$$\frac{d\chi_{CO_e}}{dt} = -f_e \phi_v \chi_{CO_e} + \psi_m(\chi_{CO_b} - \chi_{CO_e}) + v_{CO} Da_{CO} e^{-\gamma_{CO}/\Theta_e} \chi_{CO_e} \quad (6.2)$$

$$\frac{d\omega_{COq}}{dt} = \phi_{Ml} \omega_{COql} - \phi_M \omega_{COq} - \Xi_e Da_{CO} e^{-\gamma_{CO}/\Theta_e} \chi_{CO_e} \quad (6.3)$$

$$\frac{d\varepsilon_e}{d\tau} = (\phi_M - \phi_M)\varepsilon_e \quad (6.4)$$

$$\frac{d\Theta_e}{d\tau} = \phi_M \Theta_{el} - \phi_M \Theta_e + \psi_h (\Theta_b - \Theta_e) - \beta_{oxo} Da_{oxo} e^{-\gamma_{oxo}/\Theta_e} \chi_{O_{2e}} \quad (6.5)$$

Estos balances están sujetos a la condición inicial de que el sistema se encuentra operando en estado estacionario antes de ser perturbado. Ahora, considérense los siguientes vectores:

$$\mathbf{x}^T = (\chi_{O_{2e}} \quad \chi_{CO_e} \quad \omega_{coque} \quad \varepsilon_e \quad \Theta_e) = \text{estados de la fase emulsión del regenerador,}$$

$$\mathbf{u}^T = (\phi_{Mi} \quad \phi_M \quad \phi_{Vi}) = \text{variables de entrada (manipulables).}$$

Utilizando estos vectores, el sistema original puede ser reescrito en forma de modelo de control afín, lo que significa que el vector de variables manipulables aparece de manera lineal en el modelo del sistema (Slotine y Li, 1991) (ec. 6.6), donde \mathbf{G} es la matriz (5X3) que representa los términos del modelo que son influenciados directamente por las variables manipulables (ec. 6.7) y \mathbf{f} es el vector que contiene a los términos de reacción química y de transferencia de calor y masa.

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}(\tau)) + \mathbf{G}(\mathbf{x}(\tau))\mathbf{u} \quad (6.6)$$

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & f_e \chi_{O_{2el}} - f_e \chi_{O_{2e}} \\ 0 & 0 & -f_e \chi_{CO_e} \\ \omega_{coqi} & -\omega_{coq} & 0 \\ \varepsilon_e & -\varepsilon_e & 0 \\ \Theta_{el} & -\Theta_e & 0 \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

A fin de identificar la pseudoestabilidad referida del estado estacionario, se llevara a cabo la caracterización de la dinámica cero del sistema.

En un sistema no lineal la dinámica cero es el equivalente a los ceros de la función de transferencia de un sistema lineal (Kravaris y Kantor, 1990). Esta dinámica describirá una hipersuperficie localizada alrededor del punto de operación. La idea del análisis es investigar cuando esta superficie define una región estable. Dado que la dinámica interna del sistema a lazo cerrado dependerá de la estabilidad de la dinámica cero del sistema a lazo abierto (unforced zero dynamics), el análisis de ésta última puede utilizarse para encontrar una región de estabilidad de la dinámica cero del sistema operando a lazo abierto, la cual corresponde a aquella en la que el sistema a lazo cerrado operará de manera estable (Daoutidis y Kravaris, 1991). Es importante notar que de la estabilidad de esta dinámica dependerá la estabilidad del control que le sea asignado al sistema (Economou y Morari, 1986).

Análisis de la primera política de operación

Como un primer caso de estudio, se consideró que el control debe de ser capaz de mantener tres de los estados en sus valores de referencia: la concentración de oxígeno en la fase emulsión, la temperatura de esa fase y la fracción de coque adsorbida al catalizador. Así que la concentración de monóxido de carbono y el inventario de catalizador presentan un comportamiento dinámico. Para llevar a cabo el análisis, el sistema de ecuaciones del modelo se divide en dos subsistemas, el primero representando a los estados controlados $\mathbf{x}^*_{ss} = (\chi_{O_{2e}}, \omega_{coq}, \Theta_e)$ y el segundo a los estados que presentan una dinámica, $\mathbf{x}^*_d = (\chi_{CO_e}, \varepsilon_e)$. Así, el sistema se representa mediante una matriz \mathbf{G}^*_{ss} está formada por el primero, el tercero y el quinto de los renglones de \mathbf{G} (ec. 6.7), y otra representada por \mathbf{G}^*_d formada por el segundo y cuarto renglones de \mathbf{G} . El sistema de ecuaciones que describe a las variables en estado estacionario es como se muestra en la ecuación 6.9. Esta matriz no es singular y, por lo tanto, su inversa puede ser calculada (ec. 6.10).

$$\frac{d}{d\tau} \begin{pmatrix} \chi_{O_{2e}} \\ \omega_{cok} \\ \Theta_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi_m(\chi_{O_{2b}} - \chi_{O_{2e}}) - v_{O_2} Da_x e^{-\gamma x / \Theta_e} \chi_{O_{2e}} \\ -\Xi_e Da_x e^{-\gamma x / \Theta_e} \chi_{O_{2e}} \\ \Psi_h(\Theta_b - \Theta_e) + \beta_x Da_x e^{-\gamma x / \Theta_e} \chi_{O_{2e}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & f_e \chi_{O_{2ei}} - f_e \chi_{O_{2es}} \\ \omega_{cok} & -\omega_{cok} & 0 \\ \Theta_e & -\Theta_e & 0 \end{pmatrix} \mathbf{u}_s \quad (6.9)$$

$$\mathbf{G}_{ss}^{*-1} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\Theta_{ess}}{\Theta_{ess} \omega_{cok} - \Theta_{ei} \omega_{cokss}} & \frac{\omega_{cokss}}{\Theta_{ess} \omega_{cok} - \Theta_{ei} \omega_{cokss}} \\ 0 & \frac{\Theta_{ei}}{\Theta_{ess} \omega_{cok} - \Theta_{ei} \omega_{cokss}} & \frac{\omega_{cok}}{\Theta_{ess} \omega_{cok} - \Theta_{ei} \omega_{cokss}} \\ \frac{1}{f_e (\chi_{O_{2ei}} - \chi_{O_{2ess}})} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.10)$$

Nuevamente, una vez que se ha obtenido \mathbf{G}_{ss}^{*-1} , mediante el rearrreglo de la ecuación 6.6, es posible evaluar al vector de variables manipulables \mathbf{u}_{ss} (ec. 6.11).

$$\mathbf{u}_{ss} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\Theta_{ess} \omega_{cok} - \Theta_{ei} \omega_{cokss}} [\omega_{cokss} \Psi_h(\Theta_b - \Theta_{ess}) + (\Theta_{ess} \Xi_e + \omega_{cokss} \beta_{oxo}) Da_{oxo} e^{-\gamma oxo / \Theta_{ess}} \chi_{O_{2ess}}] \\ \frac{1}{\Theta_{ess} \omega_{cok} - \Theta_{ei} \omega_{cokss}} [\omega_{cok} \Psi_h(\Theta_b - \Theta_{ess}) + (\Theta_{ei} \Xi_e + \omega_{cok} \beta_{oxo}) Da_{oxo} e^{-\gamma oxo / \Theta_{ess}} \chi_{O_{2ess}}] \\ \frac{1}{f_e} \left[\Psi_m \left(\frac{\chi_{O_{2b}} - \chi_{O_{2ess}}}{\chi_{O_{2ei}} - \chi_{O_{2ess}}} \right) - v_{O_2} Da_{oxo} e^{-\gamma oxo / \Theta_{ess}} \frac{\chi_{O_{2ess}}}{\chi_{O_{2ei}} - \chi_{O_{2ess}}} \right] \end{pmatrix} \quad (6.11)$$

Al sustituir \mathbf{u}_{ss} en la expresión para la dinámica cero del sistema, se obtiene (ec. 6.12):

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \chi_{CO_e} \\ \varepsilon_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left\{ \Psi_m \left[\chi_{CO_b} - \left(1 + \frac{\chi_{O_{2b}} - \chi_{O_{2ess}}}{\chi_{O_{2ei}} - \chi_{O_{2ess}}} \right) \chi_{CO_e} \right] + \right. \\ \left. Da_{oxo} e^{-\gamma oxo / \Theta_{ess}} \left[\left(\frac{\chi_{CO_e}}{\chi_{O_{2ei}} - \chi_{O_{2ess}}} \right) v_{O_2} + v_{CO} \right] \chi_{O_{2ess}} \right\} \\ \frac{\varepsilon_e}{\Theta_{ess} \omega_{cok} - \Theta_{ei} \omega_{cokss}} \left[(\omega_{cokss} - \omega_{cok}) \Psi_h(\Theta_b - \Theta_{ess}) + \right. \\ \left. \left\{ (\Theta_{ess} - \Theta_{ei}) \Xi_e + (\omega_{cokss} - \omega_{cok}) \beta_{oxo} \right\} Da_{oxo} e^{-\gamma oxo / \Theta_{ess}} \chi_{O_{2ess}} \right] \end{pmatrix} \quad (6.12)$$

Este último sistema, lineal, puede ser escrito en forma canónica, donde $\mathbf{y}^T = (\chi_{CO_2} \quad \varepsilon_\theta)$ y $\mathbf{c}^T = (\psi_m \chi_{CO_2} + v_{CO} Da_{oxo} e^{-\gamma_{oxo}/\theta_{ess}} \chi_{O_{2ess}} \quad 0)$. La matriz \mathbf{A} obtenida (ec. 6.13) no es singular, por lo que la estabilidad del sistema se puede analizar directamente *vía* la evaluación de sus valores propios, los cuales son los elementos de su diagonal.

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -\psi_m \left(1 + \frac{\chi_{O_{2b}} - \chi_{O_{2ess}}}{\chi_{O_{2el}} - \chi_{O_{2ess}}} \right) + v_{O_2} Da_{oxo} e^{-\gamma_{oxo}/\theta_{ess}} \left(\frac{\chi_{O_{2ess}}}{\chi_{O_{2el}} - \chi_{O_{2ess}}} \right) & 0 \\ 0 & \Lambda \end{pmatrix} \quad (6.13)$$

donde Λ representa a la segunda ecuación de la dinámica interna del sistema, dividida por ε_θ . La evaluación de los valores propios de la matriz \mathbf{A} para las condiciones de operación nominal y encendida dan los resultados mostrados en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Valores propios del sistema 6.12

	<i>condiciones nominales</i>	<i>condiciones de encendido</i>
primer valor propio	-44.4327	-35.3030
segundo valor propio	+ 1.2417	- 1.0770

Observando los valores propios del punto de operación nominal se concluye que la dinámica cero del sistema no es estable. Esto es lo que se propone generalmente, y ya fue comprobado al obtener respuesta inversa tras cambios en escalón durante las simulaciones de la dinámica de la FCC. Al evaluar los valores propios de \mathbf{A} para las condiciones del estado encendido se nota que se vuelve a concluir que este punto posee una dinámica cero estable, confirmado por la ausencia de respuesta inversa tras cambios en escalón a las condiciones de operación.

Como el sistema bajo análisis es lineal, es posible notar que, ya que la matriz (2X2) obtenida es triangular inferior, el sistema posee un polo en el lado derecho del plano complejo. Por tanto, su comportamiento ante una perturbación en escalón en el inventario de catalizador puede presentar respuesta inversa (Holt y Morari, 1985). Esta conclusión está de acuerdo con los resultados obtenidos en la simulación (Cap. V).

Análisis de la segunda política de operación

En el caso de que se controlen χCO_e , ω_{coq} y Θ_e , entendiéndose por ello que se mantenga a las tres variables que son los objetivos de control en sus valores de referencia, a pesar de las perturbaciones que el sistema pudiese experimentar, tanto la concentración de oxígeno como el inventario másico de catalizador presentan un comportamiento dinámico, el cual es directamente influenciado por la dinámica cero del sistema. De las suposiciones anteriores, la derivada de las variables controladas con respecto del tiempo es nula (ec. 6.13).

$$\frac{d}{d\tau} \begin{pmatrix} \chi\text{CO}_e \\ \omega_{\text{coq}} \\ \Theta_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_m(\chi\text{CO}_b - \chi\text{CO}_e) + v_{\text{co}} \text{Da}_{\text{oxo}} e^{-\gamma_{\text{oxo}}/\Theta_{\text{ess}}} \chi\text{O}_{2e} \\ -\Xi_e \text{Da}_{\text{oxo}} e^{-\gamma_{\text{oxo}}/\Theta_{\text{ess}}} \chi\text{O}_{2e} \\ \psi_h(\Theta_b - \Theta_e) + \beta_{\text{oxo}} \text{Da}_{\text{oxo}} e^{-\gamma_{\text{oxo}}/\Theta_{\text{ess}}} \chi\text{O}_{2e} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & -f_e \chi\text{CO}_{\text{ess}} \\ \omega_{\text{coqi}} & -\omega_{\text{coqss}} & 0 \\ \Theta_{\text{ei}} & -\Theta_{\text{ess}} & 0 \end{pmatrix} \mathbf{u}_{\text{ss}} \quad (6.13)$$

Dado que la matriz \mathbf{G}^*_{ss} obtenida es no singular, su inversa puede ser calculada (ec. 6.14), y reacomodando, es posible evaluar el vector de control \mathbf{u}_{ss} (ec. 6.15).

$$\mathbf{G}^*_{\text{ss}}^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\Theta_{\text{ess}}}{\Theta_{\text{ess}} \omega_{\text{coqi}} - \Theta_{\text{ei}} \omega_{\text{coqss}}} & -\frac{\omega_{\text{coqss}}}{\Theta_{\text{ess}} \omega_{\text{coqi}} - \Theta_{\text{ei}} \omega_{\text{coqss}}} \\ 0 & \frac{\Theta_{\text{ei}}}{\Theta_{\text{ess}} \omega_{\text{coqi}} - \Theta_{\text{ei}} \omega_{\text{coqss}}} & -\frac{\omega_{\text{coqi}}}{\Theta_{\text{ess}} \omega_{\text{coqi}} - \Theta_{\text{ei}} \omega_{\text{coqss}}} \\ -\frac{1}{f_e \chi\text{CO}_{\text{ess}}} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.14)$$

$$\mathbf{u}_{\text{ss}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\Theta_{\text{ess}} \omega_{\text{coqi}} - \Theta_{\text{ei}} \omega_{\text{coqss}}} [\omega_{\text{coqss}} \psi_h(\Theta_b - \Theta_{\text{ess}}) + (\Theta_{\text{ess}} \Xi_e + \omega_{\text{coqss}} \beta_{\text{oxo}}) \text{Da}_{\text{oxo}} e^{-\gamma_{\text{oxo}}/\Theta_{\text{ess}}} \chi\text{O}_{2e}] \\ \frac{1}{\Theta_{\text{ess}} \omega_{\text{coqi}} - \Theta_{\text{ei}} \omega_{\text{coqss}}} [\omega_{\text{coqi}} \psi_h(\Theta_b - \Theta_{\text{ess}}) + (\Theta_{\text{ei}} \Xi_e + \omega_{\text{coqi}} \beta_{\text{oxo}}) \text{Da}_{\text{oxo}} e^{-\gamma_{\text{oxo}}/\Theta_{\text{ess}}} \chi\text{O}_{2e}] \\ \frac{1}{f_e} \left[\psi_m \left(\frac{\chi\text{CO}_b}{\chi\text{CO}_{\text{ess}}} - 1 \right) + v_{\text{co}} \text{Da}_{\text{oxo}} e^{-\gamma_{\text{oxo}}/\Theta_{\text{ess}}} \frac{\chi\text{O}_{2e}}{\chi\text{CO}_{\text{ess}}} \right] \end{pmatrix} \quad (6.15)$$

Ahora, u_{ss} puede ser sustituido en el modelo de la concentración de oxígeno y el inventario de catalizador (ec. 6.16) para encontrar la expresión de sus balances de masa cuando se tiene al sistema restringido a operar con las otras tres variables en estado estacionario (ec. 6.17).

$$\frac{d}{d\tau} \begin{pmatrix} \chi_{O_{2e}} \\ \varepsilon_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_m(\chi_{O_{2b}} - \chi_{O_{2e}}) - v_{O_2} Da_{oxo} e^{-\gamma_{oxo}/\Theta_{ess}} \chi_{O_{2e}} \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & f_e(\chi_{O_{2ei}} - \chi_{O_{2e}}) \\ \varepsilon_e & -\varepsilon_e & 0 \end{pmatrix} u_{ss} \quad (6.16)$$

$$\frac{d}{d\tau} \begin{pmatrix} \chi_{O_{2e}} \\ \varepsilon_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left\{ \psi_m \left[\chi_{O_{2b}} - \left(2 - \frac{\chi_{CO_b}}{\chi_{CO_{ess}}} \right) \chi_{O_{2e}} + \left(1 - \frac{\chi_{CO_b}}{\chi_{CO_e}} \right) \chi_{O_{2ei}} \right] - \right. \\ \left. Da_{oxo} e^{-\gamma_{oxo}/\Theta_{ess}} \left[(v_{O_2} + v_{CO} \chi_{O_{2ei}}) \chi_{O_{2e}} - v_{CO} \chi_{O_{2e}}^2 \right] \right\} \\ \left. \frac{\varepsilon_e}{\left(\Theta_{ess} \omega_{coqi} - \Theta_{ei} \omega_{coqss} \right)} \left[\left(\omega_{coqss} - \omega_{coqi} \right) \psi_h (\Theta_b - \Theta_{ess}) + \right. \right. \\ \left. \left. \left\{ \left(\Theta_{ess} - \Theta_{ei} \right) \Xi_e + \left(\omega_{coqss} - \omega_{coqi} \right) \beta_{oxo} \right\} Da_{oxo} e^{-\gamma_{oxo}/\Theta_{ess}} \chi_{O_{2e}} \right] \right\} \end{pmatrix} \quad (6.17)$$

Las dos ecuaciones obtenidas, las cuales incluyen a la dinámica cero del sistema, son no lineales. La primera de ellas debido a que el balance de masa para el oxígeno contiene a la concentración de éste elevada al cuadrado. La segunda dado que las dos variables de interés presentan un producto entre ellas. Por ende, las técnicas de análisis de la estabilidad de sistemas de ecuaciones lineales no pueden ser aplicadas al sistema en consideración. Sin embargo, es posible aplicar otras técnicas, tales como el método de Lyapunov. A fin de encontrar una función factible para ser utilizada en éste se utilizará el teorema de Kasovskii (Slotine y Li, 1991). Como este método analiza la estabilidad del sistema alrededor del punto de origen, la dinámica se reescribe en términos de variables de desviación (ecs. 6.18a y b) alrededor del estado estacionario (ec. 6.19).

$$\zeta_{O_2} = \chi_{O_{2e}} - \chi_{O_{2ess}} \quad (6.18a)$$

$$\zeta_{\varepsilon e} = \varepsilon_e - \varepsilon_{ess} \quad (6.18b)$$

$$\begin{pmatrix} \zeta_{O_2} \\ \zeta_{se} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left\{ \psi_m \left[\chi_{O_{2b}} - \left(2 - \frac{\chi_{CO_b}}{\chi_{CO_{ess}}} \right) (\zeta_{O_2} + \chi_{O_{2ess}}) + \left(1 - \frac{\chi_{CO_b}}{\chi_{CO_e}} \right) \chi_{O_{2ei}} \right] - \right. \\ \left. Da_{oxo} e^{-\gamma_{oxo}/\Theta_{ess}} \left[(v_{O_2} + v_{CO} \chi_{O_{2ei}}) (\zeta_{O_2} + \chi_{O_{2ess}}) - v_{CO} (\zeta_{O_2} + \chi_{O_{2ess}})^2 \right] \right\} \\ \left. \frac{\zeta_{se} + \varepsilon_{ess}}{\Theta_{ess} \omega_{coqi} - \Theta_{ei} \omega_{coqss}} \left[(\omega_{coqss} - \omega_{coqi}) \psi_h (\Theta_b - \Theta_{ess}) + \right. \right. \\ \left. \left. \left\{ (\Theta_{ess} - \Theta_{ei}) \Xi_e + (\omega_{coqss} - \omega_{coqi}) \beta_{oxo} \right\} Da_{oxo} e^{-\gamma_{oxo}/\Theta_{ess}} (\zeta_{O_2} + \chi_{O_{2ess}}) \right] \right) \end{pmatrix} \quad (6.19)$$

Luego, puede notarse que, en este caso, la primera de las ecuaciones está en función únicamente de ζ_{O_2} , en tanto que la segunda es función de ambas variables, ζ_{O_2} y ζ_{se} . Por tanto, la entrada (1,2) de la matriz Jacobiana del sistema será nula. Bajo esta consideración, la matriz F, que se utilizará al seguir el teorema de Krasovskii, y su determinante (misma notación que en capítulo III), tienen la siguiente forma (ecs. 6.20 y 6.21).

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} -2 \frac{\partial f_1}{\partial \zeta_{O_2}} & -\frac{\partial f_2}{\partial \zeta_{O_2}} \\ -\frac{\partial f_2}{\partial \zeta_{O_2}} & -2 \frac{\partial f_2}{\partial \zeta_{se}} \end{pmatrix} \quad (6.20)$$

$$\Delta_F = 4 \left(\frac{\partial f_1}{\partial \zeta_{O_2}} \right) \left(\frac{\partial f_2}{\partial \zeta_{se}} \right) - \left(\frac{\partial f_2}{\partial \zeta_{O_2}} \right)^2 \quad (6.21)$$

Para que esta matriz sea positiva definida, según el teorema de Silvester (Slotine y Li, 1991), es suficiente que su menor F_{11} y su determinante sean positivos en el punto de interés, *i.e.* en el origen. Calculando ahora las correspondientes derivadas (ecs. 6.22-6.24).

$$\frac{\partial f_1}{\partial \zeta_{O_2}} = -\psi_m \left(2 - \frac{\chi_{CO_b}}{\chi_{CO_e}} \right) - Da_{oxo} e^{-\gamma_{oxo}/\Theta_{ess}} \left[(v_{O_2} + v_{CO} \chi_{O_{2ei}}) + 2v_{CO} (\zeta_{O_2} + \chi_{O_{2ess}}) \right] \quad (6.22)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial \zeta_{O_2}} = \frac{\zeta_{se} + \varepsilon_{ess}}{\Theta_{ess} \omega_{coqi} - \Theta_{ei} \omega_{coqss}} \left[(\Theta_{ess} - \Theta_{ei}) \Xi_e + (\omega_{coqss} - \omega_{coqi}) \beta_{oxo} \right] Da_{oxo} e^{-\gamma_{oxo}/\Theta_{ess}} \quad (6.23)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial \zeta_{se}} = \frac{1}{\Theta_{ess} \omega_{coqi} - \Theta_{ei} \omega_{coqss}} \left\{ \left(\omega_{coqss} - \omega_{coqi} \right) \Psi_h \left(\Theta_b - \Theta_{ess} \right) + \left[\left(\Theta_{ess} - \Theta_{ei} \right) \Xi_e + \left(\omega_{coqss} - \omega_{coqi} \right) \beta_{oxo} \right] p a_{oxo} e^{-\gamma_{oxo} / \Theta_{ess}} \left(\zeta_{o_2} + \chi_{o_2, ess} \right) \right\} \quad (6.24)$$

Ahora, los resultados que se obtuvieron de la simulación para el estado de operación nominal, presentados en el capítulo anterior, pueden ser sustituidos en las derivadas obtenidas (ecs. 6.25-6.28).

$$\frac{\partial f_1}{\partial \zeta_{o_2}} = -3.869 * 10^5 - 3.036 * 10^5 \zeta_{o_2} \quad (6.25)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial \zeta_{o_2}} = -274.395 - 669.583 \zeta_{se} \quad (6.26)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial \zeta_{se}} = 1.282 - 685.970 \zeta_{se} \quad (6.27)$$

$$\Delta_F = 8.332 * 10^9 \zeta_{o_2}^2 + 1.060 * 10^9 \zeta_{o_2} - 4.483 * 10^5 \zeta_{se}^2 - 3.675 * 10^5 \zeta_{se} - 2.059 * 10^6 \quad (6.28)$$

Es claro que, al evaluar en el origen, el menor $F_{11} > 0$ y $\Delta_F < 0$. Por lo tanto, utilizando esta función de Lyapunov no es posible determinar la estabilidad de ese punto. Este fenómeno ha sido observado en otros sistemas cuya dinámica cero es de segundo orden (Trickett *et al.*, 1994), como en este caso.

Evaluando ahora las derivadas del sistema para las condiciones del punto de operación encendido se obtiene lo siguiente (6.29-6.32).

$$\frac{\partial f_1}{\partial \zeta_{o_2}} = -4.224 * 10^5 - 3.345 * 10^5 \zeta_{o_2} \quad (6.29)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial \zeta_{o_2}} = 1.816 - 4.432 * 10^3 \zeta_{se} \quad (6.30)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial \zeta_{se}} = -1.757 * 10^{-2} - 2.407 * 10^4 \zeta_{se} \quad (6.31)$$

$$\Delta_F = 3.221 * 10^{10} \zeta_{o_2}^2 + 4.268 * 10^{10} \zeta_{o_2} - 1.964 * 10^7 \zeta_{se}^2 + 8.048 \zeta_{se} * 10^3 + 2.968 * 10^4 \quad (6.32)$$

En este segundo caso, es claro que tanto el menor F_{11} como el determinante de F son positivos en el origen. Por tanto, la dinámica cero del estado teórico encendido es estable, lo que concuerda con el análisis de los posibles estados estacionarios de la sección anterior.

Un Segundo Intento

A fin de poder caracterizar la estabilidad de la dinámica cero del punto de operación nominal, una vez que el método directo de Lyapunov ha fallado, una segunda estrategia a seguir es la aplicación del método indirecto de Lyapunov. Según lo sugerido, es necesario linealizar la dinámica del sistema alrededor de su estado estacionario. Para el caso particular de la concentración elevada al cuadrado, se le factorizará utilizando una de sus raíces, la que sea factible desde el punto de vista físico. Esto a fin de obtener una mejor aproximación al valor que esta variable tiene en el estado estacionario (ec. 6.33).

$$\frac{d\chi_{O_{2e}}}{d\tau} = \left(\chi_{O_{2e}} - \frac{\delta - \sqrt{\delta^2 - 4\alpha\varphi}}{2\alpha} \right) \left(\chi_{O_{2e}} - \frac{\delta + \sqrt{\delta^2 - 4\alpha\varphi}}{2\alpha} \right) \quad (6.33)$$

donde: $\alpha = v_{CO} Da_{oxo} e^{-\gamma_{oxo}/\Theta_{ess}}$,

$$\delta = -\psi_m \left(2 - \frac{\chi_{CO_b}}{\chi_{CO_{ess}}} \right) - (v_{O_2} + v_{CO} \chi_{O_{2ei}}) Da_{oxo} e^{-\gamma_{oxo}/\Theta_{ess}},$$

$$\varphi = \psi_m \left[\chi_{O_{2b}} + \left(1 - \frac{\chi_{CO_b}}{\chi_{CO_{ess}}} \right) \chi_{O_{2ei}} \right]$$

Como segundo paso, considérese la linealización de la ecuación de la dinámica cero del inventario de catalizador utilizando series de Taylor (ec. 6.34).

$$\frac{d\varepsilon_e}{d\tau} = (a + b\chi_{O_{2ess}})\varepsilon_e + b\varepsilon_{ess}\chi_{O_{2e}} - b\varepsilon_{ess}\chi_{O_{2ess}} \quad (6.34)$$

donde: $a = \frac{(\omega_{coqss} - \omega_{coql})\psi_h(\Theta_b - \Theta_{ess})}{\Theta_{ess}\omega_{coql} - \Theta_{ei}\omega_{coqss}}$,

$$b = \frac{(\Theta_{ess} - \Theta_{el})\Xi_e + (\omega_{coqss} - \omega_{coql})\beta_{oxo}}{\Theta_{ess}\omega_{coql} - \Theta_{el}\omega_{coqss}} Da_{oxo} e^{-\chi_{oxo}/\Theta_{ess}}$$

De esta manera, el sistema puede ser representado en la forma canónica para sistemas lineales (ec. 6.35), donde **A** es una matriz triangular inferior y no singular (ec. 6.36). Así, sus valores propios son sus elementos diagonales y la estabilidad se puede caracterizar de su análisis.

$$\frac{dy}{dt} = \mathbf{A}y + \mathbf{c} \tag{6.35}$$

donde: $\mathbf{y}^T = (\chi_{O_{2e}} \ \varepsilon_e),$

$$\mathbf{c}^T = \left(\Psi_m \left[\chi_{O_{2b}} + \left(1 - \frac{\chi_{CO_b}}{\chi_{CO_{ess}}} \right) \chi_{O_{2el}} \right] - v_{CO} Da_{oxo} e^{-\gamma_{oxo}/\Theta_{ess}} \chi_{O_{2ess}}^2 \quad - b\varepsilon_{ess} \chi_{O_{2ess}} \right),$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -\Psi_m \left(2 - \frac{\chi_{CO_b}}{\chi_{CO_{el}}} \right) - [v_{O_2} + (\chi_{O_{2el}} - 2\chi_{O_{2ess}})] Da_{oxo} e^{-\gamma_{oxo}/\Theta_{ess}} & 0 \\ b\varepsilon_{ess} & (a + b\chi_{O_{2ess}}) \end{pmatrix} \tag{6.36}$$

Ahora bien, para el estado estacionario de operación nominal la factorización de la ecuación de la concentración de oxígeno da la raíz $\chi_{O_{ess}} = 0.00224$, la cual está de acuerdo con el valor obtenido mediante la simulación del proceso ($\chi_{O_{2ess}} = 0.00240$). La otra raíz no es físicamente factible. Evaluando los valores propios de la matriz **A** para las condiciones de operación se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 6.2. Para el estado de operación encendido, una raíz de la ecuación de la concentración de oxígeno es $\chi_{O_{2e}} = 0.000023$, la cual está de acuerdo con el valor obtenido vía la simulación de la dinámica de la unidad de FCC ($\chi_{O_{2e}} = 0.000027$). Al igual que en el otro estado, la otra raíz no es físicamente factible. Evaluando los valores propios de la matriz **A** se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Valores propios para el sistema 6.36

	<i>condiciones nominales</i>	<i>condiciones de encendido</i>
primer valor propio	-864.5953	-352.3270
segundo valor propio	+ 1.9717	- 1.8781

Siguiendo el análisis de los valores propios se puede notar que los resultados coinciden con los obtenidos al analizar la otra política de operación, ya que se predice que la dinámica cero a lazo abierto en el estado nominal no es estable, y en el estado encendido si lo es, lo cual está de acuerdo con los resultados derivados de la simulación y con los obtenidos *vía* el método directo de Lyapunov. Nótese que para el estado encendido los resultados de los métodos directo e indirecto de Lyapunov coinciden, tanto para las dos políticas de operación, como en ambos análisis de la última política de operación.

Discusión de Resultados

El modelo que ha sido utilizado para el regenerador posee una cinética de combustión de coque de primer orden con respecto de la concentración oxígeno y de la de coque; esta última, debido a su naturaleza sólida, permanece constante. Sin embargo, cuando se propone operar al sistema en estado estacionario, dependiendo de cual es la variable que se mide, y controla de ser el caso, la dinámica del sistema exhibe un comportamiento diferente al esperado.

En el caso de operar bajo la primera política, controlando la concentración de oxígeno a la salida del regenerador, si se intentara llevar a cabo un ajuste de la cinética de combustión del coque, necesariamente se incorporaría al monóxido de carbono, el cual presenta un comportamiento de primer orden. En este caso, puede notarse que aun y cuando no se propuso una cinética que incorporara a la concentración de monóxido de carbono, por el hecho de estar forzando al regenerador a operar en un cierto estado estacionario, la concentración de este compuesto tiene influencia en la tasa de reacción.

En la segunda política de operación propuesta, cuando se sigue a la concentración de monóxido de carbono a la salida del regenerador, el sistema presenta un comportamiento de cinética de segundo orden con respecto del oxígeno. Esto se manifiesta en las ecuaciones para su dinámica. Por tanto, dado que se ha visto que el modelo, a pesar de su sencillez es capaz de representar adecuadamente las principales características dinámicas del sistema de FCC, se puede proponer que si se sigue esa política de operación de una manera empírica y luego se trata de ajustar un modelo cinético para la concentración de oxígeno, este modelo incorporará una cinética de orden aparente de dos.

El análisis de la dinámica del sistema llevado a cabo se basa en dos suposiciones principales. La primera de ellas es que el problema de la pseudoestabilidad del estado estacionario de operación de las unidades de FCC se debe únicamente al comportamiento dinámico del regenerador, característico de la estructura de su modelo (parámetros aglomerados, múltiples estados estacionarios) y a que el estado de operación más conveniente es en un punto pseudoestable. La segunda se basa en el modelado del regenerador como un sistema de dos pseudofases principales. En la fase burbuja, el comportamiento dinámico puede ser lo suficientemente rápido para que se le considere en un estado pseudoestacionario (e.g. Arbel *et al.*, 1995b). De esta forma, la fase emulsión es la que produce ese comportamiento 'inesperado', desde el punto de vista de la dinámica de un sistema SISO lineal. Ambas suposiciones no han sido un obstáculo para la reproducción de los resultados que se obtienen a nivel industrial.

Ahora bien, el sistema de ecuaciones utilizado es de múltiples entradas y salidas (MIMO). Para este tipo de sistemas, aun en el caso de modelos lineales, la extrapolación de las reglas heurísticas utilizadas normalmente no es sencilla, ya que esas reglas de dedo fueron propuestas para sistemas SISO (Morari, 1983; Holt y Morari, 1985). Luego, en el caso de utilizar modelos no lineales el problema es mayor ya que las teorías disponibles para interpretar los análisis no están unificadas (ver, por ejemplo, Kravaris y Kantor, 1990; McLellan, 1994). El método que fue utilizado en el análisis de la estabilidad de los posibles estados estacionarios estuvo de acuerdo con lo que se

esperaba de la respuesta dinámica observada tras un cambio de la tasa de recirculación de catalizador. Además, este procedimiento fue capaz de reproducir los resultados obtenidos utilizando el método de Lyapunov para el análisis del punto de operación estable.

Sumario del Análisis de Controlabilidad

Se propuso un método para analizar la estabilidad de la dinámica cero y algunos de los aspectos dinámicos de una unidad de FCC. Las simulaciones de la dinámica de la unidad fueron utilizadas para validar los resultados obtenidos. Cabe notar que este análisis es novedoso, ya que aun no se encuentran publicados muchos resultados acerca del uso de estas técnicas. Además, es un caso particular de formulación de un control no lineal con retroalimentación de estados "output-feedback control" (Álvarez, 1996). Por ello puede considerarse como una de las principales contribuciones de este estudio, tanto al entendimiento del comportamiento dinámico de unidades de FCC como de cualquier sistema no lineal que pueda ser analizado y controlado mediante el uso de técnicas como la aquí expuesta.

Fue analizada la suposición de que la complejidad de la respuesta dinámica de la unidad FCC se debe únicamente a que el regenerador opera en un estado estacionario pseudoestable. El modelo no lineal, desarrollado en este trabajo, fue utilizado sin modificaciones o linealizaciones. Para ello se propuso que bajo las condiciones de operación nominales la unidad es controlable, situación que es obvia de la experiencia industrial. Se eligieron dos conjuntos de variables de control, en base a lo que ha sido propuesto como prácticas comunes de operación, y se analizó la dinámica exhibida por las variables no controladas, la cual está influenciada por la dinámica cero del sistema.

Se encontró que el modelo de la dinámica cero del sistema es no lineal si las variables que se controlan son la concentración de monóxido de carbono, la temperatura del catalizador y la fracción de coque adsorbida al catalizador. En el caso de que la

concentración de oxígeno sea la variable a controlar, en lugar de la de CO, el modelo de la dinámica cero es lineal.

Se analizó la dinámica cero tanto del estado de operación nominal como de un estado de operación teórico. Se ha propuesto que de existir este último estado estacionario debe ser estable y poseer una dinámica cero estable, lo cual fue predicho por el modelo y comprobada usando el método de Lyapunov. También se analizó con éxito la estabilidad de la dinámica cero del punto nominal de operación bajo una de las políticas propuestas.

Dado que el método directo de Lyapunov, el cual es una de las proposiciones matemáticas formales que hay para la determinación de la estabilidad de un sistema, no se pudo aplicar con éxito para analizar la estabilidad de la dinámica cero del punto de operación nominal de las unidades de FCC bajo la segunda política de operación propuesta, se implementó el método indirecto de Lyapunov. La linealización propuesta por el método fue practicada hasta que se había finalizado con el análisis, en vez de hacerlo con el modelo de la dinámica del regenerador. Los resultados obtenidos fueron coherentes con los obtenidos *vía* el método directo de Lyapunov y con la situación que fue observada durante la simulación dinámica de la unidad.

El análisis realizado consideró dos políticas de operación de la unidad de FCC. En uno de los casos la dinámica de las variables no controladas es no lineal y en el otro es lineal. Sin embargo, el análisis propuesto dio los mismos resultados en ambos casos. Los resultados obtenidos están de acuerdo con las simulaciones de la unidad de FCC en su conjunto, además de que explican la proposición comúnmente hecha de que el estado estacionario de operación nominal es seudoestable.

120 ANÁLISIS DE LA CONTROLABILIDAD

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS DE TRABAJO A FUTURO

Conclusiones del Trabajo Realizado

Este trabajo se enfocó al modelado y simulación, tanto del estado estacionario como de la dinámica, de una unidad de desintegración catalítica de gasóleos. En este amplio tema se obtuvieron las siguientes conclusiones:

Las metas propuestas se cubrieron con éxito, por lo que los tres principales pilares de contribución al estudio de unidades de desintegración catalítica de gasóleos, propuestos en la introducción, fueron plasmados en los capítulos anteriores. Ellos son:

- Se desarrolló y ajustó, utilizando datos de operación industrial, un mecanismo de cinco lumps observables para describir las reacciones de desintegración catalítica de gasóleos.
- Se propuso y ajustó utilizando datos de operación industrial, una función integrada de actividad catalítica remanente. Ésta contempla explícitamente la conversión del gasóleo, por lo que toma en cuenta los balances de masa y energía en el sistema.
- Se desarrolló un análisis de la controlabilidad del sistema que fue capaz de explicar el tema, tratado de manera obscura en la literatura, de la pseudoestabilidad del estado de operación nominal de las unidades de desintegración catalítica de gasóleos.

En particular, para cada capítulo se pueden enumerar las siguientes conclusiones:

I. Cinética del Proceso

Se estudió al grupo de reacciones que se conocen de manera genérica como "la cinética de desintegración de gasóleos" o "cinética de craqueo de gasóleos". Se propuso un mecanismo de reacción, el cual consiste de cinco pseudoespecies aglomeradas. Los aglomerados se seleccionaron según su punto de ebullición, criterio comúnmente aceptado para esta reacción. Los grupos propuestos se eligieron por ser observables y estar disponibles en los datos de operación.

Una de las especies propuestas fue el coque. Se encontró que, según los resultados reportados, este compuesto se compone de una mezcla de hidrocarburos. Por

lo tanto, sus características, tales como densidad o peso molecular, son difíciles de evaluar. Así que en este trabajo no se consideraron de manera explícita, sino que su producción se contabilizó mediante un balance de masa independiente. Es importante notar que tampoco fue correlacionado con el tiempo de residencia del catalizador dentro del reactor, tendencia frecuentemente seguida desde la proposición de Voorhies (1945).

El fenómeno de desactivación del catalizador, fue estudiado también. Se encontró que en el proceso de desintegración de gasóleos existen dos clases principales de desactivación:

- Irreversible.- Debida a envenenamiento, la cual toma un tiempo del orden de los tiempos promedio de destrucción del catalizador por atrición e impacto. Dado que este proceso es "lento" en la escala de tiempos que utilizó el modelo, fue despreciado.
- Reversible.- La cual tiene lugar rápidamente, en intervalos del orden del tiempo de residencia del catalizador en el reactor de la unidad de FCC. Ésta se debe principalmente al depósito de coque en la superficie catalítica, lo cual obstruye los poros del catalizador impidiendo, por lo tanto, las reacciones de craqueo. Para este segundo tipo de desactivación se propuso un modelo que persigue ser más fundamental que los utilizados normalmente, al relacionar la actividad catalítica remanente con la conversión que el gasóleo ha alcanzado, en lugar de con el tiempo de residencia del catalizador en el reactor.

Finalmente, las reacciones que tienen lugar durante la regeneración del catalizador fueron estudiadas. Se encontró que se acostumbra dividir las en dos grandes grupos:

- Combustión del coque.- Compuesto por reacciones heterogéneas no catalíticas y catalíticas, relacionadas con la producción de CO, CO₂ y H₂O a partir del coque depositado en la superficie catalítica.
- Oxidación total del CO, homogénea, en fase gaseosa.

Las reacciones de combustión del coque se modelaron siguiendo un mecanismo propuesto en la literatura. Para ambos tipos de reacción se propuso una cinética de reacción de primer orden con respecto del oxígeno. En el caso de la combustión de coque, la densidad de éste también participa en la tasa de reacción pero, a diferencia de lo propuesto comúnmente, lo hace con un valor constante. Un balance de masa independiente fue propuesto para el coque durante el desarrollo del modelo del regenerador, a fin de tomar en cuenta su consumo.

II. Dinámica y Controlabilidad de Procesos Químicos

Los procesos químicos son un grupo de los muchos sistemas que son modelados a fin de poder predecir sus características dinámicas y su capacidad de operación en algún estado estacionario deseado. Estas características son las utilizadas como bases en el diseño y control del proceso. Los modelos que se emplean pueden ser lineales o no, de una sola entrada y una salida o de múltiples entradas y salidas. Aunque originalmente se consideraba al diseño y al control como dos etapas secuenciales, existe la tendencia a llevar a cabo ambos procesos simultáneamente.

El análisis de las mencionadas características se comenzó para sistemas lineales SISO. Estos primeros análisis, cualitativos, sirvieron de base para la proposición de lo que se conoce como reglas heurísticas, las cuales se siguen utilizando en procesos en los que la precisión no es un requisito. Al generalizar estas reglas a procesos lineales MIMO o no lineales lo que se nota es que la dinámica de estos sistemas no es tan simple y requiere de un análisis diferente. A fin de lograr llevar a cabo este análisis se han desarrollado herramientas y criterios que se clasifican dentro del campo de la controlabilidad.

Una de las características más importantes buscadas en el diseño del proceso, a fin de proponer el estado estacionario de operación como controlable, es la estabilidad de ese punto. Sin embargo, para ciertos sistemas, el estado estacionario de operación puede ser controlable, aun sin ser estable.

En el caso de la unidad de FCC se ha propuesto que el regenerador opera en un estado estacionario pseudoestable. Sin embargo, se sabe que ese estado de operación es controlable. A fin de caracterizar la pseudoestabilidad referida, se propuso el análisis de la dinámica cero del sistema. Las bases que se expusieron se refieren a la posibilidad de encontrar ceros en el lado derecho del plano complejo, o equivalentemente, una dinámica cero inestable.

El análisis de estabilidad de la dinámica cero se llevó a cabo mediante la aplicación de los métodos de Lyapunov, con la ayuda del teorema de Krasovskii para la búsqueda de las funciones de Lyapunov, ya que estos métodos pueden ser aplicados tanto a sistemas lineales como no lineales.

III. Modelo Matemático del Sistema

Se desarrolló un modelo matemático para predecir el comportamiento dinámico de una unidad de FCC. El modelo del reactor se desempeñó de manera satisfactoria en la simulación sistema completo. El modelo del regenerador, considerado solamente como un reactor de tanque agitado, carece de la capacidad de estimar los perfiles espaciales de concentración y temperatura, sin embargo se tiene la ventaja de que su tiempo de solución es corto. A pesar de su sencillez, ambos modelos acoplados se desempeñaron de manera satisfactoria.

El modelo matemático del reactor persigue ser más fundamental. Al involucrar un número mayor de especies (cinco en lugar de tres, comúnmente consideradas) y al tener en cuenta la generación de moles mediante la asignación de coeficientes estequiométricos, basados en el peso molecular promedio de cada aglomerado, el modelo incorpora el cambio de densidad de la mezcla gaseosa y de fracción volumétrica ocupada por el gas a la simulación del reactor. Esta consideración es importante, ya que los parámetros de transporte de masa y calor y el parámetro de cinética química dependen de manera explícita de las velocidades relativas de desplazamiento de la mezcla reactiva, las cuales se ven afectadas por esas variaciones.

Dado que se propuso el modelo del reactor como un lecho transportado, se tiene la ventaja de tener una representación espacial de los perfiles de concentración, temperatura y actividad catalítica. Aunque los datos de operación que sirviesen para corroborar éstos no están disponibles, el tener esa representación sirve para conocer un poco más del proceso, en caso de que sea correcta la representación. Por los resultados obtenidos al comparar los valores a la salida del reactor con los datos de operación, se espera que ese sea el caso.

Como se puede notar de los resultados obtenidos, se obtuvo una buena correspondencia entre los datos industriales y las predicciones realizadas. Sin embargo, dado que los datos reales de la operación del proceso no están públicamente disponibles, la interpretación de los perfiles de concentración, temperatura e inclusive, de los resultados obtenidos para el mecanismo de la reacción y la forma propuesta para la actividad remanente del catalizador, solo se pueden interpretar de manera teórica.

Al modelar al regenerador como un tanque agitado continuo, se pierde la capacidad de representar los perfiles axiales y radiales de concentración y temperatura. Sin embargo, se conservan las características principales para este tipo de reactores que son la multiplicidad, al menos potencial, de los estados estacionarios, y la predicción de que el punto de operación nominal se localiza en el estado estacionario intermedio. Esta observación está de acuerdo con lo que proponen la mayoría de los autores (por ejemplo: Iscol, 1970; Lee y Kugelman, 1973; Elnashaie y El-Hennawi, 1979; Edwards y Kim, 1988; Elshishini y Elshinaie, 1990; McFarlane *et al.*, 1993; Arbel *et al.*, 1995b).

La operación en ese estado estacionario intermedio se mantiene debido a que las condiciones a las que se alimenta el catalizador al regenerador están determinadas por el reactor. Lee y Kugelman (1973) encontraron que, usualmente, estas condiciones no variarán drásticamente durante la operación de la unidad y ese estado estacionario se puede conservar. Sin embargo, ciertas perturbaciones pueden rebasar la región de estabilidad del regenerador provocando un disparo de la unidad o el apagado de la misma, que son los otros dos estados estacionarios. Además, cualquiera de estos dos últimos estados estacionarios son estables, por lo que en el caso de abandonar el estado

estacionario intermedio, regresar a la operación nominal de la unidad puede ser bastante difícil.

Debido a que el regenerador es el que determina la dinámica global de la unidad, se puede esperar que, al menos potencialmente, la FCC pueda exhibir multiplicidad de estados estacionarios como consecuencia de la operación de éste. Esta observación está de acuerdo con el análisis de Edwards y Kim (1988). Sin embargo, tanto la temperatura como la cantidad de coque alimentadas al regenerador son variables reguladas por la operación del reactor. Las únicas variables que pueden alterarse, mediante una acción de control, teniéndose una gran influencia en las condiciones de operación, son la tasa de recirculación de catalizador y el flujo de aire alimentado. No es una sorpresa que se hayan llevado a cabo diversos estudios para implementar el control de la FCC mediante la manipulación de la tasa de recirculación de catalizador, desde el de Kurihara (1967), hasta los más recientes (Caldwell y Dearwater, 1991; Wolff *et al.*, 1992) y *vía* la tasa de suministro de aire (Eng *et al.*, 1974). Sin embargo, dado que la unidad es altamente interactiva, la manipulación de estas variables puede resultar no ideal bajo ciertas circunstancias.

Se encontró que la capacidad de cambiar de estado estacionario de operación en este tipo de unidades no se debe a la presencia de la reacción de afterburning, o combustión completa del CO. Esta reacción, al igual que las demás presentes, se ve favorecida cuando se "enciende" a la unidad. Se propuso también que el decir que una unidad de FCC puede cambiar su estado estacionario en condiciones en las que la oxidación total del CO no es un fenómeno importante, parece físicamente equivocado.

En vista de la falta de conocimiento del proceso de FCC se utiliza la estimación de una temperatura promedio, basada en la suposición de un proceso de evaporación instantánea, como temperatura de alimentación al reactor. Esto requiere de la estimación de un calor específico de evaporación del gasóleo. No se consideraron los procesos cinéticos que pudiesen estar presentes en esta región.

Finalmente, es oportuno comentar que la última simplificación descrita se hace únicamente por la falta de datos de operación, y experimentales a nivel laboratorio, del

proceso de contacto del catalizador y el gasóleo. Puede ser que en esta región de la unidad de FCC se lleve a cabo una buena parte tanto de la desintegración del gasóleo como de la coquización del catalizador. Pero con los datos disponibles y con los medios para analizar ese tipo de procesos aun se requiere de tiempo antes de poder incorporar esa región al modelo de la unidad de FCC. De hecho, esa simplificación es común en la literatura (e.g. Venuto y Habib, 1978; McFarlane *et al.*, 1993; Arbel *et al.*, 1995a).

IV. Simulación de la Dinámica del Sistema

El modelado de la operación de la unidad de FCC en su conjunto requirió la simulación del funcionamiento acoplado de los dos reactores que constituyen al sistema. Ambos reactores mostraron una gran interacción al funcionar acoplados, lo cual es comúnmente aceptado. Además, la manipulación del flujo másico de catalizador como variable de control demostró no ser trivial, ya que puede presentarse el fenómeno de respuesta inversa al cambiar esta variable. Desde el punto de vista de la dinámica del sistema, se observó el fenómeno de multiplicidad de estados estacionarios. Esto resulta ser sumamente importante para la implementación del control de la unidad, ya que no se puede estimar *a priori* el desempeño después de un cambio en las condiciones de operación. Sin embargo, la multiplicidad de estados estacionarios del sistema de FCC depende solamente de la multiplicidad potencial exhibida por el regenerador. Más aun, si el regenerador se encuentra operando en el estado estacionario pseudoestable pudiera exhibir bifurcación alrededor de este punto. El reactor no exhibe bifurcación bajo las condiciones de operación estudiadas, cercanas a las de operación de la unidad.

La sensibilidad del sistema respecto de la tasa de recirculación del catalizador es alta. La modificación de esta variable puede provocar rápidos cambios en la respuesta del sistema, además de que es posible encontrar, al menos, otro posible estado estacionario de operación de la FCC. La sensibilidad del sistema al suministro de gasóleo no es tan grande, como a la tasa de recirculación. Cuando el sistema es perturbado modificando esta variable, es posible recuperar las condiciones de operación mediante el reajuste al valor original. El problema es que la modificación de esa variable

puede presentar respuestas sumamente lentas, desde el punto de vista de la operabilidad de la unidad. A pesar de la simplicidad del modelo del regenerador, ha sido posible la predicción de fenómenos tales como la bifurcación de las condiciones de operación en estado estacionario, y la multiplicidad de las mismas. Los mismos resultados han sido reportados al simular al sistema de FCC utilizando modelos más complejos, tales como los de lechos fluidizados.

La respuesta del sistema de FCC en su conjunto puede manifestar respuesta inversa cuando se le suministra una perturbación en el flujo de aire. Físicamente, esto se debe a que se modifica la tasa de combustión del coque. Dado que el sistema es sumamente sensible a este parámetro, nuevamente su respuesta no fue trivial. Sin embargo, cabe notar que tanto la modificación del flujo de aire como la de la tasa de recirculación de catalizador, son prácticas comunes en el control del sistema de FCC.

Aun y cuando el estudio de los diferentes estados estacionarios de las unidades de FCC ha sido motivo de diversas publicaciones, se puede notar que aun se tienen lagunas en el comportamiento del sistema a las condiciones de operación industrial. Por ello, se ha propuesto una variedad de posibles comportamientos alrededor del estado estacionario nominal de este tipo de unidades. Bifurcación y multiplicidad de uno a cinco estados estacionarios son algunas de las tendencias. Por ello, es necesario continuar con el estudio de este problema, pero no solo desde el punto de vista del análisis de estados estacionarios, sino además incluyendo el estudio de la dinámica del sistema.

A fin de aumentar las ganancias derivadas del proceso de producción de gasolinas, es necesario implementar una política de control más precisa para las unidades de FCC. Un análisis de la controlabilidad del sistema es útil en este aspecto, ya que como se pudo notar, la respuesta del sistema a perturbaciones típicas de la operación industrial no es trivial, debido a la alta interacción que existe entre los reactores que lo conforman.

V. Análisis Teórico de las Características Dinámicas del Modelo

Se propuso un método para analizar la estabilidad de la dinámica cero y algunos de los aspectos dinámicos de una unidad de FCC. Las simulaciones de la dinámica de la unidad fueron utilizadas para validar los resultados obtenidos.

Fue analizada la suposición de que la complejidad de la respuesta dinámica de la unidad FCC se debe únicamente a que el regenerador opera en un estado estacionario seudoestable. El modelo no lineal, desarrollado en este trabajo, fue utilizado sin modificaciones o linealizaciones. Para ello se propuso que bajo las condiciones de operación nominales la unidad es controlable, situación que es obvia de la experiencia industrial. Se eligieron dos conjuntos de variables de control, en base a lo que ha sido propuesto como prácticas comunes de operación, y se analizó la dinámica exhibida por las variables no controladas, la cual está influenciada por la dinámica cero del sistema.

Se encontró que el modelo de la dinámica cero del sistema es no lineal si las variables que se controlan son la concentración de monóxido de carbono, la temperatura del catalizador y la fracción de coque adsorbida al catalizador. En el caso de que la concentración de oxígeno sea la variable a controlar, en lugar de la de CO, el modelo de la dinámica cero es lineal.

Se analizó la dinámica cero tanto del estado de operación nominal como de un estado de operación teórico. Se ha propuesto que de existir este último estado estacionario debe ser estable y poseer una dinámica cero estable, lo cual fue predicho por el modelo y comprobada usando el método de Lyapunov. También se analizó con éxito la estabilidad de la dinámica cero del punto nominal de operación bajo una de las políticas propuestas.

Dado que el método directo de Lyapunov, el cual es una de las proposiciones matemáticas formales que hay para la determinación de la estabilidad de un sistema, no se pudo aplicar con éxito para analizar la estabilidad de la dinámica cero del punto de operación nominal de las unidades de FCC bajo la segunda política de operación propuesta, se implementó el método indirecto de Lyapunov, o de linealización. La

linealización propuesta fue practicada hasta que se había finalizado con el análisis, en vez de hacerlo con el modelo de la dinámica del regenerador. Los resultados obtenidos fueron coherentes con los obtenidos vía el método directo de Lyapunov y con la situación que fue observada durante la simulación dinámica de la unidad.

El análisis realizado consideró dos políticas de operación de la unidad de FCC. En uno de los casos la dinámica de las variables no controladas es no lineal y en el otro es lineal. Sin embargo, el análisis propuesto dio los mismos resultados en ambos casos. Los resultados obtenidos están de acuerdo con las simulaciones de la unidad de FCC en su conjunto, además de que explican la proposición comúnmente hecha de que el estado estacionario de operación nominal es seudoestable.

Sugerencias para el Trabajo a Futuro

1. La cinética propuesta se basó en resultados industriales disponibles. Sin embargo, solo se pudieron obtener datos de operación a la salida del reactor de desintegración catalítica. Con ello, las predicciones de perfiles de concentración y temperatura a lo largo del reactor no se pueden verificar y simplemente se analizaron teóricamente. Una sugerencia es que se estudiase experimentalmente a este sistema reaccionante.
2. La cinética de desintegración catalítica involucra a una gran cantidad de especies. Por ello, aun después de los avances tecnológicos alcanzados, se ignora. Es necesario continuar con la elaboración y validación de mecanismos, aglomerados como el aquí desarrollado, que contemplen a un número mayor de especies reaccionantes, de tal forma de continuar aproximándose al conocimiento de la cinética real de la reacción.
3. La actividad catalítica se trató como un tema un cuanto obscuro. Ello se debió a que industrialmente el fenómeno solo se contempla como una consecuencia global del proceso y a que los datos obtenidos del estudio y producción de los catalizadores se mantienen en secreto, por razones obvias. Sería conveniente implementar un programa experimental especializado en el análisis de este fenómeno.

4. El modelo matemático del reactor involucró algunas simplificaciones importantes. Entre ellas se encuentran la consideración de perfiles de flujo pistón tanto para gases como para sólidos. También se consideró que tanto la velocidad como la fracción volumétrica ocupada por cada una de las fases presentes permanecen constantes a lo largo de todo el reactor. Estas deficiencias reflejan la necesidad de involucrar un estudio más profundo de la hidrodinámica del reactor de lecho transportado.
5. El regenerador, el cual, como se explicó en el capítulo IV, consta de tres áreas definidas fue modelado como un solo tanque agitado. Aunque esto es una aproximación ruda al sistema real, es una práctica no poco común, ya que los sistemas de lecho fluidizado son un área en desarrollo. En este punto se nota también la necesidad de introducir estudios de hidrodinámica para sistemas de varias fases.
6. Al considerar el modelo de la unidad en su conjunto se puede notar que varias etapas, tales como el contacto del gasóleo con el catalizador caliente, el proceso de limpiado con vapor y las tres áreas de ciclones involucradas en la unidad de FCC, fueron modeladas únicamente como retrasos de duración constante. Esto tiene una influencia muy importante en el análisis de controlabilidad del sistema, ya que uno de los parámetros que más afectan a esta noción es el tiempo muerto y los retrasos. Es necesario complementar al modelo con una representación "más real" de estos procesos.
7. Una vez obtenido un modelo más completo para las unidades de FCC, validado por datos experimentales y de operación a lo largo tanto del reactor como del regenerador, sería muy útil implementar estrategias de control no lineal más avanzadas a fin de optimizar la operación. El análisis preliminar de la controlabilidad realizado en este trabajo puede utilizarse como una base al esta implementación.
8. Finalmente, tal y como se dice en la introducción del trabajo, el proceso de FCC, típico de nuestro siglo, puede ser parte de la última vez que se utilice el petróleo simplemente para quemarlo. Por ello, aun mejor que volverlo cada vez más eficiente y conocido, sería preferible buscar alternativas tecnológicas a todas aquellas entidades que dependen de la unidad de FCC para obtener combustible.

- W.M. Edwards y H.N. Kim (1988). "Multiple Steady States in FCC Unit Operations". *Chem. Eng. Sci.* **43**, 1825-1830.
- S.S.E.H. Elnashaie e I.M. El-Hennawi (1979). "Multiplicity of the Steady State in Fluidized Bed Reactors-IV. Fluid Catalytic Cracking (FCC)". *Chem. Eng. Sci.* **34**, 1113-1121.
- S.S. Elshishini y S.S.E.H. Elnashaie (1990a). "Digital Simulation of Industrial Fluid Catalytic Cracking Units: Bifurcation and its Implications". *Chem. Eng. Sci.* **45**, 553-559.
- S.S. Elshishini y S.S.E.H. Elnashaie (1990b). "Digital Simulation of Industrial Fluid Catalytic Cracking Units-II: Effect of Charge Stock Composition on Bifurcation and Gasoline Yield". *Chem. Eng. Sci.* **45**, 2959-2964.
- S.S. Elshishini, S.S.E. Elnashaie, S. Alzahrani (1992). "Digital Simulation of Industrial Fluid Catalytic Cracking Units-III: Effect of Hydrodynamics". *Chem. Eng. Sci.* **47**, 3152-3156.
- G. Froment. "Modelling of Fluidized Bed Reactors". Aparecido en: Concepts and Design of Chemical Reactors. S. Whitaker y A. Cassano (eds.). Cap. 5. *Chemical Engineering: Concepts and Reviews*. U.S.A. 1988.
- C.E. García y M. Morari (1982a). "Internal Model Control. 1. A Unifying Review and Some New Results". *Ind. Eng. Chem. PDD.* **21**, 308-323.
- C.E. García y M. Morari (1982b). "Internal Model Control. 2. Design Procedure for Multivariable Systems". *Ind. Eng. Chem. PDD.* **21**, 308-323.
- P. Grosdidier, A. Mason, A. Aitolahti, P. Heinonen, V. Vanhamäki (1993). "FCC Unit Reactor-Regenerator Control". *Comp. Chem. Eng.* **17**, 165-179.
- B.R. Holt y M. Morari (1985a). "Design of Resilient Processing Plants-V. The Effect of Deadtime on Dynamic Resilience". *Chem. Eng. Sci.* **40**, 1229-1237.
- B.R. Holt y M. Morari (1985b). "Design of Resilient Processing Plants-VI. The Effect of Right-Half-Plane Zeros on Dynamic Resilience". *Chem. Eng. Sci.* **40**, 59-74.
- Inoya y Altpeter (1962). "Inverse Response in Process Control". *Ind. Eng. Chem.* **54**, 39-43.
- L. Iscol (1970). "The Dynamics and Stability of a Fluid Catalytic Cracker". *Proc. of the 1970 JACC Meeting*. Atlanta, GA., 602-607.
- D. Jacob, B. Gross, S. Voltz y V.W. Weekman (1976). "A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking". *AIChE J.* **22**, 701-713.

Referencias Bibliográficas

- J. Álvarez (1996). Output-Feedback Control of Nonlinear Plants. *AIChE J.* **42**, 2540-2554.
- A. Arbel, Z. Huang, I.H. Rinnard, R. Shinnar y A.V. Sapre (1995a). "Dynamic and Control of Fluidized Catalytic Crackers 1. Modeling of the Current Generation of FCC's". *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 1228-1243.
- A. Arbel, I.H. Rinnard, R. Shinnar y A.V. Sapre (1995b). "Dynamics and Control of Fluidized Catalytic Crackers 2. Multiple Steady States and Instabilities". *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 3014-3026.
- A. Arbel, I.H. Rinnard, R. Shinnar y A.V. Sapre (1996). "Dynamics and Control of Fluidized Catalytic Crackers 3. The Role of Partial Control". *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 3014-3026.
- G. Astarita (1989). "Lumping Nonlinear Kinetics: Apparent Overall Order of Reaction" *AIChE J.* **35**, 529-532.
- G. Astarita and R. Ocone (1988). "Lumping Nonlinear Kinetics". *AIChE J.* **34**, 1299-1309.
- A.A. Avidan, M. Edwards y H. Owen (1990). "Fluid Catalytic Cracking- Past and Future Challenges". En *Revs. Chem. Eng.* N.R. Amundson y D. Luss (eds.). London.
- J. Caldwell y J. Dearwater (1991). "Model Predictive Control Applied to FCC Units". *Chem. Proc. Cont.* 4th Int. Conf., Texas, 319-334.
- M.Y. Chou y T.C. Ho (1988). "Continuum Theory for Lumping Nonlinear Reactions". *AIChE J.* **34**, 1519-1527.
- P.G. Coxson y K.B. Bischoff (1987). "Lumping Strategy. 1. Introduction Techniques and Applications of Cluster Analysis". *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, 1239-1248.
- P. Daoutidis y C. Kravaris (1991). "Inversion and Zero Dynamics in Nonlinear Multivariable Control". *AIChE J.* **37**, 527-538.
- D. Decrooq. Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions. Institute Français du Pétrole. Paris (1984).
- M.M. Denn. Process Modelling. Edit. Longman Scientific and Technical y John Wiley & Sons. E.U.A. 1986.
- C.G. Economou y M. Morari (1986). "Internal Model Control. 5. Extension to Nonlinear Systems". *Ind. Eng. Chem. PDD.* **21**, 308-323.

- C. Kravaris y C. Chung (1987). "Nonlinear State Feedback Synthesis by Global Input/Output Linearization". *AIChE J.* **35**, 592-603.
- C. Kravaris y J.C. Kantor (1990). "Geometric Methods for Nonlinear Process Control. 1. Background". *Ind. Chem. Eng. Res.* **29**, 2295-2310.
- A. Krishna y E. Parkin (1985). "Modeling the Regenerator in Commercial Fluid Catalytic Cracking Units". *Chem. Eng. Prog. Apr.* '85, 57-61.
- J. Kuo y J. Wei (1969) "A Lumping Analysis in Monomolecular Reaction Systems. Analysis of Approximately Lumpable Systems". *Ind. Eng. Chem. Fund.* **8**, 124-133.
- H. Kurihara. "Optimal Control of Fluid Catalytic Cracking Process". PhD Thesis. MIT. Junio 1967.
- H.I. de Lasa, A. Errazu, E. Barreiro y S. Solioz (1981). "Analysis of Fluidized Bed Catalytic Cracking Regenerator Models in an Industrial Scale Unit". *The Can. J. Chem. Eng.* **59**, 5549-5553.
- L. Lee, S. Yu, C. Cheng (1989). "Fluidized-Bed Catalyst Cracking Regenerator Modelling Analysis". *The Chem. Eng. Journal.* **40**, 71-82.
- W. Lee y A.M. Kugelman (1973). "Number of Steady-State Operating Points and Local Stability of Open-Loop Fluid Catalytic Cracker". *Ind. Eng. Chem. PDD.* **12**, 197-204.
- A.M. Lenhoff y M. Morari (1982). "Design of Resilient Processing Plants-I. Process Design under Consideration of Dynamic Aspects". *Chem. Eng. Sci.* **37**, 245-248.
- D. Ljungquist, S. Strand, J.G. Balchen (1982). "Catalytic Cracking Models Developed for Predictive Control Purpouses". In: *Proceedings of DYCORD+92*, Maryland.
- F. López-Isunza (1992). "Dynamic Modelling of an Industrial Fluid Catalytic Cracking Unit". *Comp. Chem. Eng.* **16**, S139-S148.
- R. Maya-Yescas, I.D.L. Bogle y F. López-Isunza (1995). "Steady State and Dynamic Simulation of FCC Reactor Units". *Preprints del 4th IFAC Symposium DYCORD+95*. Helsingør, Dinamarca.
- R. Maya-Yescas y F. López-Isunza (1993). "Un Esquema Cinético para el Craqueo Catalítico de Gasóleos en un Reactor de Lecho Transportado". *Av. Ing. Quím.* **14**, 71-78.
- P.J. McLellan (1994). "A Differential-Algebraic Perspective on Nonlinear Controller Design Methodologies". *Chem. Eng. Sci.* **49**, 1663-1679.

- R.C. McFarlane, R.C. Reineman, J.F. Bartee, C. Georgakis (1993). "Dynamic Simulator for a Model IV Fluid Catalytic Cracking Unit". *Comp. Chem. Eng.* **17**, 275-300.
- S. Mohanty, D. Kunzru, D.N. Saraf (1990). "Hydrcracking: A Review". *FUEL* **69**, 1467-1473.
- M. Morari (1983). "Design of Resilient Processing Plants-III. A General Framework for the Assessment of Dynamic Resilience". *Chem. Eng. Sci.* **38**, 1881-1891.
- M. Morari (1992). "Effect of Design on the Controllability of Chemical Plants". *IFAC Workshop on Interactions Between Process Design and Process Control*. London, September 6-8, 1992.
- M. Morari y E. Zafiriou (1987). "Design of Resilient Processing Plants. New Characterization of the Effect of RHP Zeros". *Chem. Eng. Sci.* **42**, 2425-2428.
- R.B. Newell y P.L. Lee. Applied Process Control. A Case Study. Prentice Hall. Sydney. 1989.
- K. Ogata. Ingeniería de Control Moderna. Prentice Hall Hispanoamericana. México, D.F. 1980.
- Ogunnaike (1995). Conferencia Magistral impartida en el congreso: 4th IFAC Symposium DYCORN+95. Helsingør, Dinamarca
- PEMEX (1991). Balance Termodinámico. Planta Catalítica. Refinería Ing. A. M. Amor.
- F.G. Shinskey (1983). "Uncontrollable Process and What to Do About Them". *Hydroc. Proc.* Nov. 1983. 179-182.
- S. Skogestad y M. Morari (1985). "Design of Resilient Processing Plants-IX. Effect of Model Uncertainty on Dynamic Resilience". *Chem. Eng. Sci.* **42**, 1765-1780.
- J.J.E. Slotine y W. Li. Applied Nonlinear Control. Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs. N.J. 1991.
- H. Schrunmans (1980). "Measurements in a Commercial Catalytic Unit". *Ind. Eng. Chem. PDD.* **19**, 267-271.
- K.J. Trickett, I.D.L. Bogle, D.R. Lewin (1994). "Towards Quantifying Inverse Response of Nonlinear Systems". Aparecido en: *Proc. 8th Int. Symp. on Process Systems Engineering*. PSE 94. Kyongju, Corea.
- Van Heerden (1953). En D.D. Perlmutter. Stability of Chemical Reactors. Prentice Hall Inc. NJ. 1972.

- P. Venuto y E. Habib (1978). "Catalyst-Feedstock-Engineering Interactions in Fluid Catalytic Cracking". *Cat. Rev.-Sci. Eng.* 18, 1-50.
- A. Voorhies (1945). "Carbon Formation in Catalytic Cracking". *Ind. Eng. Chem.* 37, 318-322.
- K.V.T. Waller y C.G. Nygårdas (1975). "On Inverse Response in Process Control". *Ind. Eng. Chem. Fund.* 14, 221-223.
- J. Wei y J. Kuo. (1969) "A Lumping Analysis in Monomolecular Reaction Systems. Analysis of Exactly Lumpable Systems". *Ind. Eng. Chem. Fund.* 8, 114-123.
- V.W. Weekman (1979). "Lumps, Models and Kinetics in Practice". *AICHE Monog. Series.* 75, 1-28.
- V.W. Weekman y D.M. Nace (1970). Kinetics of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed, Moving and Fluid Bed Reactors". *AICHE J.* 16, 397-404.
- E.E. Wolf y F. Alfani (1982). "Catalyst Deactivation by Coking". *Cat. Rev.-Sci. Eng.* 24, 329-371.
- E.A. Wolff, S. Skogestad, M. Hovd, K.W. Mathisen "A Procedure for Controllability Analysis". Aparecido en: *'Interactions Between Process Design and Process Control'*. IFAC Workshop. London. Set. 6-8, 1992, 127-132.
- E. Wolleston, W. Haflin, W. Ford, G. D'Souza (1975). "What Influences Cat-Cracking". *Hydroc. Proc.* Sept. '75, 93-100.
- Y.Y. Zheng. (1994). "Dynamic Modeling and Simulation of a Catalytic Cracking Unit". *Comp. Chem. Eng.* 18, 39-44.
- J.B. Ziegler y N.B. Nichols (1943). "Process Lags in Automatic-Control Circuits". *Transactions of the A.S.M.E.* 65, 433-444.

Apéndice I. Notación

Variables latinas:

- a.- vector de concentraciones naturales;
- \hat{a} .- vector de concentraciones de aglomerados;
- A.- constante de la expresión de coquización de Voorhies (1/s);
- A_t .- área transversal (m^2);
- a_v .- área específica de transferencia (1/m);
- C.- concentración ($kmol/m^3$) o (kg_{CO_2}/kg_{cat} , solo en la expresión de Voorhies);
- C_p .- calor específico a presión constante ($kJ/kg\ K$) o ($kJ/kmol\ K$);
- Da.- número de Damköhler;
- f.- vector de funciones dependientes de los balances de materia y energía;
- G.- matriz de transferencia, lineal o no lineal;
- ga.- lump de gasolinas;
- gli.- lump de gasóleos ligeros;
- gol.- lump de gasóleos pesados;
- gv.- lump de gases volátiles (NTP);
- ΔH .- entalpía de reacción o vaporización ($kJ/kmol$);
- h_g .- coeficiente de transferencia de calor gas-sólido ($kW/m^2\ K$);
- J.- matriz jacobiana;
- k_g .- coeficiente de transferencia de masa (m/s);
- k_{ij} .- constante cinética;
- k_0 .- factor de frecuencia en la expresión de Arrhenius;
- K.- matriz de constantes cinéticas del sistema natural;
- K .- matriz de constantes cinéticas del sistema aglomerado;
- L.- longitud del reactor (m);
- m .- flujo másico (kg / s);
- m.- exponente de la ecuación de coquización de Voorhies;
- M.- matriz de transformación lineal del espacio de concentraciones;

m_{cat} .- flujo másico de catalizador (kg/s);
 M_{cat} .- inventario de catalizador en el regenerador (kg);
 m_{gol} .- flujo másico de gasóleo (kg/s);
 n .- dimensión del espacio de concentraciones naturales;
 \tilde{n} .- dimensión del espacio de concentraciones de aglomerados;
 q_{air} .- flujo volumétrico de aire (m^3/s);
 R_g .- constante de los gases (8.314 kJ / kmol K);
 R_j .- j-ésima tasa de reacción;
 R^n .- espacio real n-dimensional;
 t .- tiempo (s);
 T .- temperatura (K);
 u .- velocidad (m / s);
 V .- función de Lyapunov;
 V_{reg} .- volumen del regenerador (m^3);
 x .- vector de estados del sistema;
 y .- Vector de variables dinámicas del sistema;
 z .- coordenada axial en el reactor (m).

Variables griegas:

α .- factor de "refractabilidad" del gasóleo;
 β .- relación de calor producido a calor adsorbido, adimensional;
 γ .- número de Arrhenius;
 $\delta = u_s / u_g$;
 Δ_F .- determinante de la función F;
 ε .- fracción volumétrica (m^3_{fase}/m^3_{total});
 η .- relación de concentraciones CO/CO₂;
 Θ .- temperatura adimensional;
 μ_{hfo} .- relación de flujos másicos de gasóleo;
 v .-relación H/C en la composición del coque o coeficiente estequiométrico;

ξ .- coordenada axial adimensional;

Ξ_e .- coeficiente estequiométrico del coque;

ρ .- densidad (kg / m^3);

ϕ .- flujo volumétrico adimensional;

Φ .- fracción de actividad remanente del catalizador;

χ .- concentración adimensional;

ψ_m .- relación de tiempo de transferencia a tiempo de residencia;

ω_{coq} .- fracción másica de coque, relativa al gasóleo alimentado, necesaria para desactivar completamente al catalizador;

ω_{coq} .- fracción másica de coque, relativa al gasóleo alimentado;

Subíndices:

A .- referente a cualquiera de las especies g_{ol} , g_{li} , g_a , g_v ;

cat .- referido al catalizador;

e .- evaluado en la fase emulsión;

g .- evaluado en la corriente gaseosa;

j .- evaluado a la entrada del regenerador;

p .- evaluado en la superficie de la partícula catalítica.

Superíndices:

0 .- evaluado al tiempo cero;

i .- evaluado a la entrada del reactor;

T .- traspuesto(a).

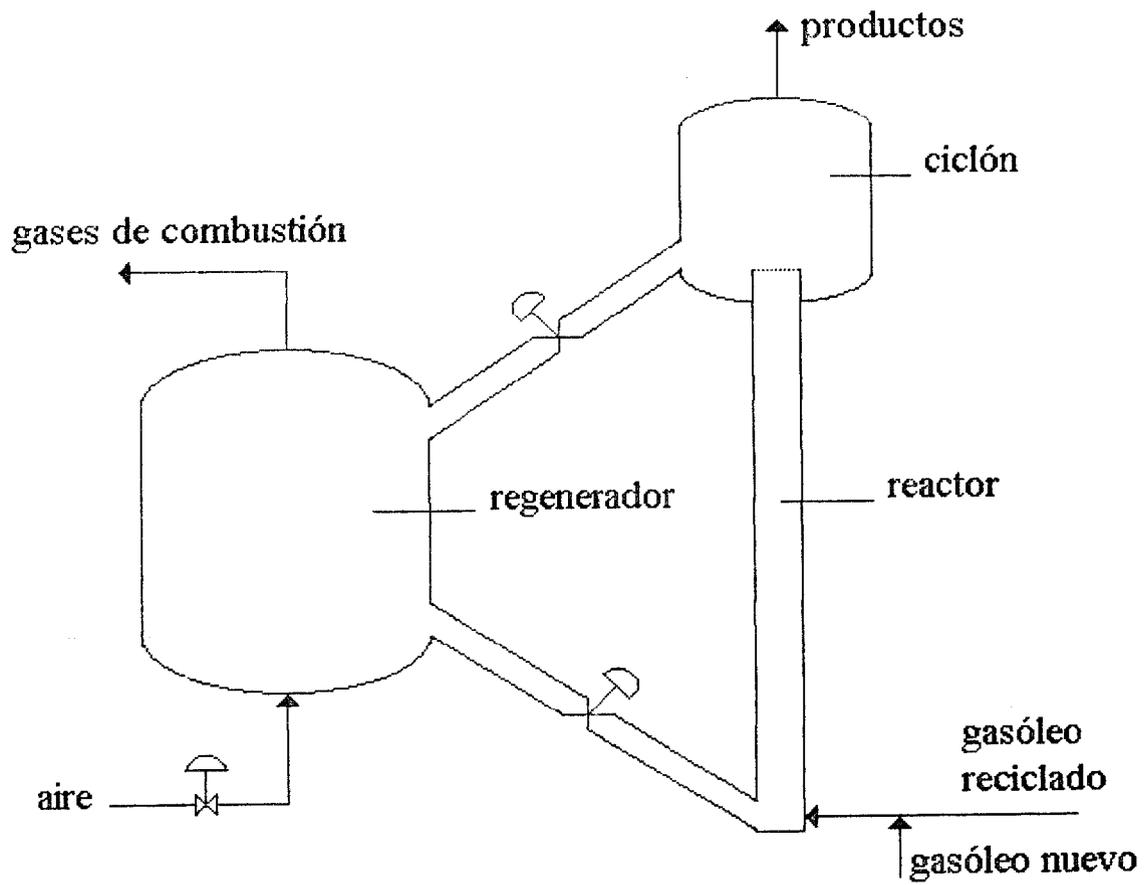
Apéndice II. Valores de los Parámetros Utilizados

calor específico de los gases en el regenerador, $C_{p,reg}$ (kJ / kg K)	0.9601
calor específico del gasóleo, $C_{p,g}$ (kJ / kg K)	1.2582
calor específico de la partícula catalítica, $C_{p,s}$ (kJ / kg K)	1.3820
calor específico de vaporización, ΔH_{vap} (kJ / kmol)	475.0
coeficiente de transferencia de calor en el reactor, h_g (W / m ² K)	$5.5 \cdot 10^{-3}$
coeficiente de transferencia de calor en el regenerador, h_g (W / m ² K)	$3.7 \cdot 10^{-1}$
coeficiente de transferencia de masa en el reactor, k_g (m / s)	$1.75 \cdot 10^{-4}$
coeficiente de transferencia de masa en el regenerador, k_g (m / s)	$4.8 \cdot 10^{-4}$
densidad de la partícula catalítica, ρ_s (kg / m ³)	1305.0
diámetro de la entrada del reactor, D_b (m)	0.813
diámetro de la salida del reactor, D_t (m)	1.220
diámetro de la partícula catalítica, D_p (m)	$6.02 \cdot 10^{-5}$
energía de activación de la reacción catalítica CO→CO ₂ (kJ / mol)	$2.78 \cdot 10^4$
energía de activación de la reacción homogénea CO→CO ₂ (kJ / mol)	$1.889 \cdot 10^5$
energía de activación de la reacción gol-gli (kJ / mol)	56060.0
energía de activación de la reacción gol-ga (kJ / mol)	60526.0
energía de activación de la reacción gol-gv (kJ / mol)	60128.0
energía de activación de la reacción gol-coque (kJ / mol)	61850.0
energía de activación de la reacción gli-ga (kJ / mol)	61460.0
energía de activación de la reacción gli-gv (kJ / mol)	64540.0

energía de activación de la reacción gli-coque (kJ / mol)	65070.0
energía de activación de la reacción ga-gv (kJ / mol)	62850.0
energía de activación de la reacción ga-coque (kJ / mol)	55111.0
energía de activación de la reacción gv-coque (kJ / mol)	53015.0
entalpía de reacción gol-gli (kJ / mol)	$1.771 \cdot 10^5$
entalpía de reacción gv-coque (kJ / mol)	$-5.80 \cdot 10^3$
factor de frecuencia de la reacción catalítica $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ (1 / s)	$1.95 \cdot 10^4$
factor de frecuencia de la reacción homogénea $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ (1 / s)	$3.92 \cdot 10^5$
factor de frecuencia de la reacción gol→gli ($\text{m}^3 / \text{kmol s}$)	$3.96 \cdot 10^3$
factor de frecuencia de la reacción gol→ga (1 / s)	$6.36 \cdot 10^2$
factor de frecuencia de la reacción gol→gv (1 / s)	$2.02 \cdot 10^2$
factor de frecuencia de la reacción gol→coque (1 / s)	$1.1 \cdot 10^2$
factor de frecuencia de la reacción gli→ga (1 / s)	$5.19 \cdot 10^2$
factor de frecuencia de la reacción gli→gv (1 / s)	$1.83 \cdot 10^1$
factor de frecuencia de la reacción gli→coque (1 / s)	$2.5 \cdot 10^{-2}$
factor de frecuencia de la reacción ga→gv (1 / s)	$7.8 \cdot 10^2$
factor de frecuencia de la reacción ga→coque (1 / s)	$3.9 \cdot 10^{-3}$
factor de frecuencia de la reacción gv→coque (1 / s)	$3.0 \cdot 10^4$
factor de refractabilidad del gasóleo, α	0.11
flujo másico de gasóleo alimentado, m_{gol} (kg / s)	66.34
flujo volumétrico de aire alimentado (m^3 / s)	28.14
fracción vacía a la entrada del reactor, ε_1	0.90
fracción vacía promedio en el regenerador, ε_{reg}	0.4098

fracción másica de coque que provoca la desactivación total del catalizador, ω_{c^*}	0.044
fracción másica de coque en el catalizador regenerado, ω_{coq}	0.001
longitud del reactor, L (m)	30.0
peso molecular gases volátiles, gv (daltons)	45.3
peso molecular gasóleo alimentado, gol (daltons)	480.0
peso molecular gasóleo ligero, gli (daltons)	220.0
peso molecular gasolina, ga (daltons)	117.0
presión de operación del reactor, P (bar)	2.65
presión de operación del regenerador, P_{reg} (bar)	1.89
relación catalizador / gasóleo, C/O	6.94
temperatura de alimentación del gasóleo, T_{alim} (K)	583.3
temperatura de entrada al riser, T_{ris}^i (K)	840.0
temperatura de operación del regenerador, T_{reg} (K)	925.0
volumen del regenerador, V (m ³)	2.407

Apéndice III. Esquema de la unidad de FCC modelada. Tomado de Froment, 1988.



Apéndice IV. Publicaciones Presentadas.

En este apéndice se reproducen aquellas partes de este trabajo que al día de escritura de la tesis habían sido publicados o estaban aceptados para su próxima publicación. Se encuentran organizados en orden cronológico de la siguiente manera:

IV.1. R. Maya Yescas y F. López-Isunza. "Un Esquema Cinético para el Craqueo Catalítico de Gasóleos en un Reactor de Lecho Transportado". *Avances en Ingeniería Química*, 1993. México, D.F. 39-43.

IV.2. Rafael Maya-Yescas, David Bogle and Felipe López-Isunza. "Steady State and Dynamic Simulation of FCC Reactor Units". Aparecido en: DYCORD+95. 4th IFAC Symposium on Dynamics and Control of Chemical Reactors, Distillation Columns and Batch Processes. J.B. Rawlings (ed.). Elsevier, Amsterdam, 1995. 153-158.

IV.3. R. Maya-Yescas, F. López-Isunza e I.D.L. Bogle. "Análisis Preliminar de la Controlabilidad de una Unidad de FCC". Memoria del XXI Congreso. Academia Nacional de Ingeniería, A.C. México, D.F. 1996. 156-161.

IV.4. Rafael Maya-Yescas and Felipe López-Isunza. "Comparison of Two Dynamic Models for FCC Units". *Catalysis Today*. 38. 137-147. 1997.

IV.5 R. Maya-Yescas, F. López-Isunza and D. Bogle. "Approach to the Analysis of the Dynamics of FCC Units" . Aceptado para su publicación en la revista *Journal of Process Control*, 1998.

Avances en Ingeniería Química 1993, pp. 39-43.

UN ESQUEMA CINÉTICO PARA EL CRAQUEO CATALÍTICO DE GASÓLEOS EN UN REACTOR DE LECHO TRANSPORTADO

Maya-Yescas, R. y López-Isunza, F. (*)

Area de Ingeniería Química, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
UAM - Iztapalapa
Apdo. Postal 55-534, Iztapalpa, México 09340, D.F. Fax. (5) 724 4900.

El craqueo de gasóleos es el proceso catalítico más grande del mundo. Su mecanismo de reacción a la fecha es desconocido debido a la gran complejidad de la mezcla de hidrocarburos alimentada y al gran número de reacciones que se pueden llevar a cabo. Como una aproximación al modelado de este esquema cinético se ha propuesto el proceso de aglomeramiento de las especies (lumping) en pseudocompuestos que son una mezcla de hidrocarburos que poseen algunas propiedades en común como el rango de puntos de ebullición. Se desarrolló un modelo matemático de un reactor de lecho transportado (riser), basado en el sistema Orthoflow, y se simuló con el mecanismo propuesto. Se presentan el esquema cinético, el modelo matemático y la comparación con datos de operación.

Gas oil catalytic cracking is the biggest catalytic process at the world. Its reaction scheme is unknown due to the highly complex mixture fed and because there are too many feasible reactions. To approximate complex kinetic schemes there was proposed the lumping procedure to agglomerate several species as one "lump", using some common properties as selection criteria, the boiling point is commonly used in hydrocarbons mixtures as in this work. In this paper a reaction scheme for catalytic cracking was developed and using in the simulation of an Orthoflow type riser, it is presented the mathematical reactor model and obtained results.

Introducción

El proceso de fraccionamiento de gasóleos (FCC) es el proceso catalítico más grande del mundo, desde los puntos de vista de la capacidad instalada, el volumen de producción, el costo del producto y el consumo de catalizador, según Caldwell y Dearwater (1991); sin embargo, debido a la gran complejidad de la mezcla alimentada (alrededor de diez mil especies diferentes), en la actualidad no se tiene un conocimiento del mecanismo real de la reacción, problema que aunado a la inherente desactivación del catalizador debido a la formación de coque durante el craqueo, complica tanto el diseño como la operación.

Una aproximación que ha resultado útil en el modelado de mecanismos de reacción en mezclas complejas es la conocida como proceso de aglomeramiento (lumping), el cual consiste en considerar a varios de los componentes de la mezcla reactiva como un solo pseudocompuesto (lump). La elección de los lumps es difícil y puede estar basada en distintos criterios, según Venuto y Habib (1978), en el caso particular del proceso de FCC se acostumbra elegir como criterio de aglomeramiento al rango de puntos de ebullición. El primer modelo publicado en esta categoría fue el de tres lumps (gasóleo, gasolina, coque + ligeros) desarrollado en los años 50s por el grupo de Mobil, el cual sigue siendo utilizado hasta la fecha. Existen otras proposiciones más complejas, como el esquema basado en 10 lumps [Jacob et al., 1976], que tienen un poder predictivo mayor y resultan ser más

fundamentales, pero sin embargo, debido a su gran complejidad resulta difícil estimar sus parámetros cinéticos. Luego, desde el punto de vista del modelado de la desactivación del catalizador, según Wolf y Alfani (1982), puede notarse que, como en el caso de la cinética, se continúan utilizando esquemas no fenomenológicos del tipo de la expresión de Voorhies, que data de los años 40s, o de las de Froment y Bischoff de la década de los 60s, todas ellas proponiendo que la razón de actividad catalítica depende de manera explícita del tiempo de permanencia del catalizador en el reactor, de manera independiente a los balances de materia y energía. Por lo tanto, los objetivos de este trabajo son desarrollar un esquema cinético y de desactivación confiable, tal que se pueda modelar la planta de FCC en operación y pueda ser controlada y optimizada, basado de manera explícita en los balances de materia y energía del modelo matemático del reactor, que también se desarrolla.

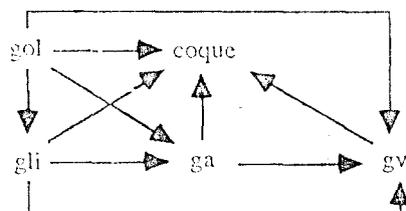
El catalizador utilizado en el proceso FCC es una zeolita sintética, resultado de la necesidad de acelerar la tasa de reacción y aumentar la selectividad. Este catalizador provocó la modificación del esquema de reactores, ya que el tiempo de contacto con el gasóleo puede ser muy corto (del orden de 3 a 4 segundos), pero además, debido a la inherente formación de coque durante las reacciones de craqueo, es necesario regenerar al catalizador continuamente, por lo que se debe mantener en continuo movimiento. En este trabajo se desarrolló un modelo matemático del reactor de una unidad de FCC, el cual es un lecho transportado que opera de la siguiente manera:

A la entrada del reactor se encuentran el gasóleo líquido alimentado con el catalizador proveniente del regenerador; el líquido llega con una temperatura aproximada de 580 K y el sólido con una de 930 K. Al contactarse se provoca la vaporización del gasóleo, obteniéndose una mezcla gaseosa más el catalizador a una temperatura aproximada de 840 K. Esta mezcla asciende, sufriendo las reacciones de craqueo, con una importante generación de moles, y sale del reactor a aproximadamente 799 K. Durante su viaje existe el arrastre del sólido por la mezcla gaseosa, pero por diferencia de densidades éste viaja a una velocidad menor. A la salida del reactor existe un ciclón que separa los fines y dirige al catalizador hacia el regenerador y a los gases hacia su purificación. El modelo desarrollado comprende desde que la mezcla líquida experimenta una vaporización instantánea cuando se encuentra con el catalizador hasta que se llega al ciclón, despreciando así aquella sección en la que el gasóleo pudiera viajar parcialmente vaporizado. Los resultados obtenidos por la simulación se comparan con los datos de operación de la planta de FCC ubicada en la refinería PEMEX de Salamanca; dado que sólo se dispone de los datos de carga y descarga son éstos los resultados a comparar, los perfiles en el interior del reactor son la contribución al simular el sistema.

Teoría

La aproximación al mecanismo de la reacción se basa en el respaldo existente a la clasificación de los lumps como función del punto de ebullición, explicado por Weekman (1979), y en los datos de operación disponibles. Se consideran las siguientes rutas de reacción, compuestos y rangos de puntos de ebullición:

Se alimenta gasóleo (gol, p.eb. > 615 K), que es la especie más pesada que estará presente durante la reacción, el cual al contacto con el catalizador puede formar gasóleo ligero (gli, 490K < p.eb. < 615 K), gasolina (ga, p. eb. = 490 K), gases volátiles a condiciones NTP (gv) o el depósito carbonáceo sólido conocido como coque; en seguida cada uno de los lumps más ligeros puede formar a aquellos pseudocompuestos que sean más ligeros que él o bien coque, p.ej., la gasolina puede formar tanto gases volátiles como coque (1).



(1)

Las expresiones cinéticas para el mecanismo propuesto se dan considerando que el craqueo de gol sigue un esquema de segundo orden, debido a que, según Decroocq (1984), es el resultado más común observado, en tanto que las reacciones de craqueo del resto de las especies son de primer orden. La dependencia de la tasa de reacción con la temperatura se da en la forma típica de Arrhenius; los valores utilizados en las simulaciones se muestran en la tabla 1.

A fin de considerar el problema de la generación de moles se estimó el peso molecular de cada lump y se asignaron coeficientes estequiométricos para el mecanismo de

Tabla 1. Parámetros cinéticos del mecanismo de reacción.

reacción	k ₀ (s ⁻¹)	E (kJ/kmol)	ΔH (kJ/kmol)
gol-gli	1990 *	59.46	2.16*10 ⁵
gol-ga	1750	59.53	2.86*10 ⁵
gol-gv	735	74.13	3.41*10 ⁵
gol-coque	0.52	47.85	7.15
gli-ga	65.1	65.17	8.10*10 ⁴
gli-gv	7.0	69.94	1.25*10 ⁵
gli-coque	0.5	51.27	7.10
ga-gv	2.5	67.85	5.80*10 ⁴
ga-coque	0.3	51.69	7.15
gv-coque	0.3	49.22	7.15

* las unidades de este factor son (kmol⁻¹m³s⁻¹)

reacción, generando una matriz estequiométrica (tabla 2). Los parámetros "n" que aparecen, indican que el peso molecular del coque es desconocido, pero se considera siempre el mismo.

Tabla 2. Matriz estequiométrica.

	gol	gli	ga	gv	coque
gol	1.0	2.2	4.1	10.6	n _{gol}
gli	--	1.0	1.9	4.9	n _{gli}
ga	--	--	1.0	2.6	n _{ga}
gv	--	--	--	1.0	n _{gv}

En lo que a desactivación se refiere se propuso que con ésta es una función de la cantidad de coque formado entonces se propone una representación de la actividad remanente del catalizador, relativa a la conversión α de gasóleo alcanzada. De esta forma, la fracción de actividad queda directamente relacionada con los balances de materia y energía y, puede notarse (ec. 2) que no se incluye α de manera explícita al tiempo de permanencia en el reactor, τ conserva al factor de craqueabilidad " α " del gasóleo con parámetro de ajuste, siguiendo a Venuto y Habib (1978).

$$D_i = \exp \left[\frac{\alpha(\mu_{i0} - 1)}{(\alpha_{\text{coque}} - \mu_{i0})} \right] \quad (2)$$

El desarrollo del modelo del reactor se hizo mediante aplicación de los balances de materia (ecs. 3-5) y energía (ecs. 6,7) para el caso de un lecho transportado heterogéneo y adiabático, tomando en cuenta que, dado que se tiene una variación en fracción volumétrica y velocidad a lo largo del reactor, la solución se debe realizar en intervalos discretos, en cada uno de los cuales se evalúan nuevamente cada una de estas propiedades. Este tipo de aproximación fue utilizada por Corella y Francés (199) subdividiendo al reactor en tres subintervalos, sin embargo, en este trabajo se subdividió en al menos 25 intervalos, a fin de modelar el cambio continuo en estas propiedades. Las suposiciones en las que se basa el modelo son las siguientes:

- Ambas fases se mueven con un patrón de flujo pistón,
- la carga se evapora de manera instantánea,
- no hay alimentaciones laterales,
- se cumple la ley del gas ideal.
- Las reacciones que se llevan a cabo son catalíticas.

El modelo se presenta en la forma:

Acumulación + Transporte = Generación o Consumo

segundo por la forma de evaluación para la fracción

Cinética... / Maya Y. y López I.

volumétrica ocupada por el gas (ec. 8), la densidad de la mezcla reaccionante (ec. 9) y la velocidad (ec. 10).

$$\frac{\partial C_{A_i}}{\partial t} + u_g \frac{\partial C_{A_i}}{\partial z} + \frac{(1-\epsilon_1)}{\epsilon_1} k_{cat}(C_{A_i} - C_{A_i}^s) = 0 \quad (3)$$

C.I. $C_{A_i}(t=0, z) = C_{A_i}^0$ (3.1)

$C_{A_i}(t, z=0) = C_{A_i}^i$ (3.2)

$$\frac{\partial C_{B_i}}{\partial t} + u_g \frac{\partial C_{B_i}}{\partial z} = k_{cat}(C_{A_i} - C_{B_i}) - \Phi R_i \quad (4)$$

C.I. $C_{B_i}(t=0, z) = C_{B_i}^0$ (4.1)

$C_{B_i}(t, z=0) = C_{B_i}^i$ (4.2)

$$m_{coque} = m_{gol} \rho_g u_g \Lambda t \epsilon_1 \quad (5)$$

$$\frac{\partial T_k}{\partial t} + u_g \frac{\partial T_k}{\partial z} + \frac{(1-\epsilon_1)}{\epsilon_1} \frac{h_{sk} a_v}{\rho_k C_{p_k}} (T_k - T_p) = 0 \quad (6)$$

C.I. $T_k(t=0, z) = T_k^0$ (6.1)

$T_k(t, z=0) = T_k^i$ (6.2)

$$\frac{\partial T_p}{\partial t} + u_g \frac{\partial T_p}{\partial z} - \frac{h_{sp} a_v}{\rho_p C_{p_p}} (T_k - T_p) = \Phi \sum_j \frac{(-\Delta H_r)_j R_j}{C_{p_p}} \quad (7)$$

C.I. $T_p(t=0, z) = T_p^0$ (7.1)

$T_p(t, z=0) = T_p^i$ (7.2)

$$\epsilon_1 = \frac{1}{\left(1 + \frac{m_{cat} \rho_s}{m_{gas} \delta \rho_p}\right)} \quad (8)$$

$$\rho_{gas} = \sum_j C_j PM_j; \quad j = \text{gol, gli, ga, gv.} \quad (9)$$

$$u_g = \left(\frac{m_{gas}}{\rho_{gas} \Lambda t \epsilon_1}\right) \quad (10)$$

Resultados y Discusión

La validación de los resultados del modelo se realizó comparando la salida de la simulación con los resultados de planta estimando, para un mismo valor de los parámetros de transporte, los parámetros cinéticos; se estudiaron dos casos de operación:

- 1. se alimentó un flujo másico de gasóleo de 66.08 kg/s, utilizando una relación másica catalizador / hidrocarburo de 6.94;
- 2. se alimentó un flujo másico de gasóleo de 71.04 kg/s, utilizando una relación másica catalizador / hidrocarburo de 5.97;

Se ilustran los perfiles con respecto a la coordenada axial adimensional (z/L); cabe notar que estos perfiles son teóricos; también se muestra la comparación de los resultados predichos (a la salida del reactor).

Los perfiles de concentración, adimensionalizada respecto de la concentración inicial de gol, (fig. 1) muestran la forma esperada. El gol, que no se genera dentro del reactor, muestra un perfil típico de reactivo, en tanto que el gli, que experimenta tanto generación como consumo, exhibe el perfil típico de un compuesto intermedio. El compuesto de interés, la gasolina, presenta un comportamiento casi como el de un producto que no experimenta reacciones posteriores, aunque es un producto intermedio también, que genera tanto coque como gases volátiles; sin embargo, en el resultado presentado se puede notar que la cantidad de gasolina ha alcanzado un máximo

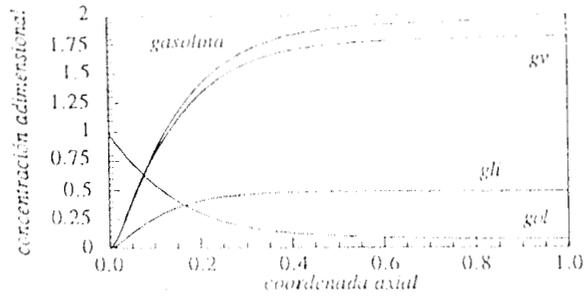


fig. 1. Perfiles de concentración

y, por tanto, si se pudiera continuar la reacción de craqueo se encontraría un decremento en su producción, situación que no se presenta debido a que la actividad catalítica está casi completamente extinguida a la salida del reactor (figs. 3). En lo que respecta a los gases volátiles se puede observar un resultado muy similar al de la gasolina, ya que éstos también son intermediarios en la generación de coque. Los perfiles aquí obtenidos se basan únicamente en la simulación, ya que no se dispone de mediciones a lo largo del reactor en condiciones de operación, pero, debido a la naturaleza del proceso de FCC se espera que los resultados sean correctos, ya que el reactor debe haber sido diseñado para obtener un óptimo en la producción de gasolinas, análogo al obtenido.

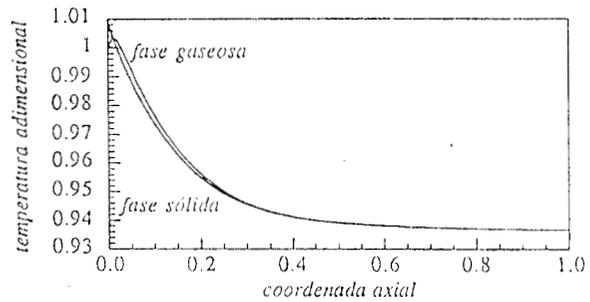


fig. 2. Perfiles de temperatura

Observando los perfiles de temperatura, adimensionalizada respecto de aquella temperatura inicial de la mezcla reaccionante (fig. 2), nuevamente se nota la forma típica esperada para el caso de reacciones moderadamente endotérmicas. La transferencia de calor entre las fases presentes provoca una tendencia a la evolución paralela de los perfiles en su trayectoria descendente a lo largo del reactor, encontrándose una diferencia despreciable entre las temperaturas de ambas fases a la salida, situación que se observa en los casos de operación de que se dispone. La alimentación de sólido se considera a una temperatura un poco mayor a la del gas, por lo que al inicio se da un ligero calentamiento de este último.

La evolución del perfil de actividad del catalizador respecto de la formación de coque (fig. 3a) se muestra para diferentes valores del factor de craqueabilidad, notándose la tendencia esperada, la cual es aún mejor que en el caso de suponer que el decaimiento de actividad se da de manera exponencial. Para el caso de la simulación aquí reportada se utilizó el valor de 0.19, ya que fue el que mejor representó a los datos de operación, aunque éste se puede variar en función del peso molecular del gasóleo y su porcentaje másico de compuestos nitrogenados. Observando luego el comportamiento de la actividad en función de la longitud del reactor (fig. 3b) se puede notar que se obtiene la forma esperada para el decaimiento, pero

análisis un ajuste directo como función del tiempo de permanencia del catalizador en el reactor, sino por la solución de la ec. 2.



Fig. 3a. Actividad en función de la formación de coque

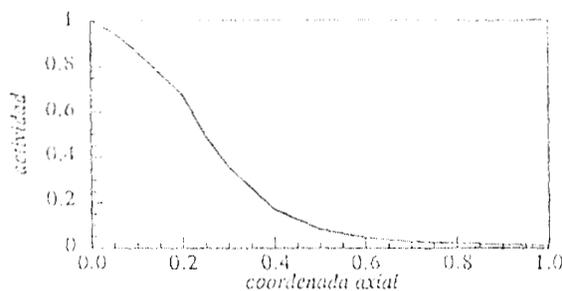


Fig. 3b. Actividad catalítica a lo largo del reactor

Tabla 3. Comparación de las predicciones

especie	gol	gli	ga	gv	coque	temperatura
	kg/s	kg/s	kg/s	kg/s	kg/s	K
caso 1:						
modelo	5.32	16.93	32.93	10.90	2.64	791
planta	5.46	16.37	31.38	10.98	2.64	790
caso 2:						
modelo	5.62	16.59	35.98	12.85	2.84	785
planta	5.82	18.47	33.59	11.15	2.83	789

Finalmente, la comparación de los resultados predichos contra observados para las diferentes especies y la temperatura (tabla 3) muestra que, a pesar de tenerse muy pocos datos reales (solo a la entrada y salida del reactor), el modelo matemático desarrollado permite una adecuada predicción del desempeño real. Cabe notar además que los pequeños desajustes mostrados por estos resultados no se pueden evaluar como errores reales, ya que en las mediciones realizadas en planta, comparando la cantidad de materia alimentada vs. la cantidad de materia que abandona el reactor, se encuentra un error de aproximadamente 9 ton/hr, lo cual equivale a un 3.5% por defecto respecto de los datos proporcionados, el cual es del orden del error obtenido.

Conclusiones

Se formuló un esquema cinético de 5 lumps para modelar el craqueo catalítico de gasóleos, se estimaron sus parámetros cinéticos y a la vez se formuló un modelo matemático para el reactor de lecho transportado. La solución del modelo para el estado estacionario se cubrió de manera simultánea a la estimación de la cinética.

Tanto el esquema cinético propuesto como el modelo matemático del reactor persiguen ser más fundamentales que aquellos modelos que se utilizan, por lo que el primero de ellos involucra a un número mayor de especies (cinco en lugar de los tres comúnmente reportados) y considera la creación de moles mediante la asignación de coeficientes estequiométricos basados en el peso molecular promedio de las especies involucradas en cada lump. El modelo, por su parte, se vale de esta última consideración para incorporar a la simulación el cambio en la densidad de la mezcla gaseosa y en la fracción volumétrica ocupada por el gas. Esta consideración es importante, ya que los parámetros de transferencia de masa y calor y el parámetro de cinética química dependen de manera explícita de las velocidades de desplazamiento de la mezcla reactiva, las cuales que se ven afectadas por esas variaciones.

Una característica importante del modelo es no considera la generación de coque mediante una tasa de reacción, y que las propiedades de esta especie (densidad, peso molecular) no son fácilmente predecibles, y al evaluar su generación mediante un balance de masa macroscópico se evita la asignación de éstas. El balance másico de coque fue utilizado para predecir la actividad remanente del catalizador, sin involucrar de manera explícita al tiempo de permanencia dentro del reactor, ya que así se obtiene una explicación más fenomenológica de este proceso.

Como se puede notar de los resultados se obtuvo una buena coherencia entre los datos de planta y las predicciones realizadas, por lo que se puede considerar el esquema cinético junto con el modelo matemático desarrollados como exitosos y que cubren sus objetivos. Como recomendación a futuro se propone resolver el modelo del reactor acoplado al regenerador, con el esquema cinético propuesto.

Agradecimientos

Se agradece al CONACYT el apoyo económico brindado (beca de posgrado) durante la realización de este proyecto. Agradecemos al Instituto Mexicano del Petróleo y PEMEX por proporcionar los datos utilizados en la realización de este trabajo.

Bibliografía

- Caldwell, J., y Dearwater, J., 1991, Model predict control applied to FCC units, Chem. Proc. Cont. 4th Conf., Texas, 319-324.
- Corella, J., y Francés, E., 1990, A model for the rise a FCC unit based on kinetics of cracking and deactivation from laboratory tests, Symp. Adv. FCC Tech. II. J. Chem. Soc., 725-748.
- Decroocq, D., 1984, Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions, Institute Français du Pétrole. Paris.
- Jacob, D., Gross, B., Voltz, S., Weekman, V., 1976, lumping and reaction scheme for catalytic crack AICHE J, 22, 701-713.
- Maya-Yescas, R., y López-Isunza, F., 1992, Dinámica de un reactor de lecho transportado. Caso de la oxidación parcial de n-C4. Avances en Ingeniería Química, XIII 71.
- Venuto, P., y Habib, E., 1978, Catalyst Feeds-Engineering Interactions in Fluid Catalytic Cracking, Rev.-Sci. Eng. 18, 1-50.
- Weekman, V., 1977, Lumps, models and kinetic practice, AICHE Monog. Series, 75 (11), 1-28.
- Wolf, E., y Alfani, F., 1982, Catalyst deactivation during coking, Cat. Rev.-Sci. Eng. 24 (3), 329-371.

*Cinética... / Maya Y. y López I.***Nomenclatura***Variables latinas:*

A_t - área transversal (m^2);
 ga - lump de gasolinas;
 gli - lump de gasóleos ligeros;
 gol - lump de gasóleos pesados;
 gv - lump de gases volátiles (NTP);
 m - flujo másico (kg / s);
 R_p - constante de los gases ($8.314 kJ / kmol K$);
 R_j - j -ésima tasa de reacción;
 u - velocidad (m / s);

Variables griegas:

α - factor de "craqueabilidad" del gasóleo;
 $\delta = u_g / u_{g_0}$;
 ϵ_1 - fracción volumétrica ocupada por el gas
(m^3_{gas} / m^3_{total});
 μ_{gas} - relación de flujos másicos de gasóleo,
 Φ - fracción de actividad remanente del catalizador;
 ρ - densidad (kg / m^3);
 ω - fracción másica respecto al gasóleo alimentado,

Subíndices:

cat- referido al catalizador;
g.- evaluado en la corriente gaseosa;
 i - evaluado a la entrada del reactor.
p.- evaluado en la superficie de la partícula catalítica.

Superíndices:

0.- evaluado al tiempo cero.

DYCORD + '95

4th IFAC Symposium on Dynamics and
Control of Chemical Reactors,
Distillation Columns,
and Batch Processes

Editor: James B. Rawlings

Preprints

STEADY STATE AND DYNAMIC SIMULATION OF FCC REACTOR UNITS

Rafael Maya Yescas^{1,2}, David Bogle² and Felipe López Isunza¹*Dpto. de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana - I
Apdo. Postal 55-534, México 09340 D.F. México**² Dept. of Chemical and Biochemical Engineering, University College London
Torrington Place, London WC1E 7JE, United Kingdom*

Abstract: A dynamic model for an industrial FCC reactor was developed in order to predict steady state operation conditions and responses to perturbations. Dynamic modelling has been performed to predict open loop responses. A new kinetic scheme for the catalytic cracking reaction, consisting of five lumped species, has been proposed. Steady state predictions are in agreement with industrial operating data. Dynamic responses are analysed in order to clarify the very complex and highly interacting nature of the dynamics of the Reactor - Regenerator system of the FCC unit.

Keywords: Digital modelling, Dynamic models, Open loop responses, Fluid-bed catalytic cracking

1. INTRODUCTION

1.1 Background

The production of gasoline by fluid-bed catalytic cracking (FCC) is one of the most common catalytic process in the world, hence, its modeling is an important area of study. In this paper two models are compared in order to predict the behavior of an industrial FCC reactor. The main objectives of the model development are the optimization of operating conditions, in terms of maximizing gasoline yield and the study of the dynamics of the plant.

López-Isunza (1992) developed a dynamic model for the FCC reactor-regenerator system. This model considers the reactor as a cylindrical transported bed unit (riser). Solid and gaseous phases are individually considered. A three lump kinetic scheme and Voorhies' deactivation relationship was used in order to predict the gasoline yield, the coke production and the catalyst activity. The regenerator is considered as a heterogeneous transported bed reactor with internal recycle. The kinetic scheme used provides information about oxygen and coke consumption as well as temperature profiles inside the regenerator. Although both reactors were considered as dynamic units, López-Isunza concluded that the global

while the reactor could be considered to be at a *pseudo-steady state*. This observation is in agreement with Ljungquist *et al.* (1992). Dynamic simulations were performed in order to follow the response to disturbances in feed temperature and recirculated amount of catalyst.

In this paper a second model is developed. The reactor is also considered as a heterogeneous riser. However, the model considers that it operates under a *pseudo-steady state*. In this case, the real reactor shape, slightly conical, is considered. A mass balance is used in order to predict the slit velocity at reactor entrance, after the instantaneous vaporization of the gasoil. This calculation is based on the observed void fraction (Schurnmans, 1980) and on the estimation of the gaseous density of gasoil. A five lump kinetic scheme is used. This scheme is able to predict light gasoil, volatile gases, coke and gasoline production. Molecular weights for each entity, with the exception of coke, were estimated and stoichiometric coefficients were assigned. The density of the reactant mixture is predicted along the riser and velocity and void fractions are estimated in order to follow the conservation of mass. Operating data were used in order to estimate the frequency factors and the activation energies. Catalyst deactivation and coke production are modeled using the global

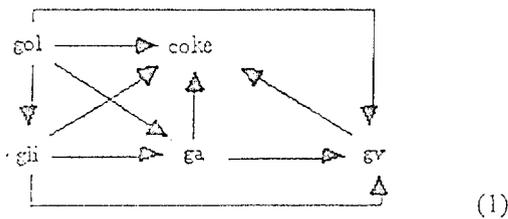
156 APÉNDICE IV.2

conversion of gasoil rather than a residence time function (Maya-Yescas and Lopez-Isunza, 1993).

The regenerator is considered as a heterogeneous CSTR. The kinetic scheme proposed by Krishna and Parkin (1985) is used in order to predict oxygen and coke consumption and CO, CO₂ and H₂O production. Temperature of bubble and emulsion phases is predicted. It is known that there are some temperature gradients along the FCC regenerator. However, in order to accelerate the solution of the dynamic system a CSTR model is used. Furthermore, the global dynamics of the FCC depend on the regenerator inlet and outlet temperatures rather than on temperature profiles (Ljungquist *et al.*, 1992).

1.2 Riser model

The proposed kinetic scheme is a lumped scheme. A good revision of the development of lumped kinetic models can be found in Weekman (1979) and Sapre and Krambeck (1991). In the model presented here the lumps are defined by their boiling points. The following reaction paths are considered. Gasoil (gol, b.p. > 615 K) is supplied. This entity can crack into light gasoil (gli, 490K < b.p. < 615 K), gasoline (ga, b.p. = 490 K), volatile gases (gv) or coke (solid). Also, new gaseous compounds can crack to produce lighter ones or coke (eq. 1).



Second order kinetics have been proposed for the cracking of gasoil and first order kinetics for the other compounds (Decrooq, 1984). Reaction enthalpies were estimated using the stoichiometric relationship in order to follow the law of Hess.

In order to fit the molar generation rates, molecular weights for each lump were estimated and stoichiometric coefficients were assigned (Table 2). The molecular weight of the coke is unknown, hence a coefficient could not be assigned. However, the mass balance equations were used to determine its production rate.

Table 2. Stoichiometric coefficients

	gol	gli	ga	gv	coke
gol	1.0	2.2	4.1	10.6	n_{gol}
gli	--	1.0	1.9	4.9	n_{gli}
ga	--	--	1.0	2.6	n_{ga}
gv	--	--	--	1.0	n_{gv}

Catalyst deactivation is modeled as a function of the global gasoil conversion, in order to obtain a relationship which does not explicitly include the residence time of catalyst. However, a crackability factor, " α ", is used (Wolf and Alani, 1982) as shown in eq. 2.

$$\Phi|_z = \exp\left[\frac{\alpha (1u_{gol}|_z - 1)}{(\omega_{cok} - 1u_{gol}|_z)}\right] \quad (2)$$

The riser model, given in equations 3 to 10, is derived from classical mass and energy balances. Plug flow was assumed and also that only catalytic reactions take place. For component A in the fluid phase:

$$\frac{\partial C_{A_f}}{\partial t} + u_g \frac{\partial C_{A_f}}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1} k_g a_v (C_{A_f} - C_{A_r}) = 0 \quad (3)$$

$$\text{I.C. } C_{A_f}(t=0, z) = C_{A_f}^0 \quad (3.1)$$

$$C_{A_f}(t, z=0) = C_{A_f}^i \quad (3.2)$$

and on the catalyst surface:

$$\frac{\partial C_{A_r}}{\partial t} + u_s \frac{\partial C_{A_r}}{\partial z} - k_g a_v (C_{A_f} - C_{A_r}) = \Phi R_A \quad (4)$$

$$\text{I.C. } C_{A_r}(t=0, z) = C_{A_r}^0 \quad (4.1)$$

$$C_{A_r}(t, z=0) = C_{A_r}^i \quad (4.2)$$

$$m_{cok,c} = m_{gol}^0 - \rho_g u_g A_t \varepsilon_1 \quad (5)$$

The energy balances yield, in the gaseous phase:

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} + u_g \frac{\partial T_g}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1} \frac{h_g a_v}{\rho_g C_{p_g}} (T_g - T_p) = 0 \quad (6)$$

$$\text{I.C. } T_g(t=0, z) = T_g^0 \quad (6.1)$$

$$T_g(t, z=0) = T_g^i \quad (6.2)$$

and in the catalyst particles:

$$\frac{\partial T_p}{\partial t} + u_s \frac{\partial T_p}{\partial z} - \frac{h_g a_v}{\rho_p C_{p_p}} (T_g - T_p) = \Phi \sum_j \frac{(-\Delta H_r)_j R_j}{C_{p_p}} \quad (7)$$

$$\text{I.C. } T_p(t=0, z) = T_p^0 \quad (7.1)$$

$$T_p(t, z=0) = T_p^i \quad (7.2)$$

The void fraction, reactant mixture density and velocity were also calculated along the riser (eqs. 8-10).

$$\epsilon = \frac{1}{\left(1 + \frac{m_{\text{cat}} \rho_v}{m_{\text{gas}} \delta \rho_p}\right)} \quad (8)$$

$$\rho_{\text{gas}} = \sum_j C_j P M_j; \quad j = \text{gol, gli, ga, gv.} \quad (9)$$

$$u_p = \left(\frac{m_{\text{gas}}}{\rho_{\text{gas}} A \epsilon L} \right) \quad (10)$$

Kinetic parameters were estimated using data from three steady state operation points. Predicted results were in agreement with observation for an industrial unit (Fig. 1).

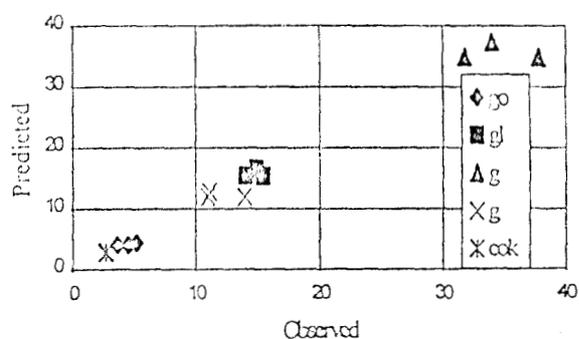
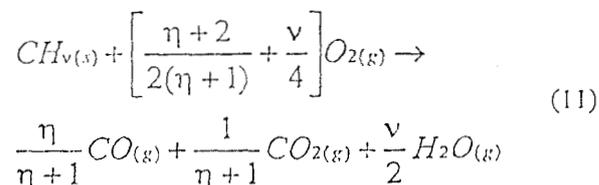


Fig. 1. Mass flows comparison at reactor outlet (kg/s)

1.3 Regenerator Model

The regenerator was considered as a heterogeneous continuous stirred tank reactor. Mass balances were performed for O_2 , CO and coke in bubble and emulsion phases. Energy balances were also developed in both phases. The reaction paths proposed by Krishna and Parkin (1985) were used (eq. 11).



This approach for the kinetics of coke burning has the advantage that it is possible to consider the ratio $\eta = CO/CO_2$ as a function of temperature. Previous authors give values of activation energies either for reactions or for η . This last activation energy is in agreement with the model proposed by Lee and coworkers (1989). A modification was introduced to the reaction rate expression. Coke concentration was not taken into account in an explicit way. Because of the nature of this reaction, a heterogeneous gas-solid

it "finds" the same coke concentration during the entire period that the reaction takes place. Hence, the coke concentration may be assumed to have a constant value when determining the reaction rate. An independent mass balance was performed for coke in order to take into account its consumption. The reaction rate for coke burning was taken as first order in both reactants, coke and oxygen.

2. RESULTS AND DISCUSSION

Model simulations were performed for an industrial FCC unit which processes 40,000 Bbl gasoil/day. Characteristic residence times for gasoil and catalyst in the riser, at steady-state conditions, were 3.6 sec. and 4.1 sec., respectively. The catalyst residence time in the regenerator, also for steady-state conditions, was 10.8 sec. Responses for open loop mode dynamics were obtained for the following disturbances, introduced after steady state is reached, which is considered as zero time.

- 1) A 3% step increase of catalyst circulation rate after steady state is reached, and re-establishment of original operation conditions after 120 min.
- 2) A sinusoidal disturbance of feed temperature with an amplitude of 15°C and a period of 20 minutes, and re-establishment of original steady state conditions after 120 min.
- 3) A 2.5% step decrease in supplied gasoil and re-establishment of original steady state feed conditions after 60 min.

Figure 2 shows the response of the system when a perturbation to catalyst circulation rate is introduced. The yield of gasoline is closely correlated to riser temperature (Fig. 2a) for the kinetic parameters selected. Both curves exhibit a very similar shape. This does not depend on the perturbation since the same behavior is observed in all simulated cases (Figs. 3a and 4a). The yield of gasoline increases because of the increase in temperature. However, the global gasoil conversion decreases due to the more rapid formation of coke (Fig. 2c). Catalyst activity is decreased by coke formation. As well as the faster formation in the riser, the global temperature of the system is increased because of the increase of coke burning in the regenerator.

There is another important interrelation between both reactors. Instantaneous evaporation of the gasoil absorbs energy, which is supplied by the hot catalyst from regenerator. If the mass flow of catalyst increases, then there is more energy available for this process. Consequently, the temperature of the reactant mixture is higher. Also, in this case, the catalyst reaching the gasoil becomes warmer and

from the regenerator to the reactor increases at the beginning of the perturbation. This response is due to increase in recirculated catalyst. However, coke concentration in the catalyst decreases following the effect of temperature. In other words, when the regenerator temperature increases coke burning also increases. Re-establishment of the original conditions shows how quenching of the reaction can be modeled. In this case, a quenching process is exhibited by the system due to the combined effect of a decrease in either riser inlet temperature and coke production. This is a commonly observed phenomenon in chemical reacting systems. The dynamic simulation settles to a new steady state once this effect dominates. Also, it is important to note that manipulation of recirculated amount of catalyst as a control variable is not ideal because it can cause inverse response, as shown in Figs. 2b and c, after 130 minutes (Trickett *et al.*, 1994).

The system response to a perturbation in feed temperature is shown in Fig. 3. The riser outlet temperature follows the perturbation with a delay of one residence time (Fig. 3a). However, the increase in temperature enhances coke production (Fig. 3c) and also increases riser temperature. Hence, the regenerator temperature experiences a 6 °C rise and after this never reaches another steady state, during the simulated time (Fig. 3b). Oscillations continue one hour after the original conditions were re-established. This response influences the global temperature of the system, and riser inlet temperature continues following the regenerator oscillations. In this case, the system again reaches a different steady state after the re-establishment of original conditions. The change in temperature does not produce an inverse response in global temperature nor in the yield of gasoline. However, its increase produces a decreasing effect in gasoil conversion due to the enhancement of coke production. Because the regenerator is not able to burn the coke that is produced, it supplies it to the riser, and conversion can not increase again, as modeled by Eqn. 2.

A response to a decrease in inlet mass flowrate is also shown (Fig. 4). Due to the increase in temperature of the reactant mixture, temperature and gasoil conversion increase (Figs 4a and 4c). The yield of gasoline increases also following the riser temperature increment. An increase in coke production occurs (Fig. 4c) due to the decrease in the gasoil supplied. However, overall coke production decreases. Although the amount of coke in the regenerator is also decreased, the regenerator temperature increases due to the riser temperature increment. After the perturbation is removed, the regenerator continues heating the system and the riser temperature does not decrease (Fig. 4a). Re-

particular case, the system reaches the original steady-state after original conditions are established (not shown).

In all of these cases some important characteristics of the FCC system are shown. There is a high degree of interaction between regenerator variables, which control the dynamics of the whole process, and the riser variables, which are the most closely related to commercial targets. Inverse response were also shown to occur.

3. CONCLUSIONS

A dynamic model has been developed to simulate the behavior of an industrial FCC unit. Simultaneously, a five lump kinetic scheme has been proposed for the catalytic cracking of gasoil. Changes in the number of moles, velocity and void fraction were incorporated into the riser reactor model. The catalyst deactivation rate was estimated using the overall conversion of gasoil. In order to take a more fundamental expression for coke burning, coke concentration was taken to be constant during the entire burning reaction. However, an independent mass balance for this solid entity was developed in order to ensure that the mass conservation is satisfied. Despite its inability to predict spatial profiles, a CSTR model for the regenerator is sufficiently good to predict the global behavior of the FCC unit. Nevertheless, it is necessary to use better models for the regenerator of this unit if the knowledge of spatial profiles is required.

Control of this system is difficult because of the high degree of interaction between both reactors. However, good control of the plant is necessary because its central position in a refinery ensures that substantial operational disturbances occur as part of its normal operation. Controllability analysis based on this model is underway in order to develop effective control schemes for the FCC plant.

4. ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank CONACYT (National Council of Science and Technology, México) and British Council for the financial support and the Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) and Petróleos Mexicanos (PEMEX) for data and useful discussions.

REFERENCES

- Decrooq, D. (1984). Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions. Editions Technip. Paris.
- Krishna, A. S. and E. S. Parkin (1985). Modelling the regenerator in fluid catalytic cracking units. *Chem. Eng. Prog.* April. 57-62.
- Lee, L. S. Yu. and C. Cheng (1989). Fluidized-bed

- The Chem. Eng. Journal*, 40, 71-82.
- Ejungaquist, D., S. Strand and J. G. Balchen (1992). Catalytic cracking models developed for predictive control purposes. in 'Proceedings of DYC'ORD-92', College Park, Maryland, USA, Apr. 26-29.
- López-Isunza, F. (1992). Dynamic modelling of an industrial fluid catalytic cracking unit. *Comp. Chem. Eng.* 16 Suppl. S139-S148.
- Maya-Yescas, R. and F. López-Isunza (1993). Un esquema cinético para el craqueo catalítico de gasóleos en un reactor de lecho transportado. *Avances en Ingeniería Química*. XIV, 71-78.
- Sapre A.V. and Krambeck F.J. (1991). Chemical Reactions in Complex Mixtures - The Mobil Workshop. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Schurnmans, H. (1980). Measurements in a commercial catalytic cracking unit. *Ind. Eng. Chem. PDD*, 19, 267-271.
- Trickett, K. J., I. D. L. Bogle and D. R. Lewin (1994). Towards quantifying inverse response of nonlinear systems. in: Proc. 8th Int. Symp. on Process Systems Engineering. PSE 94. Kyongju, Korea.

- Weekman, V. (1977) Lumps, models and kinetics in practice. *AIChE Monog. Series*, 75 (11), 1-28.
- Wolf, E., and F. Alfani (1982) Catalyst deactivation by coking. *Cat. Rev.-Sci. Eng.*, 24 (3), 329-371.

NOTATION

Latin variables:

- A_t - transversal area (m^2);
 m - mass flow (kg / s);
 R_j - j-th reaction rate (kmol / kg_{cat} s);
 u - velocity (m / s);

Greek Variables:

- ϵ_1 - riser void fraction (m^3_{gas} / m^3_{total});
 μ_{ifo} - gasoil mass flows ratio;
 Φ - catalyst activity factor;
 ρ - density (kg / m³);
 ω - mass conversion, related to supplied gasoil.

Subscripts:

- g.- gaseous current;
 p.- catalyst particle.

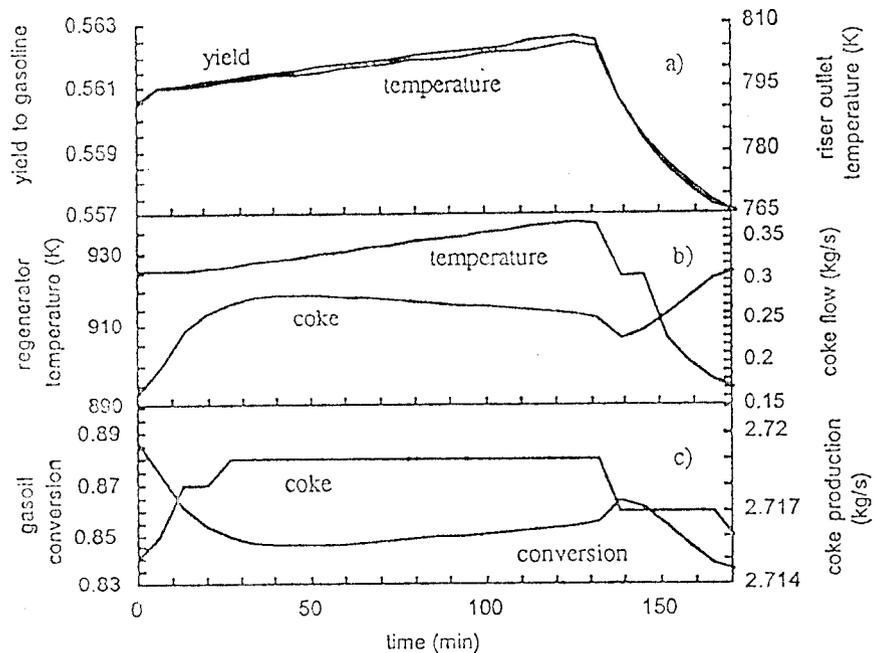


Fig 2. Perturbation in catalyst recirculation rate
 a) Yield of gasoil to gasoline and riser temperature
 b) Temperature and coke flow at regenerator outlet
 c) Production of coke in riser and gasoil conversion

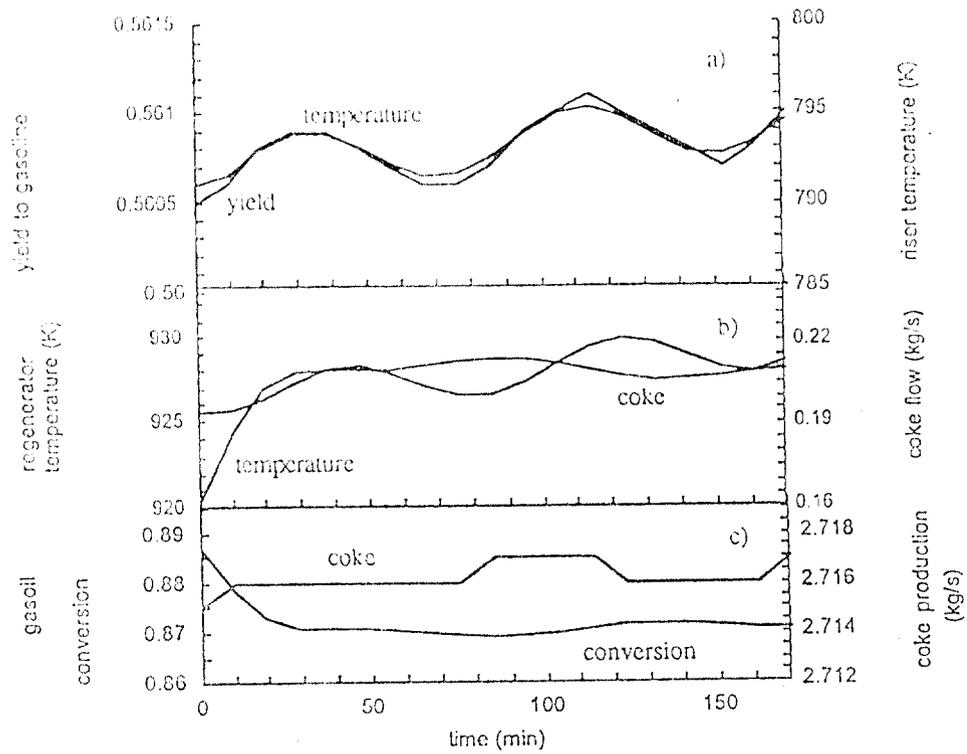


Fig 3. Perturbation in feed temperature
 a) Yield of gasoil to gasoline and riser temperature
 b) Temperature and coke flow at regenerator outlet
 c) Production of coke in riser and gasoil conversion

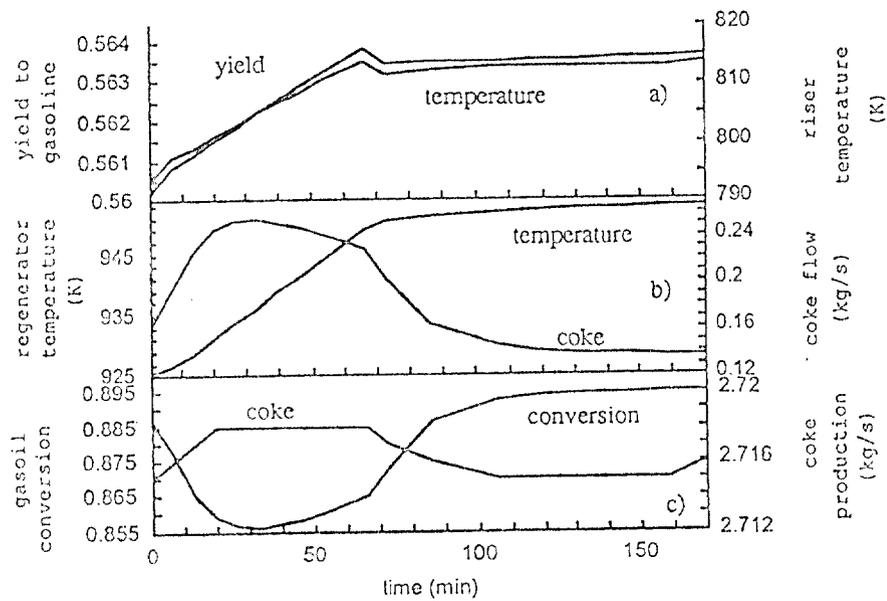
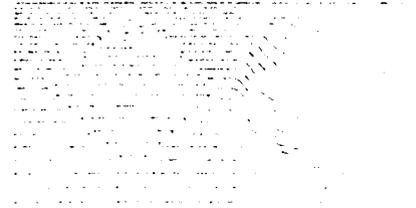


Fig 4. Perturbation in gasoil supply
 a) Yield of gasoil to gasoline and riser temperature
 b) Temperature and coke flow at regenerator outlet
 c) Production of coke in riser and gasoil conversion



ACADEMIA
NACIONAL DE
INGENIERIA, A.C.

XXI
CONGRESO
50

17 - 19 OCTUBRE 1996 - CHOLULA, PUE.

ANÁLISIS PRELIMINAR DE LA CONTROLABILIDAD DE UNA UNIDAD DE FCC

R. Maya-Yescas y F. López-Isonza

Departamento de Ingeniería de Procesos, Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, A.P. 55-534, Iztapalapa 09340 México, D.F. Fax: (5) 724 4900. E-mail: felipe.oxanum uam.mx

I.D.I. Ingle

Department of Chemical and Biochemical Engineering, University College London, Torrington Place, London WC1E 7JE, Great Britain.

Resumen

Las unidades de FCC son sistemas adiabáticos cuyo balance de energía determina su dinámica. Las reacciones de fraccionamiento, endotérmicas, reciben la energía necesaria para llevarse a cabo de las reacciones exotérmicas de regeneración del catalizador. El reactor, un lecho transportado, posee una dinámica más rápida que el regenerador, un lecho fluidizado, por lo que la dinámica de la unidad se ve muy influenciada por este último, el cual además puede presentar múltiples estados estacionarios a las condiciones nominales de operación. Esta multiplicidad, la respuesta inversa a acciones de control y la tendencia teórica al disparo de la unidad, motiva diversos estudios de la estabilidad tanto de la unidad como de su control. En este trabajo, tomando como base a un modelo matemático, se analizan algunos aspectos de la controlabilidad de dos estados estacionarios de una unidad de FCC cuando ésta se encuentra operando a lazo abierto, lo que desemboca al análisis de su dinámica cero.

Área: controlabilidad, dinámica cero, modelos.

Abstract

FCC units are adiabatic systems where the dynamics is determined by the energy balance. The heat necessary for the endothermic cracking reactions is supplied by the exothermic reactions of regeneration. Because the dynamics presented by the cracking reactor is faster, the dynamics of the whole unit is highly influenced by the regenerator, a fluidised bed, which can present multiplicity of steady states at the nominal operating conditions. This multiplicity as well as inverse response to some control actions have motivated several studies about stability of the operating steady state and of the control of the unit. In this work, using a mathematical model, some aspects of the controllability of two operating steady states of an open loop FCC unit are analysed, yielding to the analysis of the system zero dynamics.

1. Introducción

En el campo de la ingeniería de procesos hay varias áreas, interrelacionadas, que tienen que ver con dos etapas muy importantes en el desarrollo de un proceso: el diseño y el control. El estudio de la interrelación de estos dos tópicos se ha vuelto muy importante [16], y actualmente se le puede designar bajo el término controlabilidad. La historia del desarrollo de esta área se remonta a experiencias empíricas; una de las primeras referencias al respecto se debe a Ziegler y Nicholson [20] y una actualización de conceptos puede verse en [15]. Dentro del estudio de los fenómenos que pueden

deteriorar la controlabilidad de un proceso se encuentran los retrasos en el tiempo de aplicación de las acciones de control, el error al modelar el proceso y la posibilidad de obtener respuesta inversa a acciones de control [7, 15]. Este trabajo se enfoca a este último aspecto.

La respuesta inversa es un fenómeno que tiene como característica principal que la respuesta del proceso a ciertas acciones de control se lleva a cabo, inicialmente, en sentido opuesto al que finalmente seguirá. Es notorio que este comportamiento generará problemas de control, o dicho de otra manera, deteriorará la controlabilidad del sistema. En este trabajo se presentan resultados que intentan profundizar el conocimiento *a priori* de procesos, de tal forma que desde el momento de su diseño se puedan prevenir este tipo de problemas. El análisis presentado se respalda con el modelado de un proceso industrial, en el que se sabe existen problemas de control, el fraccionado catalítico de gasóleos, FCC (Fig. 1).

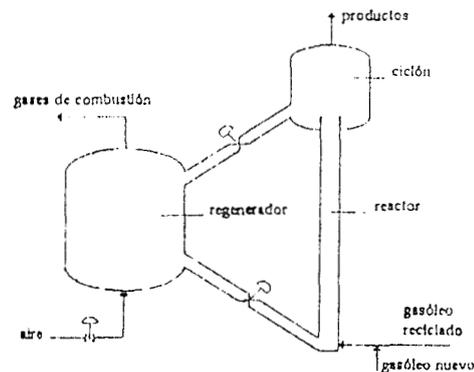


Fig. 1. Esquema de una unidad de FCC [11].

El sistema FCC se eligió como modelo de estudio ya que es uno de los procesos catalíticos más grandes del mundo. En él resulta atractivo modelar la dinámica de la interacción energética presentada entre reactor y regenerador, además de que desde el punto de vista industrial se tienen incentivos económicos. Físicamente, la unidad de FCC se compone de un reactor de lecho transportado en el cual el catalizador y la mezcla reaccionante, en estado gaseoso, ascienden. A la salida de este reactor existe un sistema de separación de fases, en el cual se recuperan los productos gaseosos. El catalizador separado se envía al último paso del proceso: el regenerador de lecho fluidizado. En este segundo reactor los residuos carbonáceos que se depositan sobre el catalizador (coque) son quemados con aire, devolviendo con ello la actividad al catalizador. Una vez regenerado, el catalizador se envía a la entrada del reactor y el ciclo se repite.

Una propuesta interesante, relativa a las condiciones de operación, es que se pueden presentar múltiples estados estacionarios [3, 4, 7], pero a la fecha esto no ha sido totalmente aceptado [2, 4]. Sin embargo, existen modelos en el mercado que consideran de una forma explícita la posibilidad de un cambio de estado estacionario, por ej. [14]. Otro aspecto importante es que se acepta que las unidades de FCC pueden ser controladas en su estado nominal de operación a pesar de que se ha dicho que este estado es pseudoestable [8, 10]. Los análisis de estabilidad de ese estado y de su control se han llevado a cabo principalmente desde la perspectiva de los modelos lineales [16, 19], aunque se sabe que el proceso es no lineal.

Una suposición importante, propuesta originalmente por Kurihara [6], es la de considerar que la unidad se puede controlar simplemente controlando al regenerador y permitiendo al reactor que "siga" las condiciones de operación. Aunque esto da como resultado un control óptimo, se dice que se pueden presentar problemas de rechazo por parte del operador. Sin embargo, también se ha comprobado que ese mismo esquema de control se puede reformular en términos de variables del reactor [2]. En este trabajo se utilizará esa idea al estudiar la dinámica.

Una de las características más importantes de estos sistemas es que se operan adiabáticamente. De esta forma, el calor generado por las reacciones de regeneración, la combustión de coque, es utilizado por las reacciones endotérmicas de fraccionado de gasóleos. Al operar, el calor se transfiere de un reactor al otro por medio del catalizador, el cual viaja entre ambos encontrándose en un circuito cerrado. A fin de controlar la evolución del balance de energía de cada reactor, una acción común de control es modificar el flujo de catalizador circulando entre reactores. Otra acción de control utilizada es modificar el flujo de aire suministrado para la regeneración, a fin de controlar la tasa de combustión de coque y la eliminación de calor del regenerador. Sin embargo, debido a restricciones técnicas, la región de operabilidad de la FCC está limitada y ese manejo de la energía se vuelve complicado e interesante.

En este trabajo se utilizará un modelo matemático simple, no lineal. El reactor es considerado como un lecho transportado pseudoestacionario y el regenerador es modelado como un reactor de tanque agitado. Ambos modelos fueron derivados mediante la aplicación de balances de materia para cada especie reaccionante y de energía de cada fase presente.

Este trabajo se estructura de la siguiente forma. En la segunda sección se presenta el desarrollo teórico y los antecedentes al problema. La metodología propuesta para el análisis es el tópico tratado en la tercera sección. La cuarta sección se dedica a la aplicación del método propuesto y a la comparación de las predicciones con la simulación de la dinámica de la unidad de FCC modelada.

2. Teoría

Las unidades de FCC operan en una región en la cual, a las condiciones nominales, pueden predecirse tres estados estacionarios. Uno de ellos no es de interés comercial, ya que

corresponde al apagado de la planta. Los otros estados, el nominal y otro conocido como "encendido", caracterizado por altas conversiones de coque y alta temperatura de operación, fueron simulados considerando a ambos reactores y a un proceso de evaporación instantánea del gasóleo al ingresar a la unidad. La comparación de los resultados obtenidos por simulación del estado de operación nominal, con datos provenientes de una unidad industrial de FCC fueron satisfactorios (Fig. 2), por lo que el modelo se considera adecuado. Las condiciones de operación tanto para el estado de operación nominal (industrial) como para el encendido se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de operación [12].

estado	conversión del gasóleo	rendimiento a gasolina	temperatura regenerador
nominal	87.5%	56.0%	~ 925 K
encendido	92.8%	56.9%	~ 1012 K

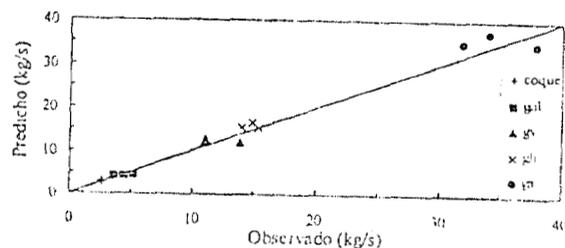


Fig. 2. Predicción de productos a la salida de la FCC [11].

El punto de operación nominal se encontró en la zona propuesta como pseudoestable [10]. El estado encendido, encontrado bajo las mismas condiciones de operación (Fig. 3), se considera estable [3, 5]. Sin embargo, este último estado no es operable, ya que se violan las restricciones mecánicas de temperatura en los ciclones del regenerador [14]. Se ha reportado que es posible que una unidad de FCC se desvíe hacia este estado después de un decremento en el flujo de catalizador entre reactores [5], lo que puede ocasionar problemas en el control de la unidad.

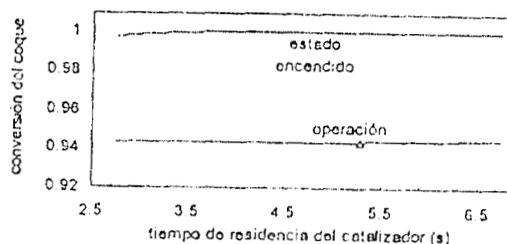


Fig. 3. Multiplicidad de estados estacionarios [12].

Al modelar al regenerador se consideró que se llevan a cabo las reacciones de combustión de coque, las cuales son heterogéneas y no catalíticas, y la oxidación del monóxido de carbono formado. En la fase emulsión esta última reacción se puede llevar a cabo tanto de forma catalítica, debido a los aditivos que le son agregados al catalizador, como de manera no catalítica influenciada por la temperatura. En la fase burbuja solo se presenta la oxidación homogénea no catalítica

del CO. El modelo matemático del regenerador forma un conjunto acoplado de ecuaciones diferenciales ordinarias (Ec. 1) y algebraicas no lineales. Las primeras relacionadas a los balances para la fase catalizadora dando la dinámica del sistema, y las últimas relacionadas a los balances de la fase burbuja, serfoestacionaria, y al cálculo de propiedades físicas y estequiometría [12].

$$\dot{X} = f(X(t)) + G X(t)u \quad (1)$$

Los estados del sistema son $X^T = (Co_2, \omega_{coq}, T)$, y las variables manipulables son $u^T = (\phi_{X_2}, \phi_{X_3}, \phi_{X_4})$, t es el tiempo, f es una función vectorial que incluye términos de intercambio de materia o energía, según el caso, y el término cinético y G es la matriz (5X3) que incluye el efecto de las acciones de control en cada balance. En particular, el modelo escrito de esta manera, forma un esquema de control afín. Los objetivos de control en las unidades de FCC son: T , dado que afecta selectividad y de ella dependen las restricciones de operación, ω_{coq} , que rige la actividad del catalizador, y alguna de las concentraciones, Co_2 o Cco , a fin de prevenir la reacción de "afterburning" (combustión del CO en fase gaseosa), ya que debido a esta última se pueden exceder las restricciones de temperatura en el regenerador. Al controlar estas tres variables mediante acciones en u , se provoca que las dos variables restantes presenten una dinámica que es consecuencia de los valores tomados en esta acción. Esta dinámica está influenciada por la dinámica cero del sistema, por lo que de su estabilidad se pueden inferir algunas características de la controlabilidad de la operación. En el caso de sistemas SISO ya existe un procedimiento para el análisis mencionado [18]. En este trabajo se da una generalización de ese resultado a un sistema MIMO (3X3), el de la FCC analizada.

3. Metodología Propuesta

Los estados (Ec. 1) pueden dividirse en balances para las variables controladas y no controladas. Durante la operación en estado estacionario las variables controladas no cambian, por lo que su derivada temporal es cero (Ec. 2), pudiéndose con ello evaluar el vector u_{ce} (Ec. 3) que contiene el valor que deben tomar las variables manipulables. Esta evaluación se puede llevar a cabo dado que la matriz G fue planteada de manera tal que no sea singular. Este vector u_{ce} es sustituido en los balances de las variables libres, dando una expresión para la dinámica cero (Ec. 4).

$$\dot{X}^*_{ce} = 0 = f^*_{ce}(X(\tau)) + G^*_{ce}(X(\tau))u_{ce} \quad (2)$$

$$u_{ce} = -G^{*-1}_{ce}(X(\tau))f^*_{ce}(X(\tau)) \quad (3)$$

$$\dot{X}^*_d = f^*_d(X(\tau)) + G^*_d(X(\tau))u_{ce} \quad (4)$$

Estrictamente, la dinámica cero es la dinámica de la inversa del sistema, *i.e.* del sistema definido con las salidas del sistema original como entradas y las entradas del sistema original como salidas [9]. En el caso de sistemas lineales sus polos son los ceros del sistema original y viceversa. En el caso de tenerse ceros en el sistema original, se sabe que

pueden presentarse fenómenos tales como respuesta inversa a acciones de control y/o respuesta nula a un cierto vector de acciones de control [7]. Ambos fenómenos afectan la controlabilidad del sistema. En el caso de modelos no lineales, como el aquí presentado, no se pueden definir los polos y ceros, sin embargo, es posible hablar de la dinámica cero del sistema. El objetivo del análisis presentado es identificar si el modelo de la dinámica cero del sistema es estable bajo las condiciones de operación nominal y/o de encendido. Para ello la dinámica cero fue analizada de la siguiente forma.

- i) Su modelo fue reescrito utilizando variables de desviación respecto del estado estacionario analizado, de tal forma que éste corresponda al origen.
- ii) Se generó una función de Liapunov utilizando el teorema de Krasovskii [17].
- iii) Se realizó el análisis de estabilidad.

El análisis descrito se realizó para dos diferentes políticas de operación, ambas considerando como objetivos de control a T y ω_{coq} . En la primera de ellas se consideró además a Co_2 y en la segunda a Cco como objetivos de control. Cabe notar que en ambos casos la dinámica cero influencia directamente tanto al inventario de catalizador en el regenerador (ϵ) como a la concentración no controlada.

4. Resultados y Discusión

Al llevar a cabo el procedimiento descrito para la primera política de operación, *i.e.* cuando $X_{ce}^T = (Co_2, \omega_{coq}, T)$ y $X_d^T = (Cco, \epsilon)$, la matriz G_{ce} obtenida fue no singular, por lo que su inversión no presentó problemas (Ec. 3). El vector u_{ce} se obtuvo igualmente sin problemas y fue sustituido en el modelo de la dinámica de X_d (Ec. 4). En este caso, el modelo para dX_d/dt resultó ser no lineal. Siguiendo el teorema de Krasovskii, se busca encontrar una función de Liapunov definida por $f_d^* T f_d^*$. La parte fundamental de la derivada de ésta es la matriz $F = -(J+J^T)$, la cual debe ser negativa definida al ser evaluada en el origen. La matriz F fue determinada de manera simbólica, y luego evaluada a las condiciones de operación de los estados estacionarios de interés, encendido y nominal. En este procedimiento lo que se busca es la dirección de cambio de la función no lineal de Liapunov, *i.e.*, si su tendencia es decreciente (F negativa), lo que indicaría estabilidad, o creciente (F positiva).

Al evaluar la matriz F utilizando la temperatura, concentraciones y fracción de coque que se obtienen al simular la unidad en el estado estacionario encendido, se encontró que F es negativa definida, lo cual indica que en este estado estacionario la dinámica cero del sistema es estable. Aplicando el método indirecto de Liapunov, a manera de corroboración, se obtuvieron como valores propios de la matriz de la linealización: $\lambda_1 = -352.327$ y $\lambda_2 = -1.878$, valores que están de acuerdo con lo obtenido al analizar la dinámica cero no lineal.

Al utilizar la temperatura, concentraciones y fracción de coque que se obtienen al simular la unidad en el estado estacionario nominal, se encontró que $-F$ no se definió ni positiva ni negativa, lo cual impidió continuar el análisis en

este sentido. En el problema se encuentra frecuentemente al analizar sistemas cuya dinámica es de segundo orden [18]. Sin embargo, dado que lo que se requiere es encontrar la dinámica del sistema cuando éste evoluciona en el tiempo, se puede aplicar el método indirecto de Lagrange. Los valores propios obtenidos fueron $\lambda_1 = -561.595$ y $\lambda_2 = +1.972$. Como se puede notar, en este caso la dinámica cero linealizada no es estable, i.e. presenta un polo, que equivale a un cero del sistema original linealizado.

Cuando se llevó a cabo el análisis de la segunda política de operación, i.e. aquella en la que se controla (ϕ_{O_2}, ϕ_{N_2}) y $(X_{O_2}^I, X_{N_2}^I)$ ($C_{O_2}(t)$), se obtuvo un modelo lineal de la dinámica cero del sistema [13]. De esta manera simplemente se analizaron sus valores propios para investigar su estabilidad. Al sustituir las condiciones del estado de operación encendido se obtienen los valores propios $\lambda_1 = -35.343$ y $\lambda_2 = +1.078$, por lo que se concluye que la dinámica cero de este estado es estable, lo que está de acuerdo con lo obtenido en el caso anterior. Al sustituir las condiciones del estado de operación nominal, los valores propios fueron $\lambda_1 = -44.433$ y $\lambda_2 = +1.2418$. Éstos están de acuerdo con lo obtenido al analizar la primera política de operación, ya que se puede concluir que la dinámica cero del estado nominal no es estable.

Las predicciones obtenidas fueron corroboradas mediante la simulación a lazo abierto de la unidad de FCC. Se simuló el estado de operación nominal de una unidad industrial (ver Fig. 2) y una vez que se alcanzó el estado estacionario se introdujeron las siguientes perturbaciones (Es importante notar que los casos simulados son reflejo de acciones de control tomadas comúnmente al operar unidades de FCC):

- i) Decremento del 3%, en escalón, de la tasa de circulación de catalizador (ϕ_{M_1} y ϕ_{M_2}) entre reactores durante 2 horas y regreso a las condiciones originales de operación.
- ii) Incremento del 5%, en escalón, de la cantidad de aire suministrada al regenerador (ϕ_{V_1}) durante 1 hora y regreso a las condiciones originales de operación.

Como el catalizador se encuentra en un sistema cerrado, viajando de un reactor al otro, al perturbar a la unidad de FCC por un cambio en la tasa de circulación de catalizador, el efecto neto es la alteración del balance de energía en ambos reactores, transportado y fluidizado. La magnitud de esta acción está relacionada con la capacidad calorífica del sólido, el cual es el vehículo de intercambio de energía. Cuando se incrementa esa tasa de circulación, hay un aumento en el flujo de energía que va del regenerador al reactor, pero, a su vez, el inventario de energía del regenerador cambia de manera inversamente proporcional al tiempo de residencia del catalizador en éste, habiendo así un monto menor de energía disponible para promover las reacciones de regeneración. Simultáneamente, en el reactor hay un monto mayor de energía, utilizado para promover las reacciones de fraccionamiento, incrementando el rendimiento a gasolina y la producción de coque. La actividad del catalizador se ve disminuida por estos incrementos; sin embargo, al mismo tiempo se suministra al regenerador una cantidad mayor de "combustible", el coque, con lo que es posible aumentar su temperatura de operación y, con ello, cambiar al estado estacionario encendido. Debido a esta situación en la que hay

dos tendencias opuestas, dadas por los balances de energía en cada reactor, el comportamiento dinámico de la unidad puede presentar el fenómeno de respuesta inversa. Acorde con lo predicho por el análisis matemático propuesto en este trabajo el fenómeno solo se observará al perturbar a la unidad cuando opera en el estado estacionario nominal (baja temperatura), en contraste con su ausencia cuando se perturba a la unidad operando en el estado estacionario encendido (Fig. 4). Este estado observado y descrito por otros autores [1].

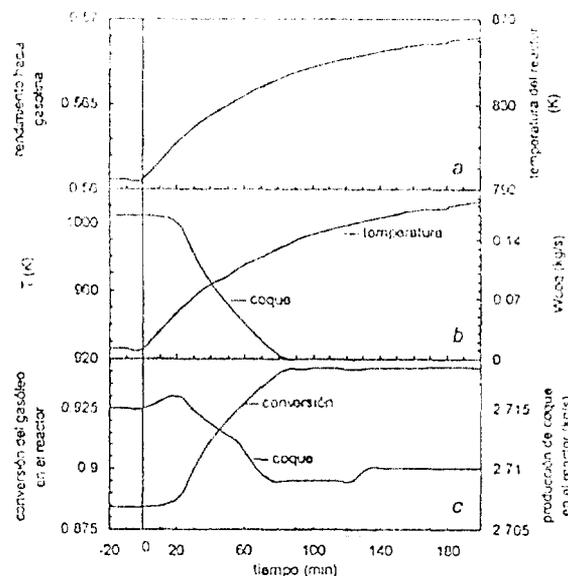


Fig. 4. Respuesta a la disminución a la tasa de circulación del catalizador entre los reactores [12]. a) y c) variables en reactor; b) variables analizadas en este trabajo.

Los resultados de la simulación fueron que al estar operando en el estado nominal y cambiar la tasa de circulación de catalizador se obtuvo respuesta inversa tanto en temperatura del regenerador (T) como en la producción de coque en el reactor. Además se obtuvo un cambio de estado estacionario, del nominal al encendido. Una vez que la unidad se encontraba en el nuevo estado estacionario, al restablecer las condiciones originales de operación, lo que es una nueva perturbación a la tasa de circulación de catalizador, continuó operando en el mismo estado sin obtener respuesta inversa [12].

La otra acción de control estudiada fue el cambio en la cantidad de aire suministrado para regeneración. Ya que ese aire está más frío que el regenerador, el balance de energía ve afectado. Dado que la capacidad calorífica de los gases, menor que la del catalizador, el cambio en temperatura puede no ser notorio. Por otro lado, la cantidad de oxígeno disponible para la regeneración es proporcional a la cantidad de aire, por lo que la tasa de combustión de coque cambia de forma proporcional al flujo de aire alimentado, esta situación también genera un conflicto. Cuando se aumenta el flujo de aire existe una mayor remoción de energía, pero a su vez, una mayor tasa de reacción, generadora de energía, se ve favorecida. En el caso de una disminución en el flujo de aire, la situación es la opuesta. El comportamiento dinámico que se observa después de una perturbación de este tipo dependerá del balance entre las dos tendencias inversas descritas (Fig. 5).

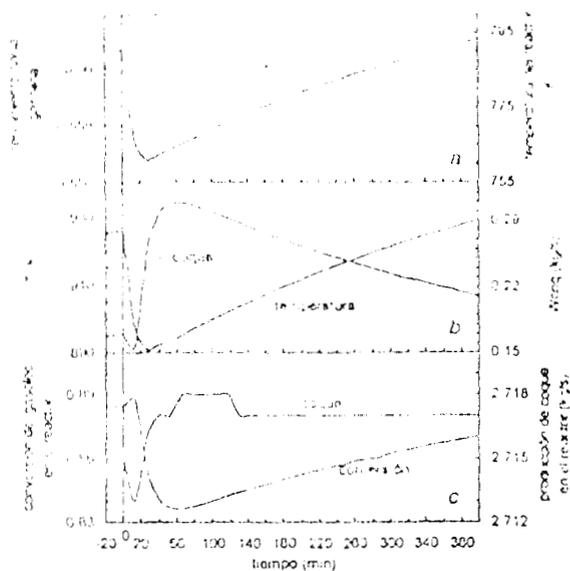


Fig. 5 Respuesta al aumento al flujo de aire alimentado al regenerador [12] a v) variables en el reactor. b) variables analizadas en este trabajo

Al perturbar el suministro de aire al regenerador, se observó respuesta inversa en T y ω_{coq} cuando la unidad de FCC operaba en el estado estacionario nominal. En este caso, la unidad de FCC no abandona el estado de operación nominal a pesar de la perturbación, por ello, el fenómeno de respuesta inversa se presenta al momento de retirar la perturbación.

En ambos casos presentados, el análisis se basa en la presencia de respuesta inversa después de una perturbación en escalón. La respuesta inversa puede ser causada por fenómenos diversos, sin embargo, en este trabajo se propone que, dado que existe un análisis matemático preliminar, la respuesta inversa detectada corresponde a una situación en la que dos tendencias opuestas a una misma acción de control provocan un posible deterioro de la controlabilidad. El fenómeno de respuesta inversa ha sido observado por otros autores al simular perturbaciones similares a las presentadas [1] e interpretado, análogamente, como consecuencia de las tendencias opuestas mencionadas.

5. Conclusión

El análisis propuesto fue exitoso en la predicción e interpretación del comportamiento dinámico de una unidad de FCC, y en general, en el análisis de un modelo de tipo reactor continuo de tanque agitado.

El desarrollo matemático se basa en que al tenerse un sistema complejo, y como en este caso no lineal, la determinación de su inversa, a fin de conocer su dinámica cero, puede ser complicada. Sin embargo, para el caso particular de un sistema de control afín, ya sea SISO o MIMO, la parte del modelo que encierra la relación entre el vector de acciones de

control y los balances de materia y energía, modelo del proceso, se puede invertir, pudiéndose conocer así la tendencia de la dinámica cero del proceso, en particular la que se necesita para inferir algunos aspectos de la controlabilidad del sistema. En este trabajo, ese papel fue jugado por la matriz G_{cc} . Así, analizando la estabilidad de la dinámica cero del sistema obtenido al aplicar un vector de acciones de control se pueden predecir fenómenos tales como respuesta inversa. El análisis desarrollado es aplicable a sistemas de control afín.

Desde el punto de vista del modelado de la unidad de FCC, se concluyó que la referida pseudoestabilidad del estado estacionario de operación nominal se debe a que la dinámica cero no es estable en ese punto. Al aplicar el mismo análisis al estado de encendido de la unidad de FCC se encontró que su dinámica cero es estable. Ambos estados estacionarios se pueden predecir mediante simulación, por lo que es recomendable seguir investigando acerca de la estabilidad del estado de operación nominal, además de profundizar en el análisis de otros aspectos de su controlabilidad.

6. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico aportado por el CONACYT y el Consejo Británico durante la realización de la presente investigación.

7. Notación

- Cco.- concentración adimensional de monóxido de carbono.
- Co₂- concentración adimensional de oxígeno.
- f.- Vector de términos cinéticos y balances de materia y energía.
- F.- Matriz definida por la suma del Jacobiano y su traspuesta.
- G.- Matriz que contiene el efecto de las variables manipulables sobre las otras variables.
- G_{cc}- Matriz que contiene el efecto de las variables manipulables sobre las variables de control.
- G_d- Matriz que contiene el efecto de las variables manipulables sobre las variables libres.
- J.- Matriz Jacobiana del sistema dinámico.
- MIMO.- Sistema dinámico de entradas y salidas múltiples.
- SISO.- Sistema dinámico con una entrada y una salida.
- T.- Temperatura de la fase emulsión, adimensional.
- u.- Vector de variables manipulables.
- v.- Fracción volumétrica ocupada por los sólidos en el regenerador, parte dinámica del balance de masa global.
- ϕ_M - flujo másico adimensional de catalizador del regenerador al reactor.
- ϕ_{M_0} - flujo másico adimensional de catalizador del reactor al regenerador.
- ϕ_{v_0} - flujo volumétrico adimensional de aire suministrado y/o de gases de combustión que abandonan al regenerador.
- ω_{coq} - fracción másica de coque adsorbida al catalizador.

Subíndices

- cc.- Estado estacionario.
- d.- Dinámica de las variables no controladas.

8. Referencias

[1] A. Arbel, I.H. Rinard, R. Shinnur y A.V. Sapre (1995). Dynamics and Control of Fluidized Catalytic Cracker. 2.

- Multiple Steady States and Instabilities. *Ind Eng Chem Res* 34: 1228.
- [2] M.M. Dean, 1986. *Process Modelling*. John Wiley and Sons, N.Y., Cap. 5.
- [3] W.M. Edwards y H.N. Kim (1988) Multiple Steady States in FCC Unit Operation. *Chem Eng Sci* 43: 1825.
- [4] S.S.E.H. Elhashate e I.M. El-Hennawi (1979). Multiplicity of the Steady State in Fluidized Bed Reactors-IV. Fluid Catalytic Cracking (FCC). *Chem Eng Sci* 34: 1113.
- [5] S.S. Elshishini y S.S.E.H. Elhashate (1990) Digital Simulation of Industrial Fluid Catalytic Cracking Units: Bifurcation and its Implications. *Chem Eng Sci* 45: 553.
- [6] L.A. Goulet, L.B. Evans y H. Kurihara (1970) Optimal Control of Fluid Catalytic Cracking Processes. *Automatica* 6: 695.
- [7] D.R. Holt y M. Morari (1985) Design of Resilient Processing Plants-VI. The Effect of Right-Half-Plane Zeros on Dynamic Resilience. *Chem Eng Sci* 40: 59.
- [8] L. Iscol (1970). The Dynamics and Stability of a Fluid Catalytic Cracker. *Proc. JACC Meeting, 1970*. GA: 602.
- [9] C. Kravaris y J.C. Kantor (1990) Geometric Methods for Nonlinear Process Control 1. Background. *Ind Eng Chem Res* 29: 2295.
- [10] W. Lee y A.M. Kugelmann (1973) Number of Steady-State Operating Points and Local Stability of Open-Loop Fluid Catalytic Cracker. *Ind Eng Chem, PDD* 12: 197.
- [11] R. Maya Yescas y F. López Isunza (1993) Un Esquema Cinético para el Craqueo Catalítico de Gasóleos en un Reactor de Lecho Transportado. *Avances Ing Quím* 14: 71.
- [12] R. Maya Yescas, I.D.L. Bogle y F. López Isunza (1995) Steady State and Dynamic Simulation of FCC Reactor Units. *Dynamics and Control of Chemical Reactors, Distillation Columns and Batch Processes, DYCORDER+95*. J.B. Rawlings (ed.) Elsevier Science Ltd. 163.
- [13] R. Maya Yescas, I.D.L. Bogle y F. López Isunza (1996) Approach to the Analysis of the Dynamics of FCC Units. *J. Process Control*. (Enviado).
- [14] R.C. McFarlane, R.C. Reineman, J.F. Bartee y C. Georgakis (1993) Dynamic Simulator for a Model IV Fluid Catalytic Cracking Unit. *Comp Chem Eng* 17: 275.
- [15] M. Morari (1983) Design of Resilient Processing Plants III. A General Framework for the Assessment of Dynamic Resilience. *Chem. Eng. Sci* 38: 1881.
- [16] R. Shinnar (1981) Chemical Reactor Modelling for Purposes of Controller Design. *Chem Eng Comm* 9: 73.
- [17] J.J.E. Slotine y W. Li, 1991. Applied Nonlinear Control. Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, NJ.
- [18] K.J. Trickett, I.D.L. Bogle y D.R. Lewin (1994) Towards Quantifying Inverse Response of Non-Linear Systems. *Proc. of Process Systems Engineering '94*. Kyongju. 111.
- [19] E.A. Wolff, S. Skogestad, M. Hovd, K.W. Mathisen (1992) A Procedure for Controllability Analysis. *Interactions Between Process Design and Process Control (Preprints)* J.D. Perkins (ed). Londres: 127.
- [20] J.B. Ziegler y N.B. Nichols (1943) Process Lags in Automatic Control Circuits. *Trans. A.S.M.E.* 65: 433.



Comparison of two dynamic models for FCC units

Rafael Maya-Yescas, Felipe López-Isunza*

Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, México 09340, D.F. México

Abstract

Modelling of FCC units has been an interesting activity because of the complexity of the system and the economic incentives associated. Models have been classified depending on either the used kinetic scheme or the proposed reactor configuration. The main problems to assess are the elimination of coke when catalyst is regenerated and the delicate interaction between reactor and regenerator due to the global energy balance. In this work two models, each one using a different kinetic scheme, a different formulation for the catalyst activity and a different conception of the regenerator are compared when simulating the same FCC unit. Steady-state predictions and dynamic phenomena such as stability and multiplicity are simulated. In order to emphasise the ability for predicting the dynamic phenomena, the obtained results are compared in terms of accuracy and computing resolution time. It is pointed out that even though the complexity of a model could be a limiting factor for control purposes, in the case of dynamic studies this factor is not a constraint and it is possible to use more complex models. It is also emphasised that the most useful model will be the one which fulfils the requirements of the researcher, the situation to be modelled and the results that could be necessary.

Keywords: FCC; Lumped kinetic scheme; Mathematical modelling; Reaction kinetics; Reactor dynamics; Steady-state multiplicity

1. Introduction

Modelling of industrial FCC units has been of interest to workers in academia and industry because of their complexity and the economic incentives associated, particularly, with the increasing need for the processing of heavier oil fractions. Three main points could be classified while modelling FCC units. Firstly, depending on the type of the kinetic scheme and on the conception of the reactor-regenerator system, different kinds of models could be identified. Secondly, catalyst deactivation by coke deposition is a key

feature which should be accounted for during the evolution of the cracking reaction rates [1]; it has been usually described by an exponential relation in terms of the catalyst residence time in the riser [2], without any explicit relation to the mass and heat balances. Thirdly, the description of the FCC reactor system is complicated mainly because of the heterogeneity of the reacting mixture and the fluid-catalyst contacting in both, riser reactor and regenerator (e.g., Venuto and Habib [3]). This feature of FCC units causes strong interaction between reactor and regenerator, which is difficult to model and characterises the dynamic behaviour of the unit.

On the other hand, reliable estimates of transport and kinetic parameters rest on a large amount of bench

*Corresponding author. Tel.: (52-5) 724-4650; Fax: (52-5) 724-4900; e-mail: felipe@xanum.uam.mx

scale reactors and industrial operating data, however, when available, these are proprietary and therefore not so widespread. Hence, modelling of FCC units has been done using several simplifications and, in some cases, drastic assumptions. In this paper, a comparison between predictions of two different models to data from an industrial FCC unit are presented; the first considers a three-lump kinetic scheme and a moving bed regenerator with recycle, whereas the second model describes a CSTR regenerator and a five-lump scheme using an explicit relationship between catalyst activity and kinetic and transport phenomena. In both cases the cracking reactor is considered as a two-phase riser, where steaming has been neglected. A description of the problem is given in the following parts.

1.1. Lumped kinetic schemes and catalyst deactivation

The first problem found when modelling FCC units is the selection of the kinetic scheme. One approach to deal with multicomponent mixtures, like typical gasoils that contain more than 10 000 different species [4], is the continuous description of the mixtures, where all reactants undergo irreversible first-order reactions [5]. Although this procedure has been useful it is lengthy and complicated. An alternative approach to overcome the complexity of considering reacting multicomponent mixtures is the formulation of lumped kinetic schemes. Wei and Kuo [6] proposed a complete lumping procedure for mono-molecular systems in order to gather together similar chemical entities into a lump, which is the one considered into the reaction stoichiometry. One of the pioneering kinetic schemes using this procedure for FCC reactions was proposed by Weekman and Nace [7], in terms of three observable lumps: gasoil, gasoline and coke plus light gases. Although this formulation has been widely used for more than 25 years, it has several disadvantages. Firstly, it is focused on the three more obvious entities, but it does not consider other important products such as light gasoil and light gases explicitly, therefore, stoichiometry cannot be satisfied, which is one of the first requirements for a proper lumped scheme [6]. Secondly, the third lump gathers together coke and light gases, however, coke is a key component in the description of the reactor's behaviour [1], and should be predicted as an independent

entity in order to define unambiguously the inlet condition for the regenerator; prediction of light gases (C_1 – C_4 gases) that leave the riser at the top is also important for the simulation and optimisation of the separation units downstream. On the other hand, because of the simplicity of the three-lump kinetics, it is always possible to fit easily the kinetic parameters to operating data.

In order to fulfil the requirements for a proper lump, several attempts to model the kinetics have been developed. One of them is the ten-lump scheme proposed by researches at Mobil [8], lumping the components that constitute typical gasoils, which satisfies the mass balances, making the kinetic parameters independent of gasoil composition. However, it requires a large number of experimental data to estimate the reaction rate parameters which, again, are proprietary. Although other schemes containing four [9–11] and five lumps [12,13] have featured coke as a separate entity, the coke itself is difficult to describe because it is a mixture of hydrocarbons, nitrogen and sulphur compounds whose composition and molecular weight depend on the type of gasoil used as well as reactor characteristics and operating conditions [14].

In all kinetic schemes catalyst deactivation by coke deposition during the cracking reactions is a key phenomena in the modelling of FCC units. One of the most used non-phenomenological predictions of the amount of coke deposited on the catalyst (C) as a function of the catalyst time-on-stream (t) as $C = at^m$ was proposed by Voorhies [2]. An empirical prediction of the coke production is obtained, independently of the transport and reaction phenomena. It can be observed that parameters 'a' and 'm' depend on the operating conditions and the composition of gasoil and should be fitted experimentally.

1.2. Contacting gas–solid in FCC units

Another important consideration is the modelling of the two reactors in the FCC unit: riser and regenerator. For some FCC units, such as the Model IV, the cracking reactor has been considered as a fluidised bed [15] or a combination of transported and fluidised beds [16]. For other units, such as the Flexicracker, the UOP and the Orthoflow F, the reactor has to be modelled as a transported bed or "riser" reactor

[15]. The presented analysis is based on this kind of units, so the last type of model will be used.

At the riser inlet hot catalyst coming from the regenerator encounters the cold gasoil feed, and full vaporisation takes place together with the cracking reactions. This mixture travels towards the riser outlet where the gaseous compounds are separated and some other are desorbed by steaming. Measurements have been performed in cold riser reactors (for example Schrummans [18]) to estimate the initial volumetric fraction, or void fraction, occupied by the reacting mixture. In the riser catalyst and the mixture of hydrocarbons travel together at different velocities, depending on the relation of their densities and on the catalyst to gasoil feed ratio (C/O). Void fraction and velocities change along the riser modifying the relationship among characteristic residence times, transport and kinetics, as well as the gas contacting patterns [3]. For this reason, these parameters should be estimated during the modelling of the riser reactor.

In all FCC units, the regenerator is a fluid-bed reactor where the hydrodynamics of the gas-solid mixture is difficult to describe. For purposes of steady-state modelling several details could be considered, but for studies on the dynamics and control the complexity of the non-linear model could be a limiting factor, and model simplifications have to be considered [17,19]. CSTR models have typically been used for control studies [16,20], because they are easy to implement, however, they lack the ability of predicting observed axial- and radial-temperature gradients. Other authors had developed bubble-bed models [21], and two-phase moving bed reactors with recycle [17], to estimate the order of magnitude of axial gradients and to assess their importance, but computing time used to integrate the model could be highly increased [17].

1.3. Reactor models

The models used in this work to predict, in the open-loop mode, the dynamic behaviour of FCC units have been described elsewhere [13,17]; their main characteristics are summarised below. Due to the transport of solid catalyst between riser and regenerator, and the key role of coke on catalyst, mass and energy balances are coupled, so an emphasis on heterogeneity has been considered. For both kinetic schemes, the parameters

Table 1
Dimensions and operating conditions of the unit [17]

Riser (bottom diameter,	0.8 m
top diameter,	1.2 m
length)	30.0 m
Regenerator (volume)	2408 m ³
Catalyst hold up in riser	12 300 kg
Catalyst hold up in regenerator	128 800 kg
Gasoil feed rate	66.34 kg/s
Gasoil feed temperature	584 K
Catalyst/gasoil ratio	6.94
Air flow rate	26 kg/s
Air feed temperature	529 K

were estimated using data from an industrial FCC unit operating in the range of typical conditions (see Table 1). Great sensitivity of the models to the mass transfer and activity parameters was found. Due to the lack of knowledge of the real reactor's behaviour, the transport phenomena inside the catalyst are lumped together with the reaction terms obtaining an effective kinetic scheme. This is commonly assumed in most of the riser models and was also assumed in this work.

1.3.1. Model I

This model [17] considers a three-lump kinetic scheme [7]. The riser has been modelled as an heterogeneous tubular reactor where both phases, solid catalyst and fully vaporised hydrocarbon feed, are in contact moving upwards in plug flow presenting a slip velocity. Catalyst deactivation, resulting from the endothermic cracking reactions along the riser, follows an exponential decay in terms of the catalyst time-on-stream [7]. Stand pipes connecting both, riser and regenerator, are considered with the same time-delay, with no reaction taking place. The regenerator is described as a fluid co-current moving bed with recycle. Oxygen is transferred from the bubble to the emulsion phase to burn off the coke to CO and CO₂, and the CO transferred to the bubble phase reacts with oxygen to produce CO₂. Complete coke combustion is assumed. Heat losses to the environment and heat used in gasoil vaporisation are neglected and the freeboard region is included in the dense phase.

1.3.2. Model II

This is a model considering a kinetic scheme with five observable lumps: heavy gasoil (gol), light gasoil



Fig. 1. Five lumps kinetic scheme.

(ρ_{H}), gasoline (ga), light gases (gv) and coke (Fig. 1). Average molecular weights for each lump were estimated and stoichiometric coefficients for the reactions were proposed [13]. They are necessary to estimate the generation of moles during the cracking reactions. Second-order kinetics were considered for the reactions where gasoil takes place and first-order kinetics for the rest [4].

In an attempt to have a more fundamental expression, a relationship (Eq. (1)) among catalyst activity (ψ) and some features of coke production, such as the mass fraction of coke that fully deactivates the catalyst ($\omega_{c\infty}$); the current mass fraction of gasoil (μ_{goil}), and an adjustable parameter α related to the "coking" of the catalyst are proposed. The coke on the catalyst surface is evaluated by an independent mass balance which is the closure condition for the mass balances, and in this way catalyst activity, as a function of coke content, is explicitly included in the mass and the energy balances. It is important to note that μ_{goil} may include a contribution of the non-burned coke after regeneration, taking into account a possible remnant mass fraction of it.

$$\psi|_z = \frac{\alpha(\mu_{\text{goil}}|_z - 1)}{\omega_{c\infty} - \mu_{\text{goil}}|_z} \quad (1)$$

The model for the riser considers different diameters at bottom and top, as in real practice. Movement in plug flow of gaseous and solid phases was considered including a slip velocity. This model describes the mass balances for each lump in the gaseous phase (Eq. (2)), around the catalyst particles (Eq. (3)), and the energy balances for both phases (analogous to the mass balances). The density (Eq. (4)), void fraction (Eq. (5)) and velocity of both phases (Eq. (6)) are also computed. The slip velocity was estimated at the riser inlet using the void fraction measured by Schrunmans [18] and the proposed C/O relationship (Eq. (7)). Because of the difference between riser and regenerator time constants, the

assumption made by Kurihara [20] of a pseudo-steady riser is used. Some equations of Model II are reproduced here only for the sake of clarity.

$$u_g \frac{\partial C_{\text{Ag}}}{\partial z} + \frac{(1 - \epsilon_1)}{\epsilon_1} k_g a_v (C_{\text{Ag}} - C_{\text{Ap}}) = 0 \quad (2)$$

$$u_s \frac{\partial C_{\text{As}}}{\partial z} - k_g a_v (C_{\text{Ag}} - C_{\text{Ap}}) - \psi R_{\text{A}} \quad (3)$$

$$\rho_g = C_{\text{tot}} \sum_i \lambda_i P M_i \quad (4)$$

$$\epsilon_1 = \frac{1}{1 + (m_{\text{cat}}/m_{\text{goil}}^0)(\rho_g/\delta\rho_{\text{cat}})} \quad (5)$$

$$u_g = \frac{m_{\text{goil}}^0}{\rho_g A_1 \epsilon_1} \quad (6)$$

$$\delta|_{z=0} = \frac{C/O}{(1 - \epsilon_1)|_{z=0}} = \frac{us}{u_g} \quad (7)$$

The regenerator is modelled as a two-phase CSTR. The kinetics are considered first order with respect to gaseous oxygen and coke density. Combustion of coke to CO and CO₂ is lumped into one non-catalytic heterogeneous reaction, hence the density of the solid coke is constant until the end, when it suddenly changes to zero. To avoid accounting for the combustion when coke has been depleted, an independent mass balance for it is added. Oxidation of CO to CO₂ in both phases is also considered. Although afterburning in the upper part of the regenerator is one of the problem when temperature control has to be achieved, the modelling of the freeboard is included into the single CSTR model. The gaseous phase is considered pseudo-stationary and the emulsion phase in a dynamic state [22]. The regenerator model describes mass balances for each compound in both phases and energy balances for both phases, so a simultaneous differential-algebraic equations system is obtained. It is important to note that the total mass balance for solids will take an important role in the management of energy inside the FCC unit, so it is taken into account within an overall dynamic mass balance.

At the riser inlet, hot catalyst finds cold gasoil and instantaneous vaporisation occurs. Since there are available measurements of temperature, catalyst and gasoil mass flow rates, it was possible to develop an energy balance at this point using the vaporisation

dy enthalpy of gasoil as an adjustable parameter. The
ro- stand pipes between both reactors are simply modelled
as time delays.

(2) 1.4. Multiplicity and stability

(3) The models proposed in the preceding section were
(4) resolved to represent the steady state and dynamic
(5) features of the behaviour of FCC units. One of the
(6) important characteristics, that has been under discus-
(7) sion for more than 25 years, is the possibility of
multiplicity of the steady state at typical industrial
operating conditions. It is important to distinguish this
issue from the input multiplicity when the system is
operating under the action of a controller. In this work
only the first kind of multiplicity is addressed. Iscol
[23] proposed that open-loop multiplicity does exist
and the operating point of a FCC unit corresponds to
the pseudostable point. Three years later, Lee and
Kugelman [24] proposed that for the standard operat-
ing conditions and considering that the unit operates
under the influence of a controller, it is not possible to
find multiplicity around the operating point. However,
they confused both concepts, input- and open-loop
multiplicities. They also said that Iscol's conclusion
was a consequence of the particular representation of
the activation energy of the combustion reactions as a
third-order polynomial.

FR. After studying the industrial FCC operation,
t to Edwards and Kim [25] proposed that the standard
of operating point could be pseudo-stable because of the
re- presence of afterburning reactions in the gaseous
del. phase. This reactions may be able to increase the
ary temperature at the catalyst recovering cyclones inside
The regenerator, changing the operating steady state.
ach Their proposition is that the ignited steady state is
for obtained if, due to the afterburning reactions, com-
raic plete oxidation of the CO is achieved. They also made
ote an analysis of input multiplicity that is outside the
an scope of this paper.

side By using a bubbling bed model for the regenerator,
an Elshishini and Elnashaie [26] found that it is possible
and to predict pseudo-stability and, furthermore, the shift
are between operating points by changing the catalyst
and circulation rate when operating at the standard steady
state. These authors also found that it is difficult to
) an predict the total combustion of CO because it can
tion present bifurcation and, in this way, the unit can be

ignited even without this restriction in the CO con-
centration. In a recent paper, Arbel et al. [27] devel-
oped a model which is able to predict steady-state
multiplicity of the regenerator when operating around
the standard conditions. In their work, the authors said
that there are only two possibilities when a FCC unit is
operating: to have one trivial steady state, the
quenched one, or to obtain three states, two of them
(the quenched and the ignited) stable and the one at the
middle unstable. In a second paper [28], the same
authors performed an analysis for the three steady
states. By linearisation of the model, they concluded
that the regenerator temperature eigenvalue is positive
in the middle steady state, therefore, it is not possible
to operate the unit in open loop mode in this state.
Their predictions of the operating temperature for the
middle and the ignited steady state are below the
values obtained in this work and by Elshishini and
Elnashaie [26]. These results will be compared later.

As it can be seen, although several studies have
been performed, it has not been said anything clear
about the stability of the operating point. Nevertheless,
one of the most exhaustive models available in the
literature for Model IV type units [16] considers
explicitly the possibility of a shift of steady state. It
includes a constraint for the maximum temperature
that corresponds to a limit in the operating conditions
for the cyclones zone in the freeboard of the regen-
erator.

2. Results and discussion

In this work steady state and open loop dynamic
simulations for the FCC unit were performed. Since
the riser was considered as a plug flow reactor and the
reactions that are taking place are endothermic, it was
found that there are neither multiplicity nor bifurca-
tion in this reactor at the standard operating condi-
tions. Because there have been several discussions
about the possibility of multiplicity of steady states of
FCC units, for example, Iscol [23]; Lee and Kugelman
[24]; Edwards and Kim [25], Arbel et al. [27,28], in
this work it is considered that the regenerator, which is
the vessel of the exothermic reactions and can present
internal mixing, is responsible for the multiplicity and
the lack of stability, if present, of the whole unit, so the
phenomenon is referred exclusively to the regenerator.

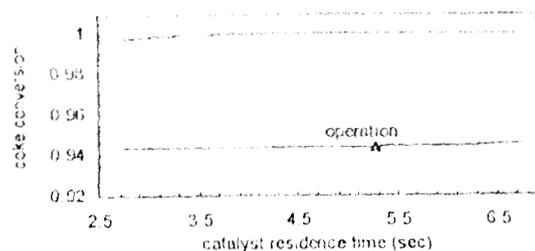


Fig. 2. Steady state multiplicity at the regenerator [22].

The FCC unit dimensions and operating conditions are shown in Table 1.

Using a CSTR model for the regenerator, it was possible to predict multiplicity of the steady state by changing either the catalyst circulation rate or the amount of supplied air. The standard operating point was found in the so called "pseudo-stable region". There is a stable region which corresponds to the state known as "ignited state" and another corresponding to the quenching of the unit (not shown) (Fig. 2), as predicted by Model II. The temperature of the regenerator when operating in the standard and ignited steady states depend on the evolution (see dynamic cases below), it was found to be 925 K for the standard steady state and for the ignited one to be between 1012 and 1162 K. In contrast, Arbel et al. [28] found that the temperature for the unstable state is 886.5 K and for the ignited state is 952 K. Because the standard operating temperature for the regenerator in Models I and II is 925 K [17], we supposed that they are considering that the unit operates in the ignited steady state and that there is no chance for shifting to occur. The possibility of shifting of steady states after a change in the catalyst circulation rate has been reported previously [26] where a bubbling bed model was used for the regenerator.

The analysis of the steady states zero dynamics stability yielded that the ignited state has a stable zero dynamics; in contrast, there are some problems in the zero dynamics of the standard steady state, although it can be reached by simulation. This situation is able to cause inverse response after a change either in the catalyst circulation rate or in the flow of air supplied. The main cause of inverse response identified was the interaction between the energy balances of both reactors. When catalyst flow is changed, the energy hold up of the reactor changes in opposite way to the one in

Table 2

Operating case studies

1. A 3% step decrease in gasoil feed rate and step re-establishment of the original steady-state conditions after 60 min.
2. A 3% step increase in catalyst circulation rate and step re-establishment of the original steady-state conditions after 120 min.
3. A step increase of 3% in gasoil feed rate for 60 min and step re-establishment of the original steady-state conditions after 60 min (only for model II).

the regenerator. This situation generates a conflict between the production and the elimination of energy, because of the couple by means of the catalyst circulation, and the response to control actions can be non ideal [22]. Arbel et al. [28] found the same inverse response behaviour after a change in catalyst circulation rate despite the fact they are proposing that the unit operates in the ignited state, which has stable zero dynamics. Our conclusion is that, possibly there are more feasible steady states, some of them presenting stable zero dynamics. An analysis in this way is recommended.

In order to model the open-loop dynamics of the FCC unit, the changes shown in Table 2 were simulated after the standard steady state was reached. One of the important variables analysed was the catalyst activity. In this work, because the expression of the remnant activity as a function of the gasoil conversion was proposed in Model II, there is a new parameter which is able to change dramatically the behaviour when the unit is subjected to disturbances affecting the coke generation.

Responses after a decrease in gasoil feed rate situation that uses less energy to evaporate the gas and to heat the reacting mixture, are very different when the catalyst activity is evaluated by using different models (Figs. 3 and 4). If the activity is considered simply as a function of the residence time the riser and full depleting of the coke is assumed (Model I), because the reacting mixture is hotter than in the original standard operating point, it is possible to obtain a better conversion of gasoil (Fig. 3c). Conversion is not affected by the coke generation which should also be increased. The riser temperature shows a small peak due to the instantaneous availability of more energy for the cracking reaction (Fig. 3a), but finally the unit remains as before

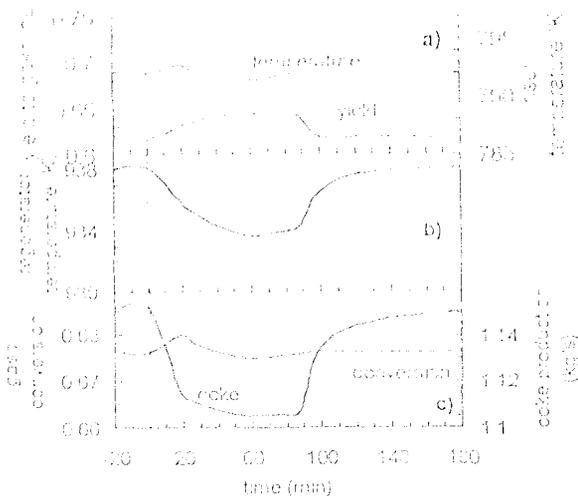


Fig. 3. Responses to a decrease of the gasoil feed rate. Model I (see text).

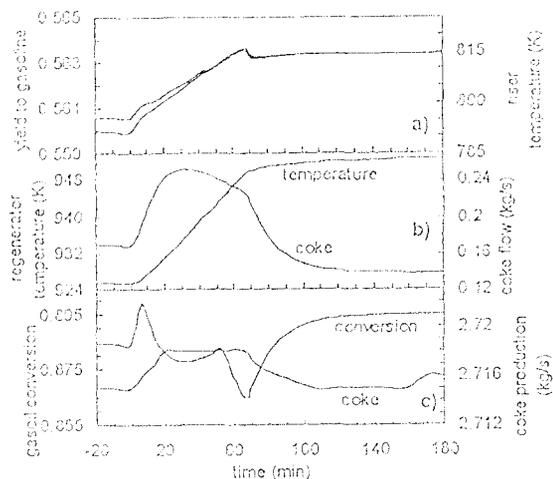


Fig. 4. Responses to a decrease of the gasoil feed rate. Model II (see text).

perturbation. After the re-establishment of the original conditions the unit operates in the same steady state.

When catalyst activity is a function of gasoil conversion (Model II), the initial response of the system is again the increase in gasoil conversion (Fig. 4c). However, due to the faster lost of activity by coke formation, some minutes later there is a drop in the conversion of gasoil. This situation enables the temperature of the riser to increase due to the availability

of more energy (Fig. 4a). The situation continues to be the same until the gasoil feed is recovered. Due to the larger amount of gasoil, the energy necessary to evaporate and heat the feed is larger and the riser temperature is dropped (Fig. 4b). A new drop in gasoil conversion is shown because of the temperature change. However, because the coke production is also decreased, gasoil conversion is able to recover until its original level, followed by the coke production that reaches the original level. The temperature is high enough to maintain the unit in the new state, so it is possible to notice that, in fact, a theoretical shift of the steady state has been predicted. It is important to see that the response of the regenerator temperature is highly influenced by the riser temperature at the beginning. However, due to the coke accumulation and because the combustion of this entity is the main source of energy of the unit, the temperature increase is promoted by this last phenomenon. Hence, after a few minutes, coke burning is responsible for increasing the temperature of both reactors.

Although the last modelled case is mainly a theoretical one, an activity that is not affected by the kinetics at all versus a model which is very sensitive to the gasoil conversion, show that results at the exit of the unit are not sufficient to predict the global behaviour. Moreover, response to real perturbations of the unit when operating close to the standard steady state could be non trivial and difficult to predict, depending on the functionality and the close relationship among variables such as temperature, activity and conversion. On the other hand, the ability of the CSTR model for the regenerator in the prediction of multiple steady states is one of the cause for the shift towards the ignited steady state. If the model of the regenerator predicts that the unit is operating in a stable steady state such as the ignited one, it will not be able to represent situations of violations of constraints in operating conditions if the actual unit is operating in a middle state.

The second case study, is a common control action that is used in FCC units. In order to set the yield to gasoline and the gasoil conversion, energy management is applied by increasing the catalyst circulation rate. The changes in energy hold-up produced by this action increase the energy circulating along the riser and reduce the accumulation of energy in the regenerator. When the regenerator is modelled as a moving

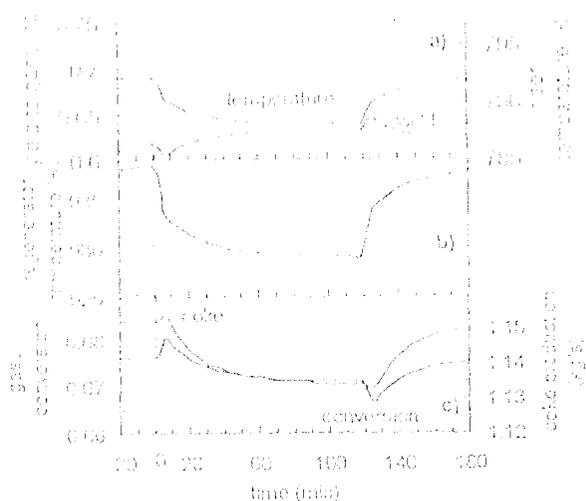


Fig. 5. Response to an increase of the catalyst circulation rate, Model I (see text).

bed, the effect of a 3% increase in catalyst circulation rate is not appreciable (Fig. 5). The regenerator temperature continues in its original value (Fig. 5b) and, following it, the riser temperature (Fig. 5a). The gasoil conversion (Fig. 5c) and the gasoline yield are not affected because they are a function of the temperature. However, once the original conditions are recovered, i.e., there is more energy accumulated in the regenerator, the situation is reflected by a larger amount of CO_2 and lesser one of O_2 (not shown), due to the enhancement of the combustion rate, reflected by an increase in the regenerator temperature (Fig. 5b). This trend is followed by the riser temperature, and conversion of gasoline (Fig. 5a) and gasoil (Fig. 5c) are increased. Finally, the steady state is reached and it is predicted that the unit will continue operating in the standard steady state. It is important to notice that this moment is reflected by inverse response behaviour in all the variables.

In contrast, when the regenerator is modelled as a CSTR the response of the unit is rather complex (Fig. 6). Immediately after the disturbance is supplied, due to the availability of a larger amount of energy coming with the catalyst, the riser temperature is increased (Fig. 6a). The coke production is accelerated by this situation and consequently the gasoil conversion drops (Fig. 6c), even though the yield to gasoline is increased following the temperature trend,

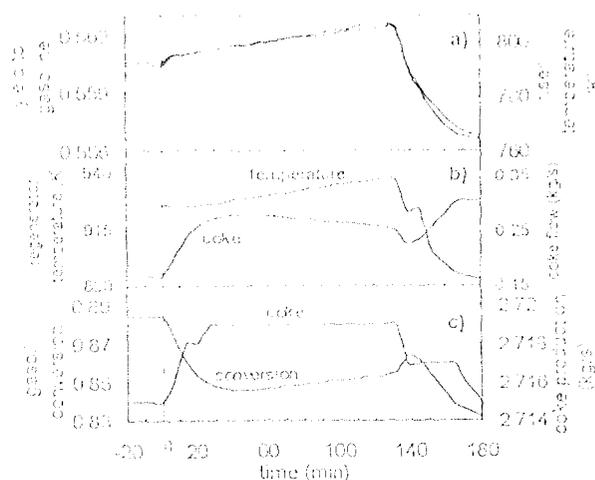


Fig. 6. Response to an increase of the catalyst circulation rate, Model II (see text).

but not its conversion. At the regenerator there is an accumulation of coke (Fig. 6b), due to the high production rate of this entity in the riser. Because the temperature in this reactor is not very high, and there is not accumulation of energy, the burning rate of coke cannot be maintained and the coke starts accumulating in the regenerator (Fig. 6b). When the disturbance is taken out the response is drastic, as expected because of the sensitivity of this model. In this case, coke in the regenerator (Fig. 6b) and gasoil conversion (Fig. 6c) experience a favourable change for a few minutes, followed by inverse response. The temperature of both reactors drop (Fig. 6a and b) stopping the reaction rates. Therefore, coke is accumulated in the riser and in the regenerator and stops conversion of gasoil. The combination of the last two factors is known as the 'snow-ball effect' [25] and usually takes the unit to its quenching, which is one of the stable steady states [22].

In this second case study it was possible to see that the change in the catalyst circulation rate, which is a control action, could present a non-ideal behaviour. In both models, the decrease of the circulation rate presented more drastic influence on the system response. In Model I, which considers a constant activity decay rate, the final steady state is the same as before the disturbance. However, for Model II it is possible to note that the catalyst activity lost during the

time the disturbance has been taking place, and when the original conditions are re-established, the system is not able to recover the previous steady state. This simulation showed a topic that was pointed out more than 30 years ago by Poldenz [1]: the coke is a very complex variable to follow and it is not an independent one because it depends on the history of the system. The proposition here is that the high interaction between both reactors, additionally to the energy interchange, depends on the catalyst activity as one of the main parameters. This variable is able to affect the reaction conditions and, therefore, to change the dynamics of the unit.

The third case study presented is the simulation of an increment of the gasoil feed rate. This disturbance is simulated by using only Model II, that incorporates a CSTR as regenerator and the complex activity function. For Model I the expected behaviour is not very exciting.

For Model II, when the increment in gasoil feed rate is supplied, there is an increment in the energy necessary to evaporate and heat the reacting mixture. The first obvious response is the cooling of the reactor (Fig. 7a), situation that causes the cooling of the regenerator (Fig. 7b). The coke starts accumulating in the regenerator and, simultaneously, is travelling back to the riser, so it receives a catalyst that is partially deactivated. Due to this situation, gasoil

conversion drops during the time the disturbance applies (Fig. 7c). Before reaching the shift to the quenching state, the standard operating conditions were re-established. The system is changed to move towards the original steady state. Due to the increase in temperature in the riser (Fig. 7a), the regenerator temperature is also increased and the coke combustion is enhanced (Fig. 7b). This situation causes the heating-up of the unit. The final result is that, even when coke is burned-off slowly, the FCC unit is able to recover and to operate in the standard steady state again. This situation is an important evidence of the different influences that causes disturbances in gasoil feed rate - which are very likely to occur - may present, depending on direction of the disturbance, i.e., whether the feed rate decreases or increases.

All the open loop dynamic simulations have some common points. First of all, the set of parameters that define the model can predict a stable or an unstable steady state. In the first case, as shown by the Model I, the response to small disturbances could be not very drastic. However, it is possible to miss some important dynamic phenomena that could affect the behaviour in the case of a larger perturbation. If the predicted steady state zero dynamics is unstable, as in the case of Model II, it is possible to obtain different predictions for small disturbances that look very similar, for example an increase or a decrease in the gasoil feed rate. In one of them a shift of steady state is predicted, whereas in the other only a slow recovering of the unit is observed. Secondly, the functionality of the remnant catalyst activity with the gasoil conversion introduces another parameter and also increases the parametric sensitivity of the model, because small changes at the inlet conditions can yield the shifting of the steady state. Although, in this work, the proposition of this functionality is a theoretical one, this feature of the model enables the simulation to predict some complex relationships between, say for example, temperature and conversion, and temperature and yield to gasoline. Hence, introducing this new parameter it is possible to take into account fast responses that could affect other variables, such as gasoil conversion after coke production, even when the observed temperature has not changed too much. In fact, because Model I is not considering coke accumulation in the unit, responses to perturbations and control actions are not very dramatic compared to Model II. This could be a

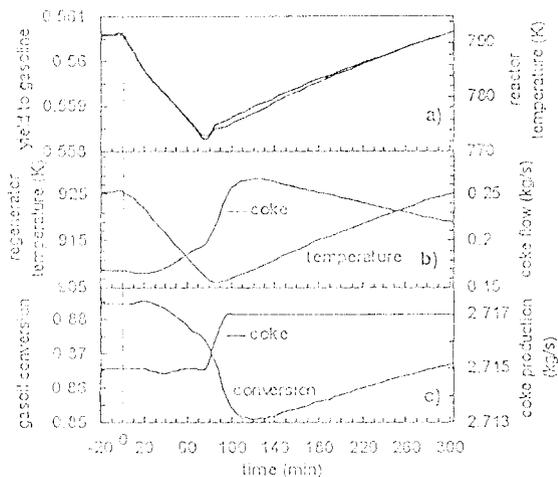


Fig. 7. Responses to an increase of the gasoil feed rate. Model II (see text).

deficiency of the model because, as it was pointed out, coke accumulation is one of the most important variables to take into account, due to the catalyst deactivation. In fact, Model I is not able to predict the throw ball effect for the parameters and conditions used in this simulation. Finally, if the modelled unit is working around a stable steady state which presents stable zero dynamics, it is not necessary to consider a complex model for its control. In this way, the cocurrent flow regenerator is not very useful for that purpose, even when it could predict that situation.

On the other hand, the complexity of the models should be considered depending on the analysed situation. If an accurate prediction of axial gradients is necessary, the most complex model could be very useful. However, in the case of a lack of experimental measurements in industrial FCC units, a simple model such as the CSTR could be sufficiently accurate for purposes of optimisation and control of the unit. In the particular case of Model II, an analysis of both, predictions and stability, were made. It was found that for this kind of regenerators it is alike to present inverse response behaviour, independently from the responses of the riser [29]. However, a model considering only the regenerator is not enough to predict the relationship among the riser variables and the whole energy management. Therefore, the model of an FCC unit should consider both reactors and their interactions if it is expected to simulate a partial representation of the dynamic phenomena that could take place in this kind of reactor units.

The last point that is important to emphasise is that the computing time required to resolve the model depends on the number of differential length intervals proposed times versus the time intervals [17]. In this way, when a moving bed model is proposed it is necessary to integrate it in both independent variables (time and length). Even if the model is pseudo-stationary it is necessary to integrate it for each length segment. In the case of a CSTR-type model it is necessary to perform only one integration in each time interval. The situation is different in the riser because both models are formulated in terms of axial gradients. However, the integration of any of them by using a Runge-Kutta method uses approximately the same time when the kinetic scheme consists of five or three lumps. Also, the complex functionality proposed for the catalytic activity does not make difference in the

integration time. Hence, the solution time, which is a limiting factor for models developed for control purposes [30], is another point to consider while choosing FCC models. On the other hand, to study the dynamics of the system it is not necessary to have the responses as soon as the disturbances are supplied, so a complex model could be more useful because of its ability to predict some other phenomena such axial and radial gradients of temperature and composition.

3. Conclusions

In this work two very different models were used to simulate the behaviour of an industrial FCC unit. It was found that depending on the characteristics that is desirable to detail, different approximations could be useful. The modelling of chemical reactors continues being an area of uncertainty. Even if there are available industrial and experimental data, the conception and translation of the physical situation to equations depends on the researcher's criteria. We are conscious that the new trends lead to develop more accurate kinetic schemes, either lumped or continuous. However, the uncertainty in the estimation of kinetic and thermodynamic parameters, as well as the number of adjustable variables increase, and for the case of proprietary data this situation is not easy to manage.

For the particular simulations performed, it was found that there are several contradictory affirmations, such as the possible pseudo-stability of the operating steady state, that can be simulated by using two different formulations of the same phenomena. Although this situation is present when the study of steady states is performed, it is more obvious when open loop dynamics of the unit is considered. In this work only algebraic-differential equation models were used. It was found that the complexity of this kind of models can be varied in a wide range. However, depending on the desired results, the researcher has some flexibility when choosing among available options. It is important to note that due to the fast growing of the computing facilities, currently it is possible to use more complex models. Therefore, it is necessary to agree in the representation and validation of phenomena taking place in chemical reactors. This could be considered as the "raison de être" of reactor engineers.

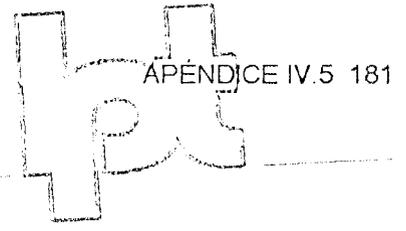
Acknowledgements

The authors thank CONACYT (México), the British Council (UK), the Instituto Mexicano del Petróleo and Petróleos Mexicanos (México) for the financial support provided.

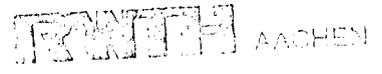
References

- [1] J.B. Poldenz, *Oil Gas J.*, April (1963) 124.
- [2] A. Vordias, *Ind. Eng. Chem.*, 37 (1945) 318.
- [3] P. Venuto and E. Habib, *Cat. Rev.-Sci. Eng.*, 13 (1978) 1.
- [4] D. Decroocq, *Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions*, Institute Francaise du Pétrol, Paris, 1984.
- [5] G. Astarita, *AIChE J.*, 35 (1989) 529.
- [6] J. Wei and J.C.W. Kuo, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 8 (1969) 114.
- [7] V.W. Weekman and D.M. Nace, *AIChE J.*, 1 (1970) 397.
- [8] D. Jacob, B. Gross, S. Voltz and V.W. Weekman, *AIChE J.*, 22 (1976) 701.
- [9] L.C. Yen, R.E. Wrench and A.S. Ong, *Oil Gas J.*, Jan 11, 1988, pp.67.
- [10] H. Fuag, S. Nag and H. de Lasa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 1071.
- [11] L.S. Lee, Y.W. Chen and T.N. Huang, *Can. J. Chem. Eng.*, 67 (1989) 615.
- [12] J. Corella and R. Frances, in: J. Bartholomew and J. Butt (Eds.), *Catalyst Deactivation*, 1991, Elsevier Applied Sciences, Amsterdam, pp. 375-381.
- [13] R. Maya-Yescas and E. López-Izanza, *Av. Ing. Quím.*, 14 (1993) 71.
- [14] E.F. Wolf and F. Altam, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 24 (1982) 329.
- [15] A.A. Avidan, M. Edwards and H. Owen, *Rev. Chem. Engin.*, 6 (1990) 1.
- [16] R.C. McFarlane, R.C. Reineman, J.E. Barteo and C. Georgakis, *Comp. Eng.*, 17 (1993) 275.
- [17] E. López-Izanza, *Comp. Chem. Eng.*, 16 (1992) S139.
- [18] H. Schumann, *Ind. Eng. Chem. PDD.*, 19 (1980) 267.
- [19] R. Shinnar, *Chem. Eng. Commun.*, 9 (1981) 73.
- [20] L.A. Gould, L.B. Evans and H. Kurihara, *Automatica*, 6 (1970) 695.
- [21] S.S.E.H. Elnashaie and I.M. El-Hennawi, *Chem. Eng. Sci.*, 34 (1979) 1113.
- [22] R. Maya-Yescas, D. Bogle and E. López-Izanza, in: J.B. Rawlings (Ed.), *Dynamics and Control of Chemical Reactors, Distillation Columns and Batch Processes*, Elsevier Science Ltd. (1995) 15.
- [23] L. Iscol, *Proc. 11th JACC Meeting, Atlanta, AT, 1979*, paper No. 23-B.
- [24] W. Lee and A.M. Kugleman, *Ind. Eng. Chem. PDD.*, 12 (1973) 197.
- [25] W.M. Edwards and H.N. Kim, *Chem. Eng. Sci.*, 43 (1988) 1825.
- [26] S.S. Elshishini and S.S.E.H. Elnashaie, *Chem. Eng. Sci.*, 45 (1990) 553.
- [27] A. Arbel, Z. Huang, I.H. Rinard and R. Shinnar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 1228.
- [28] A. Arbel, I.H. Rinard and R. Shinnar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 3014.
- [29] R. Maya-Yescas, D. Bogle and E. López-Izanza, *J. Proc. Control* (1997) in press.
- [30] D. Ljungquist, S. Strand and J.G. Balchen, *Proc. DYCORD-4-92*, Maryland, FL, 1992.

Lehrstuhl für Prozeßtechnik
Prof. Dr.-Ing. W. Marquardt
England, *Journal of Process Control*



Lehrstuhl für Prozeßtechnik, Ponsstr. 10, 52004 Aachen



Dr. David Bogle
University College London
Dept. of Chemical and Biochemical Eng.
Tottenham Place
London WC1E 7JE
U.K.

phone: +49 / 241 / 80 67 10
fax: +49 / 241 / 80 86 325
marquardt@rlr.rwth-aachen.de

your references your message our reference date
WM-01 WM-01 June 20, 1997

Title of Paper: Approach to the Analysis of the Dynamics of Industrial FCC
Units
Ref.No: WM-01-96/1

Dear *David* Dr-Bogle,

I am pleased to inform you, that the above paper has been accepted for publication in *Journal of Process Control*. Please do a careful check of spelling and english grammar errors before the submission of the final manuscript. We will send the disk with your manuscript, hardcopies and copyright transfer form to the publisher.

Proofs of your paper will be sent out to you in due course and your paper will appear in the next available issue. Any further enquiries regarding your paper should now be directed to

Elsevier Science Ltd.
Jane Campbell
Journal of Process Control
Linacre House, Jordan Hill
Oxford OX2 8DB, U.K.
Tel: +44-856-314443, Fax: +44-865-314412

Thank you for publishing your paper in *Journal of Process Control*.

Yours sincerely,

W. Marquardt
Wolfgang Marquardt

Approach to the Analysis of the Dynamics of Industrial FCC Units

Rafael Maya-Yescas^{1,2}, David Bogie^{1,2}, Felipe López-Isunza¹

¹ *Depto. de Ingeniería de Procesos, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa
Av. Michoacán y Purísima, s/n. México 09850 D.F. MÉXICO.*

² *Dept. of Chemical and Biochemical Engineering, University College London
Fax: + 44 171 363 2348. E-mail: d.bogie@ucl.ac.uk
Torrington Place, London, WC1E 7JE. Great Britain.*

Although it is well known that FCC units are operated at a controllable steady state, it is commonly assumed that this state is *pseudostable*. An ignited steady state, theoretically stable, outside the operable domain has also been reported for the same set of operating parameters. The aim of this work is to introduce a theoretical way to analyse the controllability of an industrial FCC unit, at any set of conditions, using a non linear model directly. An approach for analysing the stability of the system zero dynamics is used to investigate the dynamic behaviour of two common operating policies when the unit is operating either in the standard or in the ignited steady state. It is used to predict some particular characteristics of this process, such as the presence of inverse response after a change in catalyst circulation rate, a common control action. The results derived from the analysis developed are discussed in terms of physical responses and verified by performing open loop dynamic simulations of an industrial FCC unit. The operation of the unit is simulated for both the standard and the ignited steady states.

(Keywords: FCC, mathematical models, non-linear dynamics, open loop simulation, stability, steady state multiplicity, zero dynamics)

1. Introduction

The production of gasoline by fluid-bed catalytic cracking (FCC) is one of the most common catalytic processes in the world. The interest in studying its dynamic behaviour is motivated by two main aspects: for researchers the complex and highly interacting nature of the reactor-regenerator system, and for industry because of the strong economic incentives. The characterisation of the dynamics of FCC units is difficult. For example, although several authors (Iscol, 1970; Elnashaie and El-Hennawi, 1979; Edwards and Kim, 1988) have proposed that a FCC unit can exhibit more than one theoretical steady state, there is no fully accepted criterion to confirm this characteristic (Denn, 1986, Ch. 5; Edwards and Kim, 1988). However, there are some available models which consider, in an explicit way, the possibility of multiple steady states arising within the constrained operating zone (e.g. McFarlane *et al.*, 1993).

Commercial FCC units are controllable, despite the so called "*pseudostability*" of the operating steady state (Lee and Kugelmann, 1973; Edwards and Kim, 1988). The analysis of the dynamics around this steady state has been explored mainly in the linear sense (e.g. Wolff *et al.*, 1992) because of the complexity of the unit behaviour, although this approach is limited to a small region around the steady state. Recently, in order to avoid this limitation, there has been an effort to explore the dynamics of non linear models (Arbel *et al.*, 1995a and b). In this paper a novel technique to analyse the dynamic behaviour of a non linear model for FCC units is given taking into account some dynamic features such as the stability of the zero dynamics, which yields a preliminary study of the controllability of a non linear system.

¹ Author to whom correspondence should be addressed.

One of the earliest *non-linear* fundamental models, and also an optimal control scheme, was due to Kurihara (García *et al.*, 1970). This model proposes that some FCC units can be controlled by controlling the regenerator only. This assumption is currently represented by considering the reactor (either a riser or a fluidised bed) operating under *pseudosteady* state conditions. A problem associated with this scheme is that it is not considered as acceptable to the operator. However, it has been pointed out that the same control structure can be reformulated in terms of riser variables (Denn, 1986). Hence the assumption of a *pseudosteady* riser will be used in this work.

An interesting feature of FCC units is that they are *adiabatic* systems. Due to the moderate endothermic cracking reactions, some heat supply is needed in the riser. This energy is produced by the coke combustion in the regenerator. The vehicle for the transfer of energy is the solid catalyst. This coupling in energy management makes the FCC unit a very complex system. A second important point is that the unit could be exposed to disturbances in feed composition and temperature. These problems have to be resolved by managing the energy balance by changing either the catalyst circulation rate or the air supplied to the regenerator. Theoretically, both actions are able to change the operating steady state (Elshishini and Elnashaie, 1990). Moreover, the constraints making up the operable region boundaries also add to the problem of the control of the FCC unit.

Another interesting point is that there is the possibility of catalyst deactivation in both reversible and irreversible ways. In this paper irreversible deactivation was neglected. The expression for a reversible deactivation is given as a function of the gasoil mass fraction (U_{Mg}), a critical mass fraction which can cause full catalyst deactivation ($U_{Mg,c}$) and an adjustable factor (α) related to the "coking ability" of the catalyst (Eq. 1). This particularity of the model is able to predict some dynamic features, such as the possibility of unit quenching if the catalyst becomes fully deactivated.

$$\Phi|_z = \left[\frac{\alpha(U_{Mg,c} - 1)}{\alpha_{cr} - U_{Mg}|_z} \right] \quad (1)$$

The precise kinetic scheme of the cracking reactions is unknown. However, there have been several propositions to represent it. One of the earliest schemes, which is currently used, considers the FCC reactions by lumping them into three different groups: gasoil, gasoline and coke (Weekman and Nace, 1970). Although this model has been very useful, it is accepted that this formulation is not accurate (*e.g.* Arbel *et al.*, 1995a). In this work, a five lump model which considers heavy gasoil, light gasoil, gasoline, volatile gases and coke is used (Fig. 1). A comparison of the predicted mass flows at the unit outlet when using this kinetic scheme and industrial data obtained from a unit which processes 40,000 BBL/day (López-Izunza, 1992) is shown for three standard operating cases (Fig. 2).

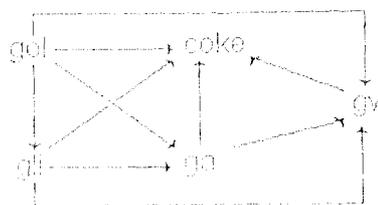


Fig. 1. Kinetic scheme

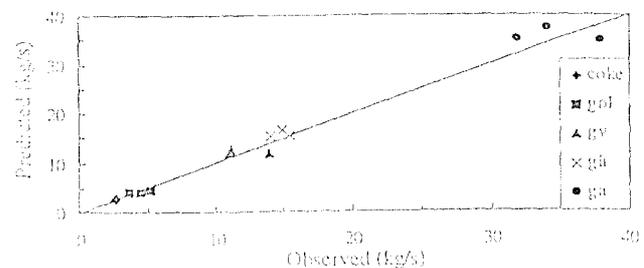


Fig. 2. Comparison of mass flows at the FCC unit outlet.

This paper is divided into the following sections: The development of the model used is shown in section 2. Two steady state solutions are obtained for the model in section 3. The development of a novel technique to analyse the zero dynamics of the non linear model directly is given in section 4. In this section the analysis of two important operating policies is performed. Section 5 is devoted to the open loop dynamic simulations of the FCC unit; two different kinds of perturbations are considered and the system responses are explained in terms of the physical characteristics of the system. In section 6 a discussion of results and the comparison to previous related works is presented. Finally, section 7 is devoted to the conclusions resulting from this work.

2. A Model for the FCC Unit

In order to analyse some aspects of the controllability of the FCC unit, a simple non linear model is proposed. The riser is effectively a steady state, transported and heterogeneous bed reactor. Some of the riser model equations are reported here; a more complete development can be found in Maya-Yescas and López-Isunza (1993) and Maya-Yescas *et al.* (1995). Differential mass balances for four of the proposed lumps and energy balances for each phase were developed (Eqs. 2 and 3) as well as an algebraic balance for coke, which is the closure condition of the system (no creation of mass). For the molar relationships, molecular weights of each lump, except coke, and stoichiometric coefficients are proposed as well as a change in the void fraction and density of the reacting mixture, which are also simulated. This implies that the velocity varies along the riser. It is considered that both phases are moving in plug flow. Second order kinetics are considered for all the gasoil reactions and first order kinetics for the others (Decrooq, 1984). Because all the reactions that take place in the riser are catalytic, kinetic terms are not included in the balances for the gaseous entities. All these reactions are endothermic.

Typical balance for the gaseous phase in the riser:

$$\frac{u_g}{L} \frac{\partial Y_g}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon_1)}{\varepsilon_1} \psi_v (Y_g - Y_s) = 0 \quad (2)$$

$$\text{I.C.} \quad Y_g(t=0) = Y_g^0 \quad (2.1)$$

$$Y_g(z=0) = Y_g^1 \quad (2.2)$$

Typical balance for the vicinity and surface of the catalyst in the riser:

$$\frac{u_s}{L} \frac{\partial Y_s}{\partial z} - \psi_v (Y_g - Y_s) = \Phi \beta R_i \quad (3)$$

$$\text{I.C.} \quad Y_s(t=0) = Y_s^0 \quad (3.1)$$

$$Y_s(z=0) = Y_s^1 \quad (3.2)$$

Due to the nature of the riser reactor with both phases moving in plug flow and only endothermic reactions taking place, it is not possible to present phenomena such as bifurcation or steady state multiplicity (Arbel *et al.*, 1995a, b), so this type of dynamic behaviour will occur only in the regenerator model. Instantaneous evaporation of the supplied gasoil at the riser inlet is considered and the catalyst steaming process is neglected. Both reactors are connected by stand pipes which are modelled as time delays.

The regenerator is considered as a dynamic CSTR, which consists of bubble and emulsion phases, the former at quasi-steady state and the latter exhibiting dynamic

behaviour. The model was developed by the classical application of mass and energy balances. The kinetic scheme proposed by Krishna and Parkin (1985) is used. In order to be more fundamental, first order kinetics with respect to the oxygen concentration and constant concentration of coke (see for example Levenspiel, 1972, Ch. 12) is assumed for the heterogeneous non-catalytic burning of coke. The dynamic mathematical model of the regenerator forms a coupled set of algebraic and differential equations. The algebraic conditions are related to the evaluation of physical properties and stoichiometric coefficients as well as mass and energy balances for the bubble phase, which are of the same form as the emulsion phase but with the dynamic term equated to zero. The emulsion phase model, a set of first order differential equations, consists of mass balances for oxygen (Eq. 4), carbon monoxide (Eq. 5), coke mass fraction (Eq. 6), catalyst hold up (Eq. 7) and the energy balance (Eq. 8). The contribution of the sensible enthalpy of the gas in the emulsion phase was neglected because the solid fraction terms are larger, at least, by two orders of magnitude. In order to have a representation of the time constants, the model is presented in dimensionless variables (see nomenclature list for the definition of these variables). All the balances are subjected to initial conditions given by considering that at time zero the system is operating at the desired steady state.

$$\frac{d\chi_{O_{2e}}}{d\tau} = f_e(\phi_{M1}\chi_{O_{2b}} - \phi_{M2}\chi_{O_{2e}}) + \psi_{M1}(\chi_{O_{2b}} - \chi_{O_{2e}}) - \nu_{O_2}Da_x e^{-\chi_{O_{2e}}} \chi_{O_{2e}} \quad (4)$$

$$\frac{d\chi_{CO_e}}{d\tau} = -f_e\phi_{V1}\chi_{CO_e} + \psi_{M1}(\chi_{CO_b} - \chi_{CO_e}) + \nu_{CO}Da_x e^{-\chi_{CO_e}} \chi_{CO_e} \quad (5)$$

$$\frac{d\omega_{Ck}}{d\tau} = \phi_{M1}\omega_{Ckb} - \phi_{M2}\omega_{Cke} - \Xi_e Da_x e^{-\chi_{CO_e}} \chi_{CO_e} \quad (6)$$

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = (\phi_{M1} - \phi_{M2})\varepsilon \quad (7)$$

$$\frac{d\Theta_e}{d\tau} = \phi_{M1}\Theta_{e1} - \phi_{M2}\Theta_{e2} + \psi_{M1}(\Theta_b - \Theta_e) - \beta_x Da_x e^{-\chi_{CO_e}} \chi_{CO_e} \quad (8)$$

Now, by defining the following vectors:

$x^T = (\chi_{O_{2e}}, \chi_{CO_e}, \omega_{Ck}, \varepsilon, \Theta_e) =$ regenerator model variables, and

$u^T = (\phi_{M1}, \phi_{M2}, \phi_{V1}) =$ manipulable input variables,

the dynamic part of the model can be transformed into a control affine system (Eq. 9), where G is a rectangular matrix (Eq. 10) which represents the variables directly influenced by the manipulated inputs u and f is the vector which consists of the transport and reaction terms of the model equations. Control affine systems are a special case of control systems whose main characteristic is that the vector of manipulable variables appears linearly in the dynamic model (Slotine and Li, 1991). The determination of the dimension of the matrix G is not discussed here, but it is related to the physical system constraints (see for example Newell and Lee, 1989). This model is used in the analysis of the system dynamics.

$$\dot{x} = f(x(\tau)) + G(x(\tau))u \quad (9)$$

$$G = \begin{pmatrix} 0 & 0 & f_e \chi_{O_{2in}} - f_e \chi_{O_{2e}} \\ 0 & 0 & -f_e \chi_{CO_e} \\ (w_{cok})_e - (w_{cok})_i & 0 & 0 \\ r & -r & 0 \\ (w_{O_2})_e - (w_{O_2})_i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

3. Steady state solutions

When the model is solved using data from an industrial FCC unit which processes 40,000 BBL/day (López-Izunza, 1992), it is possible to find three solutions for the energy balance at steady state. Two of them are stable (e.g. Arbel *et al.*, 1995b). These steady states are influenced by the riser operation because of the heat removal by the endothermic reactions and the gasoil evaporation (Edwards and Kim, 1988; Arbel *et al.*, 1995b). One of the stable states is not of interest because it represents the quenching of the system. The other two steady state regions were calculated by the simulation of the whole unit (Fig. 3).

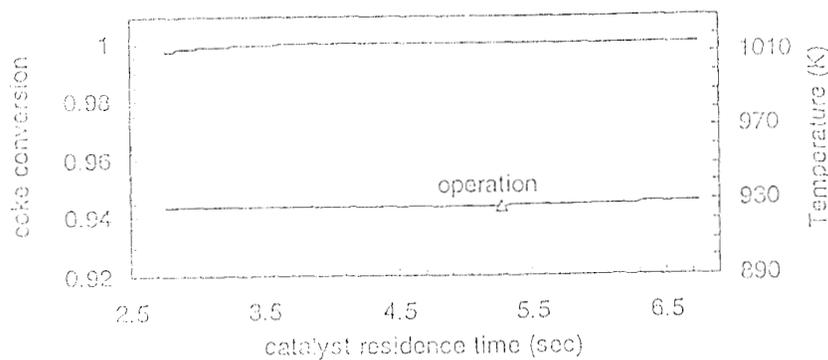


Fig. 3. Steady state multiplicity at regenerator and operating point.

The standard operating point was found to be the so called *pseudostable* steady state. The existence of the ignited steady state, which exhibits temperatures elevated above the standard operating conditions, has been reported previously (Iscol, 1970; Elshishini and Elnashate, 1990; Arbel *et al.*, 1995b). It is considered to be stable (Lee and Kugelman, 1973; Edwards and Kim, 1988; Arbel *et al.*, 1995b). The temperature when operating at this ignited steady state depends on the catalyst history, as predicted previously by Elshishini and Elnashate (1990) and interpreted as a bifurcation of the steady state solution.

In the next section a method to evaluate the system zero dynamics in both steady states, standard and ignited, is presented. Two different operating policies, commonly applied in industrial FCC units are analysed. Both of them consider the control of catalyst temperature and coke fraction because they affect the riser directly and hence they are usually controlled variables. In order to avoid the afterburning reaction, the other controlled variable is either carbon monoxide or oxygen concentration.

4. Analysis of the Zero Dynamics

In order to identify the so called *pseudostability* of the operating steady state, the zero dynamics of the system must first be characterised. The analysis is performed by using direct, where possible, and indirect Lyapunov methods in order to predict the possibility of

zero response behaviour. The control affine model of the system is used.

In a linear system, the zero dynamics contains the same information as the zeros of the transfer function. Strictly speaking, the zero dynamics of a system are the dynamics of its inverse (Khalil and Kantor, 1988). In this way, if the model contains Right-Half-Plane zeros, the zero dynamics contains RHP poles. These poles affect the system responses in various different ways, such as a blowup of the response to some exponential inputs or a steady inverse response to some special inputs (Holt and Morari, 1985).

For non linear systems it is not possible to define a transfer function, but it is possible to find the zero dynamics. If the system is control affine, the stability features of the zero dynamics can be characterised in an easy way, as was proposed previously by Trickett *et al.* (1994) for SISO systems. The idea is to follow the dynamics of an uncontrolled variable when the system is governed by the control of another variable. Because the controlled variable is assumed to remain constant, an ideal vector of control actions can be evaluated, and substituted in the model for the uncontrolled variable. If the evolution of the dynamic behaviour of the uncontrolled variable is not stable, it is possible to conclude that the zero dynamics are also unstable, which is equivalent for a linear system to the presence of a RHP-pole. It is important to note that the evaluation of the control vector is independent of the control algorithm used.

By following this reasoning, in this work an extension to MIMO systems of the procedure by Trickett *et al.* (1994) is presented. It is important to notice that the direct use of a non linear model enables the analysis to be applicable to the whole operating region in contrast to a linearised model which is limited to a vicinity around the point used to linearise the model. In order to explore if the dynamic features predicted are a peculiarity of the selected set of control variables, two different operating policies are analysed.

4.1. Analysis of the first operating policy

In the first case study, a controller should be able to maintain three controlled variables at their set-point values: oxygen concentration, coke mass fraction and emulsion temperature. CO concentration and catalyst hold up will present dynamic behaviour as a consequence of the controlled states, which will take place within a region around the operating steady state. The objective of this analysis is to anticipate when this surface is defined by stable zero dynamics. In order to evaluate the necessary controlling vector to perform this operation, the equation set is divided into two groups (Eq. 11), the first one representing the controlled variables $x^*_s = (\chi_{O_{2e}}, \alpha_{coke}, \Theta_e)$ and the second one representing the uncontrolled variables $x^*_d = (\chi_{CO_e}, \tau)$. The vector f and the matrix G are divided according to x^*_s and x^*_d .

$$\begin{aligned} \dot{x}^*_s &= f^*_s(x(\tau)) + G^*_s(x(\tau))u_s \\ \dot{x}^*_d &= f^*_d(x(\tau)) + G^*_d(x(\tau))u_s \end{aligned} \quad (11)$$

By allowing the control action to maintain the time derivatives of the controlled variables at zero it is possible to obtain the steady state of the system (Eq. 12).

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \chi_{O_{2e}} \\ \alpha_{coke} \\ \Theta_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \psi_{11}(\chi_{O_{2e}} - \chi_{O_{2s}}) - v_{O_2} Da_s e^{-E_{O_2}/RT} \chi_{O_{2e}} \\ -\beta_1 Da_s e^{-E_{CO}/RT} \chi_{O_{2e}} \\ \psi_1(\Theta_e - \Theta_s) + \beta_1 Da_s e^{-E_{CO}/RT} \chi_{O_{2e}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & f_e \chi_{O_{2e}} - f_e \chi_{O_{2es}} \\ \alpha_{coke} & -\Theta_{coke} & 0 \\ \Theta_e & -\Theta_e & 0 \end{pmatrix} u_s \quad (12)$$

Since the matrix G^*_s is not singular, it is possible to calculate its inverse (Eq. 13), and

rearranging the steady state expressions it is possible to obtain an expression for the vector of manipulable variables u_s (eq. 14).

$$G_s^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\Theta e_s}{\Theta e_s \omega_{coq} - \Theta e_i \omega_{coqs}} & \frac{\omega_{coqs}}{\Theta e_s \omega_{coq} - \Theta e_i \omega_{coqs}} \\ 0 & \frac{\Theta e}{\Theta e_s \omega_{coq} - \Theta e_i \omega_{coqs}} & \frac{\omega_{coq}}{\Theta e_s \omega_{coq} - \Theta e_i \omega_{coqs}} \\ 1 & 0 & 0 \\ \frac{1}{f_e (\chi_{O_{2ei}} - \chi_{O_{2es}})} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (13)$$

$$u_s = \begin{pmatrix} \frac{1}{\Theta e_s \omega_{coq} - \Theta e_i \omega_{coqs}} \left[(\omega_{coq} \Psi_h (\Theta b - \Theta e_s) + (\Theta e_s \Xi_e + \omega_{coqs} \beta_x) Da_x e^{-\gamma l / \Theta e_s} \chi_{O_{2es}} \right]} \\ \frac{1}{\Theta e_s \omega_{coq} - \Theta e_i \omega_{coqs}} \left[(\omega_{coq} \Psi_h (\Theta b - \Theta e_s) + (\Theta e_s \Xi_e + \omega_{coqs} \beta_x) Da_x e^{-\gamma l / \Theta e_s} \chi_{O_{2es}} \right]} \\ \frac{1}{f_e} \left[\Psi_m \left(\frac{\chi_{O_{2b}} - \chi_{O_{2es}}}{\chi_{O_{2ei}} - \chi_{O_{2es}}} \right) - v_{O_2} Da_x e^{-\gamma l / \Theta e_s} \frac{\chi_{O_{2es}}}{\chi_{O_{2ei}} - \chi_{O_{2es}}} \right]} \end{pmatrix} \quad (14)$$

Now, by substituting u_s in the mass balance for CO and catalyst hold up, it is possible to predict the internal dynamics when operating under this control policy (Eq. 15).

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \chi_{CO_e} \\ \epsilon \end{pmatrix} = D = \begin{pmatrix} \left\{ \Psi_m \left[\chi_{CO_b} - \left(1 + \frac{\chi_{O_{2b}} - \chi_{O_{2es}}}{\chi_{O_{2ei}} - \chi_{O_{2es}}} \right) \chi_{CO_e} \right] + \right. \\ \left. Da_x e^{-\gamma l / \Theta e_s} \left[\frac{\chi_{CO_e}}{\chi_{O_{2ei}} - \chi_{O_{2es}}} \right] v_{CO} + v_{CO} \right\} \chi_{O_{2es}} \\ \frac{1}{\epsilon} \left[(\omega_{coq} - \omega_{coqs}) \Psi_h (\Theta b - \Theta e_s) + \right. \\ \left. \frac{1}{\Theta e_s \omega_{coq} - \Theta e_i \omega_{coqs}} \left[(\Theta e_s - \Theta e_i) \Xi_e + (\omega_{coqs} - \omega_{coq}) \beta_x \right] Da_x e^{-\gamma l / \Theta e_s} \chi_{O_{2es}} \right]} \end{pmatrix} \quad (15)$$

In this particular case, the system obtained is a linear one, so it is possible to transform it into canonical form, where $y^T = (\chi_{CO_e} \ \epsilon)$ and $c^T = (\Psi_m \chi_{CO_b} + v_{CO} Da_x e^{-\gamma l / \Theta e_s} \chi_{O_{2es}} \ 0)$. The characteristic matrix A (Eqs. 16) is diagonal, so its eigenvalues are the diagonal elements.

$$A_{11} = -\Psi_m \left(1 + \frac{\chi_{O_{2b}} - \chi_{O_{2es}}}{\chi_{O_{2ei}} - \chi_{O_{2es}}} \right) + v_{CO} Da_x e^{-\gamma l / \Theta e_s} \left(\frac{\chi_{O_{2es}}}{\chi_{O_{2ei}} - \chi_{O_{2es}}} \right) \quad (16a)$$

$$A_{12} = 0 = A_{21} \quad (16b)$$

$$A_{22} = D_2 / \epsilon \quad (16c)$$

The evaluation of the eigenvalues of A for both steady states are shown in Table 1.

Table 1. Eigenvalues of the internal dynamics

	standard steady state	ignited steady state
first eigenvalue	- 44.4327	- 35.3330
second eigenvalue	+ 1.2417	- 1.6770

As can be seen, it is expected that for the standard operating state the linear zero dynamics contain an RHP-pole, and hence are not stable. Therefore, if this system is disturbed by using a step function, it may present inverse response (Holt and Morari, 1985). In the case of the ignited state, the zero dynamics of the system do not contain RHP-poles, therefore they are stable and inverse response is not expected after a step disturbance.

4.2. Analysis of the second operating policy

By following a similar procedure the second operating policy, when the carbon monoxide concentration is controlled and oxygen concentration is "free", was analysed. In this case, the equation set is divided into a group representing the controlled variables $x^*_c = (\chi CO_b, \theta_{c,s}, \theta_c)$; and another one representing the uncontrolled variables $x^*_d = (\chi O_{2e}, \varepsilon)$. Now, the matrix G^* , consists of the second, third and fifth rows of the original matrix G (Eq. 10), and it is non singular, so its inverse can be obtained (Eq. 17).

$$G^*{}^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\theta_{c,s}}{\theta_{c,s}\omega_{cckl} - \theta_{c,i}\omega_{cckk}} & \frac{\omega_{cckk}}{\theta_{c,s}\omega_{cckk} - \theta_{c,i}\omega_{cckk}} \\ 0 & \frac{\theta_{c,i}}{\theta_{c,s}\omega_{cckk} - \theta_{c,i}\omega_{cckk}} & \frac{\omega_{cckl}}{\theta_{c,s}\omega_{cckk} - \theta_{c,i}\omega_{cckk}} \\ \frac{1}{f_a \chi CO_{cs}} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (17)$$

Now, from equation 11 it is possible to calculate the perfect controlling vector (Eq. 18).

$$u_s = \begin{pmatrix} \frac{1}{\theta_{c,s}\omega_{cckl} - \theta_{c,i}\omega_{cckk}} [\omega_{cckk} V_R (\theta b - \theta_{c,s}) + (\theta_{c,s} \Xi_a + \omega_{cckk} \beta_x) Da_x e^{-\gamma \theta_{c,s}} \chi O_{2e}] \\ \frac{1}{\theta_{c,s}\omega_{cckk} - \theta_{c,i}\omega_{cckk}} [\omega_{cckl} V_R (\theta b - \theta_{c,s}) + (\theta_{c,s} \Xi_a + \omega_{cckl} \beta_x) Da_x e^{-\gamma \theta_{c,s}} \chi O_{2e}] \\ \frac{1}{f_a} \left[\Psi_R \left(\frac{\chi CO_b}{\chi CO_{cs}} - 1 \right) + V_{cs} Da_x e^{-\gamma \theta_{c,s}} \frac{\chi O_{2e}}{\chi CO_{cs}} \right] \end{pmatrix} \quad (18)$$

By substituting u_s in the expression for the mass balances for oxygen and the catalyst hold up, it is possible to obtain the equations which represent the internal dynamics of the system (Eq. 19).

$$\frac{d(\zeta_{O_2}, \zeta_E)}{dt} = \begin{bmatrix} W_{O_2} \left[\chi_{O_{2a}} - \left(2 - \frac{\chi_{CO_{2a}}}{\chi_{CO_{es}}} \right) \zeta_{O_2} + \left(1 - \frac{\chi_{CO_{2a}}}{\chi_{CO_e}} \right) \chi_{O_{2es}} \right] \\ D a_x e^{-\gamma t / \tau_{O_2}} \left[(v_{O_2} + v_{CO} \chi_{O_{2a}}) \chi_{O_{2a}} - v_{CO} \chi_{O_{2e}}^2 \right] \\ \frac{\zeta_E + E_{es}}{O_{O_2} \omega_{O_2} - \Theta O_2 \omega_{CO_2}} \left[(\omega_{CO_2} - \omega_{CO_2}) W_{O_2} (\Theta b - \Theta e_s) + \right. \\ \left. (O_{O_2} \omega_{O_2} - \Theta O_2 \omega_{CO_2}) \left[(\Theta e_s - \Theta e_s) \Xi_x + (\omega_{CO_2} - \omega_{CO_2}) \beta_x \right] D a_x e^{-\gamma t / \tau_{O_2}} \chi_{O_{2e}} \right] \end{bmatrix} \quad (19)$$

In this case, both equations obtained are non linear. In the first one, the oxygen concentration is squared and in the second one there is a cross-product between the two analysed states. In order to test the local stability of the internal dynamics (only the operating region is of interest, i.e. $0 \leq \chi_{O_{2a}} \leq 1$ and $0.4 \leq e \leq 0.7$), it is possible to apply Lyapunov's direct method around each steady state. In order to find a suitable Lyapunov function, Krasovskii's method (Slotine and Li, 1991) is used here. Because these methods analyse stability around the origin, the model of the zero dynamics is written in terms of deviation variables (Eqs. 20a and b) around the steady state (Eq. 21).

$$\zeta_{O_2} = \chi_{O_{2e}} - \chi_{O_{2es}} \quad (20a)$$

$$\zeta_E = e - E_s \quad (20b)$$

$$\begin{pmatrix} \zeta_{O_2} \\ \zeta_E \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left\{ W_{O_2} \left[\chi_{O_{2a}} - \left(2 - \frac{\chi_{CO_{2a}}}{\chi_{CO_{es}}} \right) \zeta_{O_2} + \chi_{O_{2es}} \right] + \left(1 - \frac{\chi_{CO_{2a}}}{\chi_{CO_e}} \right) \chi_{O_{2es}} \right\} - \\ D a_x e^{-\gamma t / \tau_{O_2}} \left[(v_{O_2} + v_{CO} \chi_{O_{2a}}) (\zeta_{O_2} + \chi_{O_{2es}}) - v_{CO} (\zeta_{O_2} + \chi_{O_{2es}})^2 \right] \\ \frac{\zeta_E + E_{es}}{O_{O_2} \omega_{O_2} - \Theta O_2 \omega_{CO_2}} \left[(\omega_{CO_2} - \omega_{CO_2}) W_{O_2} (\Theta b - \Theta e_s) + \right. \\ \left. (O_{O_2} \omega_{O_2} - \Theta O_2 \omega_{CO_2}) \left[(\Theta e_s - \Theta e_s) \Xi_x + (\omega_{CO_2} - \omega_{CO_2}) \beta_x \right] D a_x e^{-\gamma t / \tau_{O_2}} (\zeta_{O_2} + \chi_{O_{2es}}) \right] \end{pmatrix} \quad (21)$$

Following from Krasovskii's theorem, to ensure stability it is sufficient to show that the matrix defined by $-F = J + J^T$, where J is the Jacobian for the system, is positive definite at the origin, and, if this is the case, $V = (\zeta_{O_2}, \zeta_E)^T (\zeta_{O_2}, \zeta_E)$ is a suitable Lyapunov function. For this particular system, F and its determinant were computed (Eqs. 22 and 23).

$$F = \begin{pmatrix} -2 \frac{\partial f_1}{\partial \zeta_{O_2}} & \frac{\partial f_1}{\partial \zeta_E} \\ \frac{\partial f_1}{\partial \zeta_E} & -2 \frac{\partial f_2}{\partial \zeta_E} \end{pmatrix} \quad (22)$$

$$\Delta_F = 4 \left(\frac{\partial f_1}{\partial \zeta_{O_2}} \right) \left(\frac{\partial f_2}{\partial \zeta_E} \right) - \left(\frac{\partial f_1}{\partial \zeta_E} \right)^2 \quad (23)$$

Now, following Sylvester's theorem, to ensure that F is positive definite it is sufficient to show that its first minor (F_{11}) and its determinant are positive around the origin. In order to evaluate these terms the model derivatives were calculated (Eqs. 24-26).

$$\frac{\partial f_1}{\partial \zeta_{O_2}} = \frac{V_{in} \left(2 \frac{Z_{O_2}}{Z_{O_2}} \right)}{V_{in} \left(2 \frac{Z_{O_2}}{Z_{O_2}} \right)} \left[Da_x e^{-\tau} (V_{in} + V_{in} Z_{O_2}) + 2V_{in} (\zeta_{O_2} + Z_{O_2}) \right] \quad (34)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial \zeta_{O_2}} = \frac{(r + r_{in})}{(r + r_{in}) - (r + r_{in})} \left[(r + r_{in}) \zeta_{O_2} + (r + r_{in}) \right] \left[Da_x e^{-\tau} \right] \beta_x \quad (25)$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial \zeta_{O_2}} = \frac{1}{(r + r_{in}) - (r + r_{in})} \left\{ (\omega_{in} - \omega_{out}) V_{in} (\zeta_{O_2} + Z_{O_2}) + \left[(\zeta_{O_2} + Z_{O_2}) \right] \beta_x \right\} Da_x e^{-\tau} \quad (26)$$

From the results of the dynamic simulations (shown below), at the ignited state the following results (Eqs. 27-30) were obtained when evaluating equations 23 to 26.

$$\frac{\partial f_1}{\partial \zeta_{O_2}} = -4.224 \cdot 10^5 - 3.345 \cdot 10^5 \zeta_{O_2} \quad (27)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial \zeta_{O_2}} = 1.816 - 4.432 \cdot 10^3 \zeta_{O_2} \quad (28)$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial \zeta_{O_2}} = -1.757 \cdot 10^{-3} - 2.407 \cdot 10^{-4} \zeta_{O_2} \quad (29)$$

$$\Delta_F = 3.021 \cdot 10^{10} \zeta_{O_2}^2 + 4.268 \cdot 10^{10} \zeta_{O_2} - 1.964 \cdot 10^7 \zeta_{O_2}^2 + 8.048 \zeta_{O_2} \cdot 10^3 + 2.968 \cdot 10^4 \quad (30)$$

It is clear that at the origin of the coordinates both F_{11} and Δ_F are positive and therefore the zero dynamics are stable at the ignited steady state.

Now, by evaluating the derivatives and the matrix determinant (Eqs. 23-26) at the standard steady state the following results are obtained (Eqs. 31-34):

$$\frac{\partial f_1}{\partial \zeta_{O_2}} = -3.869 \cdot 10^5 - 3.036 \cdot 10^5 \zeta_{O_2} \quad (31)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial \zeta_{O_2}} = -274.395 - 669.583 \zeta_{O_2} \quad (32)$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial \zeta_{O_2}} = 1.282 - 685.970 \zeta_{O_2} \quad (33)$$

$$\Delta_F = 6.332 \cdot 10^9 \zeta_{O_2}^2 + 1.060 \cdot 10^9 \zeta_{O_2} - 4.483 \cdot 10^5 \zeta_{O_2}^2 - 3.675 \cdot 10^5 \zeta_{O_2} - 2.059 \cdot 10^6 \quad (34)$$

It is clear that at the origin of the coordinates the minor $F_{11} > 0$ while $\Delta_F < 0$. Therefore, it is not possible to use the function obtained to check the stability of that point. This conclusion has been obtained for some SISO systems which present second order zero dynamics (Trickett *et al.*, 1994) and the same case is manifested here for a MIMO system.

Since Lyapunov's direct method does not provide results, in order to apply Lyapunov's indirect method the equations of the zero dynamics were linearised around the steady state. In order to obtain an accurate result, in the case of a squared expression, as in the oxygen mass balance, it has been proposed that the model be factorised and linearised by using a Taylor series around one of its roots, which represents the operating steady state (Trickett *et al.*, 1994). For the first equation of the zero dynamics the proposed procedure leads to the following expression:

$$\frac{dZ_{O_{2a}}}{dt} = \left(Z_{O_{2a}} \dots \frac{\delta - \sqrt{\delta^2 - 4\alpha\varphi}}{2\alpha} \right) \left(Z_{O_{2a}} \dots \frac{\delta + \sqrt{\delta^2 - 4\alpha\varphi}}{2\alpha} \right) \quad (35)$$

where:

$$\alpha = v_{CO_2} Da_x e^{-\gamma x / \Theta e_s},$$

$$\delta = -V_m \left(2 - \frac{\chi_{CO_2}}{\chi_{CO_{2es}}} \right) - (v_{O_2} + v_{CO} \chi_{O_{2ci}}) Da_x e^{-\gamma x / \Theta e_s},$$

$$\varphi = V_m \left[\chi_{O_{2a}} + \left(1 - \frac{\chi_{CO_2}}{\chi_{CO_{2es}}} \right) \chi_{O_{2ci}} \right]$$

The catalyst hold up equation is linearised by using a Taylor's series around the same steady state (Eq. 36).

$$\frac{dc}{dt} = (a + b\chi_{O_{2es}})c + b\epsilon_s \chi_{O_{2a}} - b\epsilon_s \chi_{O_{2es}} \quad (36)$$

where:

$$a = \frac{(\omega_{CO_{2s}} - \omega_{CO_{2l}}) \Psi_h (\Theta b - \Theta e_s)}{\Theta e_s \omega_{CO_{2l}} - \Theta e_l \omega_{CO_{2s}}},$$

$$b = \frac{(\Theta e_s - \Theta e_l) \Xi_e + (\omega_{CO_{2s}} - \omega_{CO_{2l}}) \beta_x}{\Theta e_s \omega_{CO_{2l}} - \Theta e_l \omega_{CO_{2s}}} Da_x e^{-\gamma x / \Theta e_s}.$$

Now, the system can be written in canonical form (Eq. 37), where A is a lower triangular matrix (Eq. 38). In this way, its eigenvalues are located on the diagonal.

$$\frac{dy}{dt} = Ay + c \quad (37)$$

where: $y^T = (\chi_{O_{2a}}, c),$

$$c^T = \left(V_m \left[\chi_{O_{2a}} + \left(1 - \frac{\chi_{CO_2}}{\chi_{CO_{2es}}} \right) \chi_{O_{2ci}} \right] - v_{CO} Da_x e^{-\gamma x / \Theta e_s} \chi_{O_{2es}}^2 - b\epsilon_s \chi_{O_{2es}} \right)$$

$$A = \begin{pmatrix} \frac{1}{V_{\text{int}}} \left(\frac{z_{\text{O}_2}^{\text{O}_2}}{z_{\text{O}_2}^{\text{O}_2}} \right) - (V_{\text{O}_2} + (z_{\text{O}_2}^{\text{O}_2} - 2z_{\text{O}_2}^{\text{O}_2})) \text{Da}_k e^{-\frac{E}{RT}} & 0 \\ 0 & (a + b z_{\text{O}_2}^{\text{O}_2}) \end{pmatrix} \quad (33)$$

The results obtained when evaluating the eigenvalues of the matrix A for both states are shown in Table 2.

Table 2. Eigenvalues of the internal dynamics

	standard steady state	ignited steady state
first eigenvalue	- 864.5953	- 352.3270
second eigenvalue	+ 1.9717	- 1.8781

The linearised internal dynamics of the simulated system have a RHP-pole at the standard operating steady state, therefore the zero dynamics are not stable at this state. For the ignited state there are no RHP-poles in the linearised internal dynamics, therefore the zero dynamics is stable at the ignited steady state.

The results obtained by using the approach proposed yield that the system zero dynamics are not stable at the standard operating state. In contrast to this, at the ignited steady state it was found that the zero dynamics are stable. In this way, it is expected that if the unit is disturbed by a step change when operating around the standard steady state it may exhibit inverse response. However, if the unit is operating at the ignited steady state, no inverse response behaviour is expected for the same situation. The next section is devoted to present and explain the results obtained for open loop dynamic simulations of the FCC unit.

5. Dynamic Simulations of the FCC Unit

In order to verify the results found in the analysis of the zero dynamics, responses for open loop mode dynamics were simulated after the unit had been exposed to different kinds of disturbances. In all the cases, the system was simulated until the steady state was reached (considered to be zero time) and then the selected disturbance was applied. Kinetics and deactivation functions were used as proposed in previous sections. The four dynamic cases simulated are listed below (Table 3) and all are common control actions. The aim is to explore the behaviour predicted by the model and to compare it with the proposed analysis. Explanations, in terms of physical characteristics, of the dynamic behaviour are given. Due to the instability of the zero dynamics at the standard steady state, inverse response is expected when the system is operating close to this state. In contrast, inverse responses are not expected at all when the unit is operating at the ignited steady state because of the stability of the zero dynamics.

Table 3. Operating case studies

1. A 3% step decrease of catalyst circulation rate and re-establishment of the original steady state conditions after 120 minutes (Maya-Yescas et al., 1995).
2. A 3% step increase of catalyst circulation rate and re-establishment of the original steady state conditions after 120 minutes.
3. A step increase of 5% in supplied air for 60 minutes and re-establishment of the original steady state conditions.
4. A step decrease of 5% in supplied air for 60 minutes and re-establishment of the original steady state conditions.

5.1. Changes in catalyst circulation rate

When a FCC unit is disturbed by changing its catalyst circulation rate, the net effect is to alter the energy balance in both reactors, the riser and the regenerator. This situation arises because the solid is the vehicle for the transfer of energy between the reactors. A reduction in the catalyst circulation rate increases the energy hold up in the regenerator. In this way, there is a larger amount of energy, supplied by the coke burning at the catalyst surface, available to enhance any chemical reaction. So, if the coke production is large enough, the regenerator warms up after the perturbation. Simultaneously, for the riser, a reduction in catalyst circulation means that a smaller amount of energy is supplied. However, the situation changes when the catalyst starts to become hotter due to the change in the temperature of the regenerator, compensating for the first effect. In this way, some minutes after the disturbance has been applied, there is a change in the global behaviour, a situation that could give rise to inverse response.

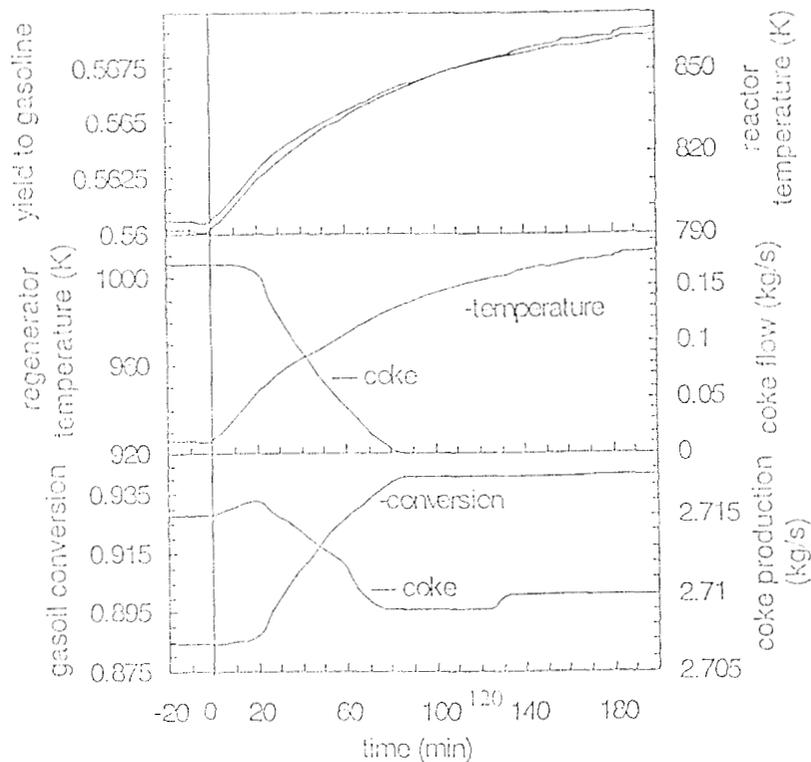


Fig. 4. System response to a decrease in catalyst circulation rate.

The response of coke production when a decrease in catalyst circulation rate is applied, shows inverse response when the disturbance is introduced (Fig. 4). This situation arises because of the enhancement of coke burning in the regenerator followed by an increase in coke production in the riser. Its effect on the coke flow response is not so evident because of the fast increase in the regenerator temperature. Due to this increase, the coke is completely eliminated and the riser temperature is also increased. The coke elimination is reflected also by a fall in the coke present at the riser outlet which is due to a decrease in coke recirculation rather than a drop in its production.

When the disturbance is removed after 120 minutes, as expected inverse response

behaviour is not observed because the regenerator has been shifted to the ignited steady state, which has stable zero dynamics. The existence of the ignited steady state and the possibility to reach it after a decrease and re-establishment in catalyst circulation rate has been reported previously by Ebrahimi and Ebrahimi (1990). Although Arbel *et al.* (1995a and b) analysed the same problem, their data seems to correspond to the standard temperature and conversion of the ignited steady state. However, they also found inverse response after a step change in catalyst circulation rate.

In the case of an increase in catalyst circulation rate, there is an increase in the amount of energy flowing between reactor and regenerator, but the energy hold up in the regenerator is decreased proportionally to the catalyst residence time. As a result there is a smaller specific amount of energy available to promote the regeneration reactions. At the same time, in the riser there is a larger flow of energy, a situation that improves gasoil evaporation and cracking conditions which results in a cooling of the catalyst. However, coke production is also enhanced accelerating the catalyst deactivation and stopping the reactions. Due to these opposing effects, the behaviour after an increase in catalyst flow between the reactors is not obvious: even if the coke production is higher, its burning rate could drop, decreasing the source of energy in the unit. This larger amount of deposited coke can either heat the unit for 'good' reaction conditions or take the unit to a quenching process. Also, catalyst deactivation by coke accumulation can stop the riser. The global effect of the described coke saturation can take the unit to the 'snow ball' quenching condition (Edwards and Kim, 1988), another reason to expect a non obvious response to this action.

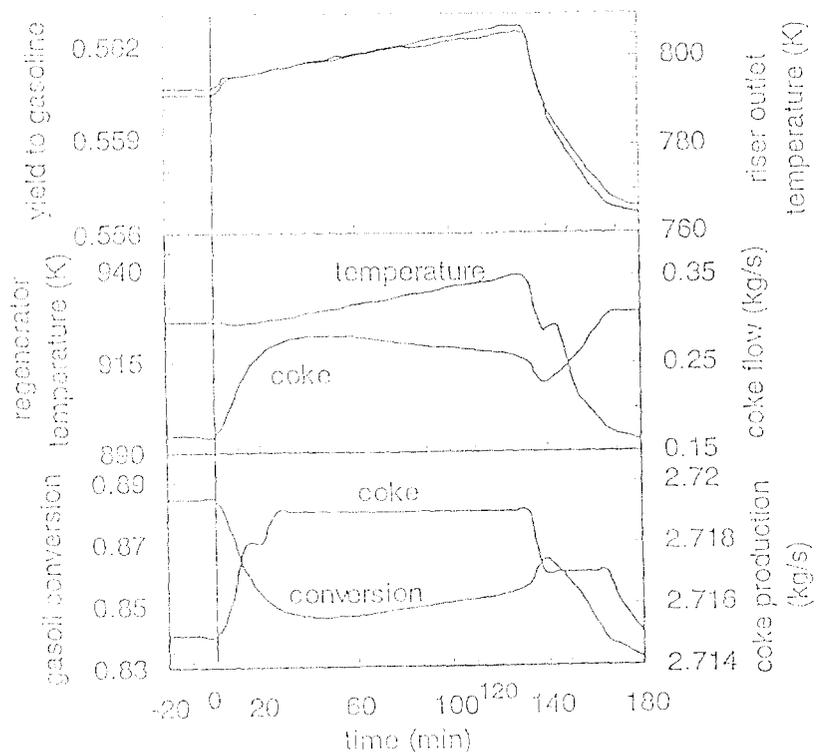


Fig. 5. System response to an increase in catalyst circulation rate.

Although the system is operating near the *pseudostable* steady state, when an increase in catalyst circulation rate is introduced (Fig. 5) inverse response behaviour is not

visible. This situation can arise if dynamic phenomena are combined, which is similar in the linear sense to a pole-zero cancellation (Frickett *et al.*, 1996). Due to the availability of more energy, which is supplied by the hot catalyst coming from the regenerator, the riser temperature is increased. As can be seen, yield to gasoline follows the same trend as the riser temperature and the yield of coke is also enhanced. Because the catalyst activity behaviour is opposed to the coke accumulation, eventually the global conversion of gasoil falls as coke on the catalyst increases. The regenerator temperature is increased because of the enhancement in coke combustion. In this way, the coke burning rate also increases resulting in a slightly falling trend for the coke hold up in the regenerator. In the riser, coke production continues obstructing the favourable situation of possible high gasoil conversion because of the greater catalyst deactivation.

When original operating conditions are re-established, after 120 minutes, the riser temperature experiences an instantaneous drop which, for the values considered in the simulation, is sufficiently large to produce the quenching of the unit. This is evidence of the lack of stability of the operating steady state. It can also be seen that at the same time inverse response behaviour occurs for coke flow and gasoil conversion, as predicted by the analysis, because the unit continues operating around the standard state. Regenerator temperature falls quickly following the trend established by the riser. Due to this situation, coke burning in the regenerator is insufficient and a higher amount of coke on the catalyst surface is recirculated to the riser, stopping the process. This phenomenon, referred previously as the 'snow ball' quenching, finally takes the process to the coldest steady state.

In both previously simulated cases two important characteristics of this system have been established. Firstly, the dynamics of the FCC unit are strongly dependent on catalyst hold up and, consequently, on coke hold up. These variables have a strong influence on the regenerator energy balance, which dictates the energy hold up for the whole unit. Because of this situation, the riser follows the conditions determined by the regenerator. Secondly, the effect of the manipulation of the catalyst circulation flow as a control action is not trivial because the system can present different dynamic responses depending on its coke content and on the residence time of the catalyst in the regenerator. The fact that coke is one of the most important variables of the dynamic system, and is not an independent one, was noted a long time ago (*e.g.* Pohlenz, 1963; Iscol, 1970). The mathematical analysis for the model predicted that the standard steady state is subject to inverse response, in contrast to the ignited steady state. The simulations are in agreement with this observation.

It was shown previously that the standard state has unstable zero dynamics. However, no conclusions about the stability have been given. Arbel and co-workers (1995b) proposed that the slope condition of the heat removed and heat produced functions, typically applied to analyse the energy balance, could be insufficient to assess stability in the case of heterogeneous systems, such as the regenerator they analysed. In the case of a heterogeneous model, it is possible that the presence of another phase, which is considered *pseudostationary*, gives stability to this point. Perhaps a different conclusion about stability could be obtained if the short-time dynamics of the bubble phase were to be considered for short intervals after the disturbances are applied. The authors do not know related works in this area. A deeper analysis of this situation is beyond the scope of this work.

5.2. Changes in air supply

Another control action which is commonly applied to FCC units is the change in air supplied to the regenerator. Because this air flow is colder than the prevailing regenerator temperature, the energy balance is affected. The heat capacity for the gases is lower than for the solids, so the change in temperature should not be very large. On the other hand,

the availability of more oxygen, one of the reactants in the coke burning, works in favour of the reaction rate. In this way, the production of energy is enhanced by a higher oxygen concentration. Due to this opposing behaviour, a change in air supply could be followed by inverse response behaviour. The next two simulation studies illustrate the unit behaviour when exposed to the kind of perturbation. The parameters and kinetics used are the same as in previous cases.

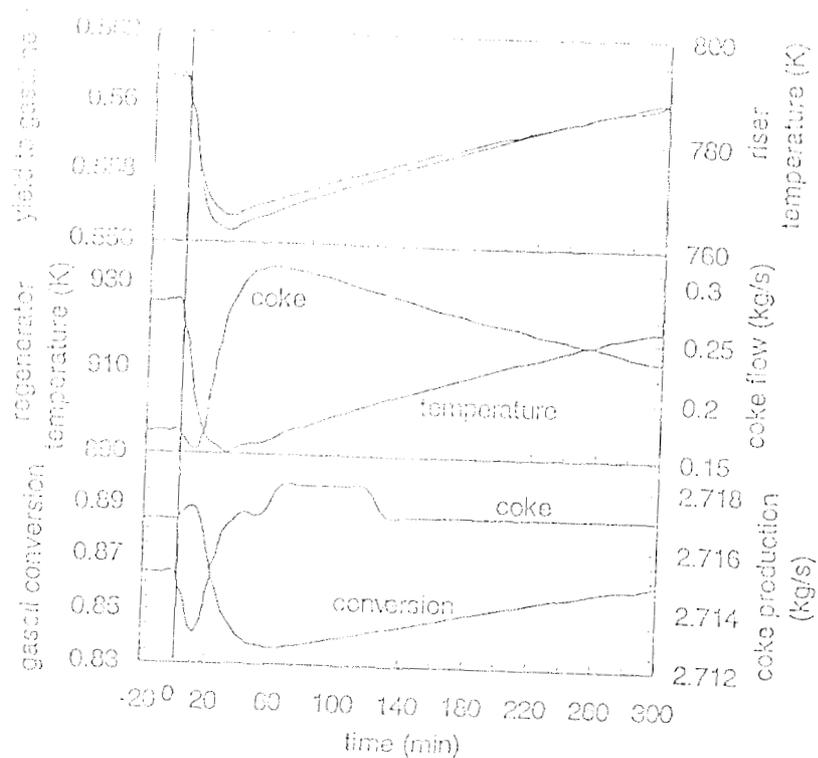


Fig. 6. System response to an increase in air supply.

The response of the system to an increase in air supplied to the regenerator shows initially a cooling of the bed (Fig. 6). All variables show inverse response behaviour some minutes after the disturbance is applied. Immediately, the coke burning rate decreases for some minutes and the flow of this entity to the riser is increased. The combined effect of this cooling and of catalyst which is partially deactivated by a larger amount of coke deposited provoke a fast drop in gasoil conversion. At about 35 minutes after the disturbance was applied, before the re-establishment of the original operating conditions, the regenerator recovers. This is due to the higher oxygen concentration, increasing the rate of coke burning, causing the regenerator temperature to rise. The riser temperature, and consequently yield and conversion, increase following the trend established by the regenerator.

After 60 minutes the disturbance is removed. The system dynamics continue following the trend initiated by the recovering of the regenerator. Again, even when the system is operating near the *pseudostable* steady state, inverse response behaviour is not visible. At the end of the simulation time, the system trend is to operate again around the *standard* steady state. In this way, it is possible to notice that this steady state attracts the solution and therefore is stable. So, the *pseudostability* of the whole unit referred to

previously can be related exclusively to the instability of the regenerator zero dynamics.

When the FCC unit is disturbed by a decrease in the flow of supplied air there are two opposing effects. Firstly, the effect of one of the cooling streams is reduced. So, the first response of the regenerator temperature could be an increase. However, at the same time, the main source of energy, the burning reaction, lacks one of the most important reactants, oxygen. In this way, the coke could accumulate cooling the catalyst. In all the simulated cases a small excess of air (about 6%) above that necessary to burn off all the coke in the ignited steady state was considered, so this effect could be ameliorated. Secondly, in the riser the temperature will be affected following the regenerator temperature trend. Meanwhile, due to a lesser activity of the deactivated catalyst, the endothermic cracking reactions become slower, the gasoil conversion will drop and, consequently, the use of energy in the riser will be smaller. In this way, the regenerator will be able to recover from the perturbation. Due to this sequence of relationships, inverse response is expected after this action.

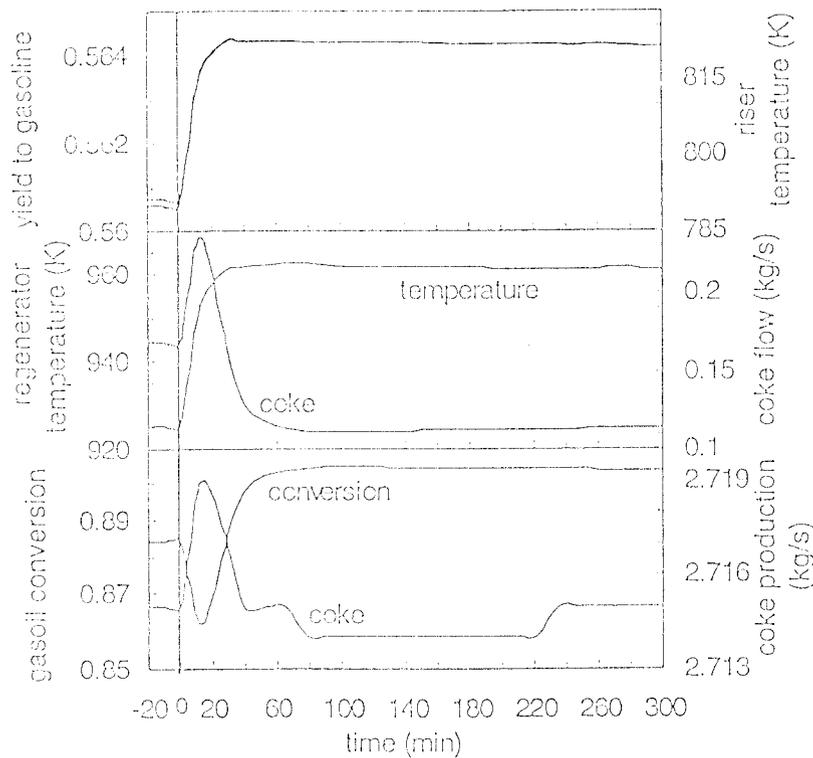


Fig. 7. System response to a decrease in air supply.

Immediately after the system is disturbed by a decrease in supplied air all the variables show inverse response (Fig. 7), as in the previous case. Because the colder air was decreased, the next response of the regenerator's temperature is to rise. This situation provokes an increase in the riser temperature as well. Because the unit was originally working under the influence of an excess of air, the regenerator is hot enough to burn off the coke produced, so its temperature continues increasing and coke flow falls. In this way, the trend presented by this variable now shows inverse response, which causes a similar effect in the gasoil conversion. The riser continues warming up because of the arrival of this hotter catalyst, and therefore, the global conversion of gasoil increases. In this way, the

system has been shifted to the ignited steady state. When the original air supply level is recovered, after 60 minutes, the regenerator temperature does not change any more because of the stability of the new state. Moreover, there is no inverse response after this action because the zero dynamics are also stable at the ignited steady state.

The responses obtained after the disturbance of air supply showed a similar behaviour to the response after a perturbation in catalyst circulation rate. The analysis predicted inverse response phenomena when the unit is disturbed around the standard steady state. This phenomenon was possibly hidden when the action provoked an increase in the regenerator temperature as the first effect. If the unit is disturbed when operating at the ignited steady state, inverse response is not detected in any of the simulated cases.

6. Discussion

In most of the cases presented in the last section there is partial agreement between the behaviour predicted by the mathematical analysis (i.e., inverse response behaviour has been shown when the system was disturbed while operating at the standard steady state) and the dynamic simulations. The exceptions to this observation were the response to an increase in catalyst circulation rate and the recovery of the system after the increase in air supply. In these cases, the applied action moves the regenerator to an increase in temperature. Because all the phenomena which heat the regenerator up could be faster than those that cool it down, it is to be expected that the inverse response behaviour predicted would be hidden. At the ignited steady state inverse response behaviour was not observed at all after a step change performed in the operating conditions because of the stability of the zero dynamics.

The model used in this work is a non linear one, including the riser reactor and the CSTR regenerator. The kinetic equations are based on the normally accepted dependence of the temperature in the Arrhenius law. This property enables the model to be useful at both steady states studied. It is important to notice that a simplification has been made when considering the riser reactor and the bubble phase in the regenerator as steady state systems. The model by Arbel and co-workers (1995a) is of the same kind of model as that presented in this work. They also made the same assumptions about the dynamics. These authors were able to apply the model over the whole range of their analysis, which also simulates two operating points. López-Icaunza (1992) presented a model which considers both reactors as non stationary transported beds. His model is able to simulate the axial gradients found in industrial practice, in contrast to the model of Arbel *et al.* (1995a) and the one presented in this work. Elshishini and Elhashaie (1990) presented a non linear model for the unit considering reactor and regenerator as transient fluidised beds. This model is very sensitive to changes in either the kinetic or the transport parameters. Two of the earliest models were presented which also considered both reactors as transient CSTRs. Iscol's model (1970) considered a non linear interpolation of the kinetic dependence on temperature, a situation that restricts the model to be applicable only in the vicinity of the steady state analysed. The model due to Kurihara (Gould *et al.*, 1970) also is restricted to a small region around the steady state analysed because it was linearised. One of the important assumptions of the model used here is that the reactor could be considered as a *pseudosteady* state system.

In this work, multiplicity of the operating steady states was predicted for a single set of parameters. This is a topic that has been discussed several times. Two steady states which are very close, known as the standard and the ignited states, and another one far from the operating zone, known as the quenched state, were predicted. These states have been also predicted by Arbel *et al.* (1995b). Edwards and Kim (1988) also concluded qualitatively that these steady states exist. The three mentioned models have in common that they emphasise the consideration of the energy used in the riser to evaporate the

gasol, which is fed as a liquid, and the energy supplied to the endothermic cracking reactions. Another model which predicts multiplicity of steady states is due to Elshishini and Elnashaie (1990). These authors found that it is possible to predict the shift of steady state by changing the catalyst circulation rate. This point is in agreement with the work presented here. Another interesting point of this work, also shown by Edwards and Kim (1988), is that the final operating steady state depends on the history of the system. In this way, if the unit is changed to the ignited steady state, it is possible to obtain different temperatures. Elshishini and Elnashaie (1990) interpreted this situation as a bifurcation of the solutions for the ignited steady state.

Another point that has been under discussion is whether the unit operates at the ignited steady state. Some authors (Arbel *et al.*, 1995b; Edwards and Kim, 1988; López-Isunza, 1992) have proposed that the unit is operating at the ignited steady state. However, there are several authors (Lee and Kugelman, 1973; Elshishini and Elnashaie, 1990; this work) which maintain that the FCC unit operates at an intermediate steady state, *i.e.* in between the quenched and the ignited ones. In their work, Arbel and co-workers (1995b) found that it is possible to find one, three or more steady state solutions depending on the parameters. They proposed that the unit is operating at the ignited steady state, but when they disturbed the unit by a step change in catalyst circulation rate they found inverse response. In this work it was proposed that the ignited steady state and its zero dynamics are stable. So, the presence of inverse response implies operation at the intermediate steady state. López-Isunza's model predicts the operation at the ignited steady state, however he also found that when the unit is subject to certain inlet values, the regenerator exhibits run-away behaviour. Because there are several possibilities for the maximum temperature, this behaviour of the unit could represent a trajectory to another steady state.

A feature that makes the ignited steady state difficult to identify is that it has been proposed that this state is characterised by the total burning of the carbon monoxide that can be generated by the coke combustion (*e.g.* Lee and Kugelman, 1973; Edwards and Kim, 1988). These authors characterise the CO burning as a cause of the possible shifting of steady state. However, Elshishini and Elnashaie (1990) proposed that it is possible to predict that the ignited steady state is reachable with or without the total combustion of CO. Arbel *et al.* (1995b) found that it is possible to predict some ignited steady states which exhibit CO, although their ignited temperatures correspond to the intermediate, called standard, steady state. In this work CO was not found at the ignited steady state. Nevertheless, this phenomenon is seen as a consequence of the rise in temperature, which also accelerates the homogeneous burning of this entity, and it is considered that this reaction contributes to maintaining the operation of the unit at the ignited state.

The stability of the operating point is another unresolved topic. When the unit is considered to operate at the ignited steady state, because of the considerations of the energy balance commonly used to assess stability, it is assumed that the operating point is stable. Nevertheless, since the earliest studies of this system it has been found that stability is difficult to predict. Iscol (1970) found that the operating point can be unstable, although he did not give a conclusive result. Lee and Kugelman (1973) found that for a linearised model it was possible to predict instability around the operating point, and interpreted this situation as uncertainty in the predicted eigenvalues of the system. Edwards and Kim (1988) proposed that the unit could be operating at a stable steady state, if this state is the ignited one. But they did not give any conclusions about stability if the unit is operating at the other possible state. Arbel and co-workers (1995b) report that even though the unit operates at the ignited steady state, it is possible that the slope criteria is not enough to assess the stability of the operating point. Elshishini and Elnashaie (1990) report that the unit operates at the intermediate steady state which is unstable, but they give conclusions about stability only for the ignited steady state. In the work presented here it was found that the standard operating point corresponds to the intermediate steady state. It was also found

that it attracts the steady state solution, but this solution has unstable zero dynamics. However, it is not possible to affirm that this state is stable because stability can only be assessed in a small vicinity of the state and only for special disturbances. It is more appropriate to say that the intermediate steady state is structurally stable. The ignited steady state was predicted to be stable.

7. Conclusions

A method to analyse the stability and some aspects of the dynamic responses of control affine non linear MIMO systems has been proposed. A comprehensive non linear model for an FCC unit has been used to test this method. A full non linear model was used to develop the method and to identify inverse response behaviour by analysing the stability properties of the zero dynamics.

The analysis was based on the proposition that the standard operating steady state of an FCC unit is controllable, but possibly *pseudostable*. The stability of the zero dynamics of the cases studied were analysed using Lyapunov's methods. The analysis of the standard steady state predicted unstable zero dynamics. The *pseudostability* often referred to at the standard operating point was identified with the characteristics of the zero dynamics of the proposed system model. A theoretical steady state, the ignited one, which is expected to be stable, was also analysed by using the same procedure. The zero dynamics of this ignited state was predicted to be stable.

In order to test the method, dynamic simulations were performed using the full non linear FCC unit model. Inverse response to disturbances when the unit was operating around the standard steady state and the possibility of a shift of steady state were found. These two phenomena were explained on the basis of the expected behaviour of an industrial system. In order to explore whether the dynamic characteristics predicted were a peculiarity of the selected set of control variables, two different operating policies were analysed. The same results were obtained, even though the zero dynamics are linear in one case and non linear in the other.

While many of the phenomena such as multiplicity and *pseudostability* were identified many years ago, a detailed analysis and approach to predicting *a priori* such phenomena have only very recently become available. Such an approach will help to clarify the causes of complex phenomena that arise in the design and control of processes.

8. Acknowledgements

The authors thank CONACYT (México) and The British Council (UK) for financial support and Instituto Mexicano del Petróleo and PEMEX (México) for some data and useful discussions.

9. Nomenclature list

Variables definition and Used Values

- a_v = volumetric specific surface of the catalyst ($6.02 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$);
- $Da_x = k_x \rho_{\text{coke}} \lambda_{\text{ref}}$ = dimensionless characteristic time of chemical reaction ($2.70 \cdot 10^6$);
- f_x = Volumetric fraction of air driving direct to the emulsion at the regenerator inlet (0.19);
- k_q = regenerator mass transfer coefficient ($9.26 \cdot 10^{-4} \text{ m} / \text{s}$);
- k_x = coke burning reaction rate constant ($\text{kmol} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);
- L = riser length (30 m);
- q_{air} = volumetric air supply rate ($28.14 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$);

t_{ref} = characteristic residence time of gasoil and products at the riser (3.9 s);
 T_{ref} = reference temperature (930.9 K)
 u = velocity (m / s);
 V_{reg} = Total regenerator volume (2407.45 m³);
 Y = concentration (kmol/m³) or temperature (K) in the model for the riser;
 z = axial coordinate of the riser.

Greek letters:

β = heat of reaction (Eq. 2).

$\beta_x = \frac{(-\Delta H_x) C_{O_2ref}}{\rho_{cat} C_{pcat} T_{ref}}$ = dimensionless heat of the coke burning reaction (2.96·10⁻³);

$\gamma_x = \frac{E_x}{R_g T_{ref}}$ = dimensionless activation energy of the coke burning reaction (2.44);

ϵ = Volumetric fraction occupied by emulsion phase (0.41);

$\Theta_p = \frac{T_p}{T_{ref}}$ = dimensionless temperature of the phase p ;

ν = stoichiometric coefficient in the coke burning reaction;

Ξ_0 = stoichiometric coefficient for the coke;

ρ_{coke} = coke density (kg / m³) (unknown);

τ = dimensionless time;

$\phi_M = \frac{m_{cat} t_{ref}}{M_{cat}}$ = dimensionless characteristic residence time for the solids in the emulsion;

$\phi_v = \frac{q_{air} t_{ref}}{(1-\epsilon_0) V_{reg}}$ = dimensionless characteristic residence time for the gases in the bubble;

$\chi_C = \frac{C_C}{C_{O_2ref}}$ = dimensionless concentration of the compound C ;

$\psi_m = k_g a_v t_{ref}$ = dimensionless characteristic time for interphase mass transfer;

α_{coke} = mass fraction, related to the gasoil feed amount, of coke adsorbed to the catalyst.

Indices

* = refers to the separated equation system (see the text);

⁻¹ = refers to the inverse of a matrix (not in this appendix section);

b,- refers to the bubble phase;

d,- dynamic conditions;

e,- refers to the emulsion phase;

i,- conditions at regenerator inlet;

s,- conditions at the steady state.

10. References

- A. Arbel, Z. Huang, I.H. Rinard, R. Shinnar and A.V. Sapre (1995a). Dynamic and Control of Fluidized Catalytic Cracker. 1. Modeling the Current Generation of FCC's. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 1228-1243.
- A. Arbel, I.H. Rinard, R. Shinnar and A.V. Sapre (1995b). Dynamics and Control of Fluidized Catalytic Cracker. 2. Multiple Steady States and Instabilities. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 3014-3026.
- D. Decrooq. Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions. Institute Français du Pétrole. Paris, 1984.

- M.M. Denn, *Process Modeling*, Longman Scientific & Technical and John Wiley & Sons, N.Y., 1986.
- V.M. Edwards and H.N. Kim (1988). "Multiple Steady States in FCC Unit Operation". *Chem. Eng. Sci.* 43, 1825-1830.
- S.S.L.H. Haasbroek and I.M. El-Hennawi (1979). "Multiplicity of the Steady State in Fluid Bed Reactors IV. Fluid Catalytic Cracking (FCC)". *Chem. Eng. Sci.* 34, 1113-1121.
- S.J. El-Hennawi and S.S.L.H. Haasbroek (1980). "Digital Simulation of Industrial Fluid Catalytic Cracking Units: Bifurcation and its Implications". *Chem. Eng. Sci.* 45, 553-559.
- L.A. Gould, L.B. Evans and H. Kurihara (1970). "Optimal Control of Fluid Catalytic Cracking Processes". *Automatica*, 6, 695-703.
- D.R. Holt and M. Morari (1985). "Design of Resilient Processing Plants-VI. The effect of Right-Half-Plane Zeros on Dynamic Resilience". *Chem. Eng. Sci.* 40, 59-74.
- L. Isidori (1970). "The Dynamics and Stability of a Fluid Catalytic Cracker". *Proceedings of the 1970 JACC Meeting*, Atlanta, GA, 602-607.
- G. Kravaris and J.C. Kantor (1990). "Geometric Methods for Nonlinear Process Control. 1. Background". *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 2295-2310.
- A. Krishna and E. Parkin (1985). Modeling the Regenerator in Commercial Fluid Catalytic Cracking Units. *Chem. Eng. Progress*, April, 1985, 57-61.
- W. Lee and A.M. Kugelmann (1973). "Number of Steady-State Operating Points and Local Stability of Open-Loop Fluid Catalytic Cracker". *Ind. Eng. Chem. PDD.* 12, 197-204.
- O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed. John Wiley & Sons, N.Y., 1972
- F. López-Izunza (1992). "Dynamic Modelling of an Industrial Fluid Catalytic Cracking Unit". *Comp. Chem. Eng.* 16, S139-S148.
- R. Maya-Yescas, D. Bogle and F. López-Izunza (1995). "Steady State and Dynamic Simulation of FCC Reactor Units". Pre-prints of: *The 4th IFAC Symposium on Dynamics and Control of Chemical Reactors and Distillation columns: DYCORD+95*. J. Rawlings (ed.), Helsinki, Denmark, 153-158.
- R. Maya-Yescas and F. López-Izunza (1993). "Un Esquema Cinético para el Craqueo Catalítico de Gasóleos en un Reactor de Lecho Transportado". *Avances Ing. Quím.* 14, 73-78.
- R.C. McFarlane, R.C. Reineman, J.F. Bartee and C. Georgakis (1993). "Dynamic Simulator for a Model IV Fluid Catalytic Cracking Unit". *Comp. Chem. Eng.* 17, 275-300.
- R.B. Nowell and P.L. Lee (1989). *Applied Process Control: A Case Study*. Edit. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. (Appendix D)
- J.D. Pohlmez (1963). "How Operating Variables Affect Fluid Catalytic Cracking". *Oil & Gas J.* (April), 124-143.
- J.J.E. Slotine y W. Li. *Applied Nonlinear Control*. Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, NJ, 1991.
- K.J. Trickett, I.D.L. Bogle and D.R. Lewin (1994). "Towards Quantifying Inverse Response of Non-linear Systems". *Proceedings of the Process Systems Engineering '94*, Kyongju, Korea.
- K.J. Trickett, I.D.L. Bogle and D.R. Lewin (1996). "Quantification of Inverse Response of Non-linear Systems". *Chem. Eng. Sci.* (submitted).
- V.V. Weekman Jr. and D.M. Nace (1970). Kinetic of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed, Moving and Fluid Bed Reactors. *AIChE J.* 16, 397-404.
- E.A. Wolff, S. Skogestad, M. Hovd, K.W. Mathisen (1992). "A Procedure for Controllability Analysis". Pre-prints of: *Interactions Between Process Design and Process Control*. J.D. Perkins (ed.), London, UK, 127-132.

Apéndice V. Listado del Programa Simulador.

El programa simulador que se presenta, en lenguaje FORTRAN 77, se encuentra escrito a manera de modelar el caso base. Al simular los casos de estudio de la dinámica del sistema se modificaron las subrutinas correspondientes. El programa consiste de los siguientes procedimientos:

- Programa principal "fclta".- Éste administra a las demás subrutinas, además de entradas y salidas.
- datos.- Lectura de los datos necesarios y los parámetros de la simulación; obtención del estado estacionario basal para reactor y regenerador a partir del cual se llevará a cabo la simulación de la dinámica del sistema; definición de las variables comunes a los varios procedimientos.
- absal, salfcc, cesal.- Apertura, manejo y cierre de los archivos de salida.
- impert.- Manejo de los parámetros de las perturbaciones suministradas.
- epsilon1.- Cálculo de los cambios de velocidad y fracción vacía, además de las variables que por ello se ven afectadas.
- cineti.- cinética de la desintegración catalítica.
- descok.- cálculo de la fracción de actividad catalítica remanente.
- modelo.- balances de materia y energía del reactor de lecho transportado.
- ritee.- solución del modelo del lecho transportado por un método de Runge-Kutta de 4o. orden.
- liga.- paso de los valores de las variables de un vector a otro, con un tiempo de residencia de retraso.
- propreg.- cálculo de las propiedades y parámetros de las variables de la regeneración.
- cinreg.- cinética de la regeneración del catalizador y de la oxidación homogénea del CO formado.
- modbub.- balances de materia y energía para la fase burbuja.
- Newton.- método de Newton-Raphson para una variable.
- modemu.- balances de materia y energía para la fase emulsión.
- reg1rta.- método de Runge-Kutta de 4o. orden para resolver el modelo del regenerador, que funciona acoplado a las subrutinas del programa Broydn.
- Broydn.- método de broyden para la solución de sistemas algebraicos no-lineales (Se utilizó el proporcionado por la UCL).

```

***** N1694 *
*   Simulación de una unidad reactor - regenerador de FCC   *
* lecho transportado - evaporación instantánea - tanque agitado. *
*                               Rafael Maya Yescas           *
***** ΡΛΦΜΙ *
*
PROGRAM fccltta
*
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h, l, m, o-z), INTEGER (i-k, n)
PARAMETER (imin= 5)
COMMON/tiempo/tfin, tcrit, tsim, iprf
INTEGER iprfcc
LOGICAL sale
*
* BEGIN
  tsim= 0.0
  sale= .FALSE.
  iprfcc= 0
  CALL absal
  CALL datos
  IF (tfin .LE. 0.0) GO TO 10
5 CONTINUE
  iprfcc= iprfcc + 1
  IF (tsim .GE. tcrit) CALL impert (tsim)
  CALL rltee (sale)
  CALL reg1rta (tsim)
  IF (sale) CALL salfcc (tsim)
  sale= .FALSE.
  IF (iprf .EQ. iprfcc) THEN
    sale= .TRUE.
    iprfcc= 0
  END IF
  CALL liga (tsim)
  IF (tsim .LT. tfin) GO TO 5
  sale= .TRUE.
  CALL rltee (sale)
  CALL reg1rta (tsim)
  CALL salfcc (tsim)
10 WRITE (12,*) '          . . . ejecucion terminada'
  CALL cesal
  STOP
END
*   fccltta
*
```

SUBROUTINE datos

*

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h, l, m, o-y), INTEGER (i-k, n),
& LOGICAL (z)
PARAMETER (imin= 5, idoble= 10, njacob= 29, Rg= 8.314, nem= 3,
& nvar= 15, nlumps= 5, nrxns= 10, pi= 3.14159)
COMMON/cinet/Dahl, Dahlv, beta(nvar), gama(nvar), rKa(nvar),
& coest(nvar)
COMMON/desact/mcainf, alfa, wcinf, muhfo, muhfo0
COMMON/dt/dtaor
COMMON/dx/dcsi, tres1, ipr
COMMON/frvacia/Cpg, Cps, DHvap, mcat, mcate, ros
COMMON/pert/rm(imin), Smax(imin), v0(imin), vmax(imin), ye(imin),
& zorra
COMMON/reap/psim, psihg, psihs, psimv, psihgv, psihsv, eps1,
& delta, relar, Chfoee, PM(nvar), mhfo, mhfov, lon,
& rog, At0, pres, ug, ugv, Tgee, eps0, catoil
COMMON/regcin/betahom, betaox, Dahom, Daoxo, eta, eta0, rnu,
& gamahom, gamaox, gamaeta, Xcox
COMMON/regent/xibue(imin), xieme(imin)
COMMON/regpar/cO2e, phivib, phivb, phimi, phim, Preg, Pregr,
& psihb, psihe, psimr, Tref, Treg, Vreg, pireg, phivie,
& phive, fe, qair, qaire, yO2e
COMMON/regvar/xibub(imin), xiemu(imin)
COMMON/solgas/error, work(njacob), ibroy, iter
COMMON/soln/w1(nvar), we(nvar)
COMMON/tiempo/tfin, tcrit, tsim, iprf
DOUBLE PRECISION av, Cpgr, limini(idoble),varini(imin), AtL,
& modini(imin), modbu, moddem(imin), rogr, Tref
INTEGER idat, kdat
LOGICAL logica

```

*

*

```

BEGIN
DO 15 idat= 1, imin
  xibub(idat)= 0.0
  xibue(idat)= 0.0
  xieme(idat)= 0.0
  xiemu(idat)= 0.0
  varini(idat)= 0.0
  modini(idat)= 0.0
  moddem(idat)= 0.0
  kdat= idat + imin
  limini(idat)= 0.0
  limini(kdat)= 0.0

```

15 CONTINUE

```

DO 20 idat= 1, nvar
20  w1(idat)= 0.0
    OPEN (9, FILE= 'caso0.dat', STATUS= 'OLD')
    READ (9,*) tcrit, tfin
    READ (9,*) (Smax(idat), idat= 1, 4)
    READ (9,*) (rm(idat), idat= 1, 4)
    READ (9,*) lon, At0, AtL, pres
    At0= pi * (At0/2)**2
    AtL= pi * (AtL/2)**2
    relar= AtL / At0
    READ (9,*) Cpg, ros, Cps, DHvap
    READ (9,*) mhfo, catoil, eps0
    mcat= catoil * mhfo
    mcate= mcat
    mhfov= mhfo
    eps1= eps0
    READ (9,*) (PM(idat), idat= 1, nlumps-1)
    DO 25 idat= 1, nlumps-1
25  coest(idat)= PM(1) / PM(idat)
    DO 30 idat= nlumps, nlumps+1
30  coest(idat)= PM(2) / PM(idat-2)
    coest(7)= PM(3) / PM(4)
    READ (9,*) Tgee
    Chfoee= pres / Rg / Tgee * 100.0
    rog= Chfoee * PM(1)
    READ (9,*) w1(9), w1(10)
    w1(9)= w1(9) / Tgee
    w1(10)= w1(10) / Tgee
    READ (9,*) w1(2)
    w1(1)= 1.0
    w1(2)= w1(2) / mhfo
    READ (9,*) w1(3), w1(4)
    w1(3)= w1(3) / mhfo
    w1(4)= w1(4) / mhfo
    READ (9,*) w1(5), w1(6)
    w1(5)= w1(5) / mhfo
    w1(6)= w1(6) / mhfo
    READ (9,*) w1(7), w1(8)
    w1(7)= w1(7) / mhfo
    w1(7)= w1(7) / mhfo
    w1(11)= 0.0
    w1(12)= 1.0
    DO 35 idat= 1, nvar
35  we(idat)= w1(idat)
    ug= mhfo / At0 / rog / eps1

```

```

ugv= ug
tres1= lon / ug
tcrit= tcrit / tres1
tfin= tfin / tres1
delta= mcat / ros / ug / At0 / (1.0 - eps1)
READ (9,*) wcinf, alfa
mcainf= wcinf / (1.0 - wcinf) * mhfo
muhfo= 1.0
muhfo0= 0.0
READ (9,*) av, psim, psihg
av= 6.0 / av
psim= tres1 * psim * av
psimv= psim
psihsv= psihsv
psihg= tres1 * psihg * av / rog / Cpg
psihgv= psihg
READ (9,*) (rKa(idat), idat= 1, nrns)
Dahl= ros * rKa(1) * tres1 * Chfoee
Dahlv= Dahl
DO 40 idat= nrns, 1, -1
40   rKa(idat)= rKa(idat) / rKa(1) / Chfoee
      rKa(1)= 1.0
      READ (9,*) (gama(idat), idat= 1, nrns)
      DO 45 idat= 1, nrns
45   gama(idat)= gama(idat) / Rg / Tgee
      READ (9,*) beta(1), beta(10)
      beta(1)= -beta(1) * Chfoee / ros / Cps / Tgee
      beta(10)= -beta(10) * Chfoee / ros / Cps / Tgee
      dcsi= PM(1) - PM(2)
      beta(2)= (PM(1) - PM(3)) / dcsi * beta(1)
      beta(3)= (PM(1) - PM(4)) / dcsi * beta(1)
      beta(4)= beta(3) + beta(10)
      beta(5)= beta(2) - beta(1)
      beta(6)= beta(3) - beta(1)
      beta(7)= beta(6) + beta(10)
      beta(8)= beta(3) - beta(2)
      beta(9)= beta(8) + beta(10)
      READ (9,*) dcsi, ipr
      READ (9,*) Vreg, Preg
      Pregr= Preg
      pireg= 1.0
      READ (9,*) Cpgr
      READ (9,*) xiemu(5), fe
      READ (9,*) qaire

```

```

qair= qaire
phimi= mcat * tres1 / xiemu(5) / Vreg / ros
phim= phimi
Tref= 298.15
READ (9,*) Treg
yO2e= 0.21
cO2e= yO2e * Preg / Rg / Treg * 100.0
Xcox= 32.0 * Preg * cO2e / ros
READ (9,*) xibue(1), xibub(1)
READ (9,*) xieme(3), xiemu(3)
xibub(1)= xibub(1) / Treg
xiemu(3)= xiemu(3) / Treg
xibue(1)= xibue(1) / Treg
xieme(3)= xieme(3) / Treg
READ (9,*) xibue(2), xibub(2)
READ (9,*) xibub(3), xiemu(2)
xibue(2)= xibue(2) / yO2e
xibub(2)= xibub(2) / yO2e
xiemu(2)= xiemu(2) / yO2e
xiemu(1)= xibub(2) * 0.39
xibub(3)= xibub(3) / yO2e
rogr= yO2e * 32.0 + (1.0 - yO2e) * 28.0
rogr= Preg * rogr / Rg / Treg / xibub(1) * 100.0
READ (9,*) xieme(4), xiemu(4)
READ (9,*) psimr, psihb
psimr= tres1 * av * psimr
psihe= tres1 * av * psihb / ros / Cps
psihb= tres1 * av * psihb / rogr / Cpgr
READ (9,*) Dahom, Daoxo
Daoxo= Daoxo * tres1
Dahom= Dahom * tres1 * DSQRT(cO2e)
READ (9,*) eta0, rnu
READ (9,*) gamahom, gamaox
READ (9,*) gamaeta
gamahom= gamahom / Treg
gamaox= gamaox / Treg
gamaeta= gamaeta / Treg
READ (9,*) betahom, betaox
betahom= - betahom * cO2e / rogr / Cpgr / Treg
betaox= - betaox * cO2e / ros / Cps / Treg
READ (9,*) dtaor, iprf
READ (9,*) error, iter, ibroy
CLOSE (9)
iprf= tfin / iprf
CALL propreg (tsim)

```

```

w1(10)= mcat * Cps * Trega * xiemu(3) -
&      mhfo * (DHvap - Cpg * Tgee * we(9))
w1(10)= w1(10) / (mhfo * Cpg + mcat * Cps) / Tgee
w1(9)= w1(10)
logica= .TRUE.
CALL rltee (logica)
varini(1)= xibub(1)
varini(2)= varini(1)
DO 50 idat= 2, nem
50  varini(idat+1)= xiemu(idat)
    limini(1)= xibub(1) * 0.57
    limini(4)= limini(1)
    limini(5)= xibub(1) * 1.34
    limini(8)= limini(5)
    limini(6)= xibub(2)
    limini(7)= limini(6)
    DO 65 kdat= 1, iter
        xibub(1)= varini(1)
        DO 55 idat= 1, nem
55      xiemu(idat)= varini(idat+1)
        CALL modbub (xibub, xiemu, modbu, 0)
        CALL moddemu (xibub, xiemu, moddem)
        modini(1)= modbu
        DO 60 idat= 1, nem
60      modini(idat+1)= moddem(idat)
        CALL Broydn (4, varini, modini, error, limini, 8, work,
&      njacob, kond, kdat, ibroy, 1)
        IF (kond .NE. 1) GO TO 70
65  CONTINUE
70  CONTINUE
    xibub(1)= varini(1)
    DO 75 idat= 1, nem
75  xiemu(idat)= varini(idat+1)
    CALL cinreg (xibub, xiemu, varini, moddem)
    xiemu(4)= xieme(4) + moddem(4) / phim
    CALL liga (tsim)
    CALL impert (tsim)
    CALL salfcc (tsim)
    RETURN
END
*  datos

```

*

```

SUBROUTINE absal
*
* BEGIN
  OPEN (12, FILE= 'casoh.sal', STATUS= 'UNKNOWN')
80  FORMAT (/,5X,'Simulacion de una unidad de FCC',/,
  &      5X,'cinetica de 5 lumps, riser-CSTR',/,
  &      40X,'Rafael Maya Yescas. UAMI-UCL',/)
  WRITE (12,80)
85  FORMAT (4X,'csi',2X,'xhfo',2X,'xlfo',2X,
  &      'xga',2X,'xgv',2X,'coque',2X,'Tempg',2X,'Temps',/)
  WRITE (12,85)
90  FORMAT (2X,'      O2b      COb',12X,'Tb',/,
  &      16X,'O2e',8X,'COe',12X,'Te',9X,'we',8X,'epse',/,
  &      16X,'CO2e',7X,'H2Oe',7X,'N2e',/)
  WRITE (12,90)
  RETURN
END
*
*   absal
*
SUBROUTINE salfcc (tie)
*
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h,k-m,o-z), INTEGER (i,j,n)
  PARAMETER (imin= 5, nvar= 15, nv= 150, Rg= 8.314)
  COMMON/dt/dtaor
  COMMON/dx/dcsi, tres1, ipr
  COMMON/frvacia/Cpg, Cps, DHvap, mcat, mcate, ros
  COMMON/imprea/epn(nv), xgo(nv), xgl(nv), xga(nv), xgv(nv),
  &      wco(nv), Trg(nv), Trs(nv), uga(nv)
  COMMON/reap/psim, psihg, psihs, psimv, psihgv, psihsv, eps1,
  &      delta, relar, Chfoee, PM(nvar), mhfo, mhfov, lon,
  &      rog, At0, pres, ug, ugv, Tgee, eps0, catoil
  COMMON/regcin/betahom, betaox, Dahom, Daoxo, eta, eta0, rnu,
  &      gamahom, gamaox, gamaeta, Xcox
  COMMON/regpar/cO2e, phivib, phivb, phimi, phim, Preg, Pregr,
  &      psihb, psihe, psimr, Tref, Treg, Vreg, pireg, phivie,
  &      phive, fe, qair, qaire, yO2e
  COMMON/regvar/xibub(imin), xiemu(imin)
  DOUBLE PRECISION tie, au1, au2, treal, xi
  INTEGER is, js, npr
*
* BEGIN
  treal= tie * tres1 /60.0
95  FORMAT (5X,'@ tiempo real =', F11.4,' min. ')
  WRITE (12,95) treal
100 FORMAT (2X, 8F11.5)

```

```

npr= 1.0 / dcsi / ipr
xi= 0.0
au1= ug * At0 * eps0 * Chfoee
WRITE (12,100) xi, xgo(1) * au1 * PM(1), xgl(1) * au1 * PM(2),
&      xga(1) * au1 * PM(3), xgv(1) * au1 * PM(4),
&      wco(1), Trg(1) * Tgee, Trs(1) * Tgee
DO 105 is= 1, npr
  js= is
  xi= is * ipr * dcsi * lon
  au2= At0 * (1.0 + (relar - 1.0) * xi / lon)
  au1= uga(is+1) * au2 * epn(is+1) * Chfoee
  WRITE (12,100) xi, xgo(is+1)*au1*PM(1), xgl(is+1)*au1*PM(2),
&      xga(is+1) * au1 * PM(3), xgv(is+1) * au1 * PM(4),
&      wco(is+1), Trg(is+1) * Tgee, Trs(is+1) * Tgee
105 CONTINUE
  WRITE (12,95) treal
110 FORMAT (3X,2F10.5,12X,F10.5,/,3X,2F10.5,12X,3F10.5)
  WRITE (12,110) xibub(2), xibub(3), xibub(1) * Trege,
&      xiemu(1), xiemu(2), xiemu(3) * Trege,
&      xiemu(4)*mhfo, xiemu(5)
  RETURN
END
*   salfcc
*
SUBROUTINE cesal
*
*   BEGIN
  CLOSE(12)
  RETURN
END
*   cesal
*
SUBROUTINE impert (tie)
*
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h,l,m,o-y), INTEGER (i-k,n),
&   LOGICAL (z)
  PARAMETER (imin= 5, nvar= 15)
  COMMON/desact/mcainf, alfa, wcinf, muhfo, muhfo0
  COMMON/dx/dcsi, tres1, ipr
  COMMON/frvacia/Cpg, Cps, DHvap, mcat, mcate, ros
  COMMON/pert/rm(imin), Smax(imin), v0(imin), vmax(imin), ye(imin),
&   zorra
  COMMON/reap/psim, psihg, psihs, psimv, psihgv, psihsv, eps1,
&   delta, relar, Chfoee, PM(nvar), mhfo, mhfov, lon,
&   rog, At0, pres, ug, ugv, Tgee, eps0, catoil

```

```

COMMON/regent/xibue(imin), xieme(imin)
COMMON/regpar/cO2e, phivib, phivb, phimi, phim, Preg, Pregr,
&   psihb, psihe, psimr, Tref, Trege, Vreg, pireg, phivie,
&   phive, fe, qair, qaire, yO2e
COMMON/regvar/xibub(imin), xiemu(imin)
COMMON/soln/w1(nvar), we(nvar)
COMMON/tiempo/tfin, tcrit, tsim, iprf
DOUBLE PRECISION tie
INTEGER imp
*
* BEGIN
  IF (tie .LE. 0.0) THEN
    v0(1)= phivie
    v0(2)= phive
    v0(3)= phim
    v0(4)= we(9)
    v0(5)= we(1)
    zorra= .TRUE.
  END IF
  IF ((tie .GE. tcrit) .AND. zorra) THEN
    mhfo= v0(2)
    we(1)= v0(5)
    zorra= .FALSE.
  END IF
  IF (tie .GE. tcrit + 1.0D+03) THEN
    mhfo= v0(2)
    we(1)= v0(5)
  END IF
  RETURN
END
*   impert
*
SUBROUTINE epsilon1 (xi, vec, epsi)
*
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h,k-m,o-z), INTEGER (i,j,n)
  PARAMETER (nvar= 15, nlumps= 5)
  COMMON/cinet/Dahl, Dahlv, beta(nvar), gama(nvar), rKa(nvar),
&   coest(nvar)
  COMMON/desact/mcainf, alfa, wcinf, muhfo, muhfo0
  COMMON/dx/dcsi, tres1, ipr
  COMMON/frvacia/Cpg, Cps, DHvap, mcat, mcate, ros
  COMMON/reap/psim, psihg, psihs, psimv, psihgv, psihsv, eps1,
&   delta, relar, Chfoee, PM(nvar), mhfo, mhfov, lon,
&   rog, At0, pres, ug, ugv, Tgee, eps0, catoil
  DOUBLE PRECISION xi, vec(nvar), epsi, aux1, At

```

```

INTEGER ieps
*
* BEGIN
  aux1= 0.0
  DO 130 ieps= 1, nlumps - 1
130   aux1= aux1 + vec(2*ieps-1) * PM(ieps)
      rog= aux1 * Chfoee
      At= At0 * (1.0 + (relar - 1) * xi)
      aux1= mcat * rog / mhfo / ros / delta + 1.0
      epsi= 1.0 / aux1
      aux1= rog * At * epsi
      ugv= mhfo / aux1
      aux1= ug / ugv
      psimv= psim * aux1
      psihgv= psihg * aux1
      psihsv= psihv * aux1
      Dahlv= Dahl * aux1
      mhfov= vec(1) * Chfoee * PM(1) * ugv * At * epsi
      muhfo= mhfov / mhfo
      RETURN
END
*   epsilon1
*
SUBROUTINE cineti (vec, cine)
*
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h,k-m,o-z), INTEGER (i,j,n)
  PARAMETER (nvar= 15, nrxns= 5)
  COMMON/cinet/Dahl, Dahlv, beta(nvar), gama(nvar), rKa(nvar),
&   coest(nvar)
  DOUBLE PRECISION vec(nvar), cine(nvar), suma
  INTEGER ic
*
* BEGIN
  IF ((vec(2) .LE. 0.0) .OR. (vec(10) .LE. 0.0)) THEN
    DO 135 ic= 1, nrxns
135   cine(ic)= 0.0
    RETURN
  ELSE
    cine(1)=-Dahlv * (DEXP(-gama(1)/vec(10)) + rKa(2)*
&   DEXP(-gama(2)/vec(10)) + rKa(3)*DEXP(-gama(3)/vec(10))
&   + rKa(4)*DEXP(-gama(4)/vec(10))) * vec(2)**2
    cine(2)= Dahlv * (coest(2)*DEXP(-gama(1)/vec(10)) *
&   vec(2)**2 - (rKa(5)*DEXP(-gama(5)/vec(10)) + rKa(6)*
&   DEXP(-gama(6)/vec(10))+rKa(7)*DEXP(-gama(7)/vec(10))
&   * vec(4)))

```

```

      cine(3)= Dahlv * (coest(3)* rKa(2) * DEXP(-gama(2)/vec(10))*
&      vec(2)**2 + coest(5)* rKa(5)* DEXP(-gama(5)/vec(10))*
&      vec(4) - (coest(7) * rKa(8)*DEXP(-gama(8)/vec(10)) +
&      rKa(9) * DEXP(-gama(9)/vec(10))) * vec(6))
      cine(4)= Dahlv * (coest(4) * rKa(3) * DEXP(-gama(3)/vec(10))*
&      vec(2)**2 + coest(6) * rKa(6)* DEXP(-gama(6)/vec(10))*
&      vec(4)+coest(7)*rKa(8)*DEXP(-gama(8)/vec(10))*vec(6)
&      - rKa(10)*DEXP(-gama(10)/vec(10))*vec(8))
      cine(5)= 0.0
      suma= 0.0
      DO 140 ic= 1, 4
140      suma= suma + beta(ic) * rKa(ic) * DEXP(-gama(ic)/vec(10))
      cine(5)= cine(5) + Dahlv * suma * vec(2)**2
      suma= 0.0
      DO 145 ic= 5, 7
145      suma= suma + beta(ic) * rKa(ic) * DEXP(-gama(ic)/vec(10))
      cine(5)= cine(5) + Dahlv * suma * vec(4)
      suma= 0.0
      DO 150 ic= 8, 9
150      suma= suma + beta(ic) * rKa(ic) * DEXP(-gama(ic)/vec(10))
      cine(5)= cine(5) + Dahlv * suma * vec(6)
      cine(5)= cine(5) + beta(10) * rKa(10)* DEXP(-gama(10)/vec(10))
&      * vec(8)
      RETURN
      END IF
      END
*      cineti
*
SUBROUTINE descok (coq, desc)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h,k-m,o-z), INTEGER (i,j,n)
COMMON/desact/mcainf, alfa, wcinf, muhfo, muhfo0
DOUBLE PRECISION coq, desc, ctot, max
* BEGIN
      ctot= muhfo - muhfo0
      max= alfa * (1.0 - ctot) / (wcinf - ctot)
      IF ((-max .GE. 23.03) .OR. (ctot .LE. 0.0)) THEN
          desc= 0.0
          coq= mcainf
      ELSE
          desc= DEXP (max)
          coq= max / (max - alfa) * mcainf
      END IF
      RETURN
      END
*      descok

```

```

SUBROUTINE modelo (xi, vec, ki)
*
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h,k-m,o-z), INTEGER (i,j,n)
PARAMETER (nvar= 15, nlumps= 5)
COMMON/dx/dcsi, tres1, ipr
COMMON/reap/psim, psihg, psihs, psimv, psihgv, psihsv, eps1,
&      delta, relar, Chfoee, PM(nvar), mhfo, mhfov, lon,
&      rog, At0, pres, ug, ugv, Tgee, eps0, catoil
DOUBLE PRECISION xi, vec(nvar), ki(nvar), coke, desac, cin(nvar),
&      eps
INTEGER imod, jmod
*
* BEGIN
CALL epsilon1 (xi, vec, eps1)
CALL cineti (vec, cin)
CALL descok (coke, desac)
eps= (1.0 - eps1) / eps1
DO 155 imod= 1, 7, 2
  jmod= (imod + 1) / 2
  ki(imod)= (eps * psimv * (vec(imod+1) - vec(imod))) * dcsi
  ki(imod+1)= (psimv / delta * (vec(imod) - vec(imod+1)) +
&      cin(jmod) * desac) * dcsi
155 CONTINUE
  ki(9)= (eps * psihgv * (vec(10) - vec(9))) * dcsi
  ki(10)= (psihsv / delta * (vec(9) - vec(10)) + cin(5) *
&      desac) * dcsi
  ki(11)= coke
  ki(12)= desac
  RETURN
END
*
*      modelo
*

SUBROUTINE rltee (sale)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h,k-m,o-z), INTEGER (i,j,n)
PARAMETER (nvar= 15, nlumps= 5, nv= 150)
COMMON/dx/dcsi, tres1, ipr
COMMON/imprea/epn(nv), xgo(nv), xgl(nv), xga(nv), xgv(nv),
&      wco(nv), Trg(nv), Trs(nv), uga(nv)
COMMON/reap/psim, psihg, psihs, psimv, psihgv, psihsv, eps1,
&      delta, relar, Chfoee, PM(nvar), mhfo, mhfov, lon,
&      rog, At0, pres, ug, ugv, Tgee, eps0, catoil
COMMON/soln/w1(nvar), we(nvar)
DOUBLE PRECISION wk(nvar), k1(nvar), k2(nvar), k3(nvar), k4(nvar),
&      csi
INTEGER i4, j4, necs, nimp, nitl

```

```

LOGICAL sale
*
* BEGIN
  IF (sale) THEN
    nimp= 1
    epn(1)= eps1
    xgo(1)= we(1)
    xgl(1)= w1(3)
    xga(1)= w1(5)
    xgv(1)= w1(7)
    wco(1)= w1(11)
    Trg(1)= w1(9)
    Trs(1)= w1(10)
    uga(1)= ugv
  END IF
  nitl= (1.0 + dcsi) / dcsi
  csi= 0.0
  necs= 2 * nlumps
  DO 180 i4= 1, nitl
    CALL modelo (csi, w1, k1)
    DO 160 j4= 1, necs
160      wk(j4)= w1(j4) + k1(j4) / 2.0
    CALL modelo (csi+dcsi/2, wk, k2)
    DO 165 j4= 1, necs
165      wk(j4)= w1(j4) + k2(j4) / 2.0
    CALL modelo (csi+dcsi/2, wk, k3)
    DO 170 j4= 1, necs
170      wk(j4)= w1(j4) + k3(j4)
    CALL modelo (csi+dcsi, wk, k4)
    DO 175 j4= 1, necs
      w1(j4)= w1(j4) + (k1(j4) + 2.0 * k2(j4) + 2.0 * k3(j4) +
&      k4(j4)) / 6.0
175    CONTINUE
    w1(11)= k4(11)
    w1(12)= k4(12)
    csi= i4 * dcsi
    j4= i4 / ipr
    j4= ipr * j4
    IF ((j4 .EQ. i4) .AND. sale) THEN
      nimp= nimp + 1
      epn(nimp)= eps1
      xgo(nimp)= w1(1)
      xgl(nimp)= w1(3)
      xga(nimp)= w1(5)
      xgv(nimp)= w1(7)
    
```

```

        wco(nimp)= w1(11)
        Trg(nimp)= w1(9)
        Trs(nimp)= w1(10)
        uga(nimp)= ugv
    END IF
180 CONTINUE
    RETURN
END
*   rtee
*
SUBROUTINE liga (tiem)
*
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h, l, m, o-z), INTEGER (i-k, n)
PARAMETER (imin= 5, nvar= 15)
COMMON/desact/mcainf, alfa, wcinf, muhfo, muhfo0
COMMON/dx/dcsi, tres1, ipr
COMMON/frvacia/Cpg, Cps, DHvap, mcat, mcate, ros
COMMON/ligar/react(imin), rege(imin)
COMMON/reap/psim, psihg, psihs, psimv, psihgv, psihsv, eps1,
&      delta, relar, Chfoee, PM(nvar), mhfo, mhfov, lon,
&      rog, At0, pres, ug, ugv, Tgee, eps0, catoil
COMMON/regent/xibue(imin), xieme(imin)
COMMON/regpar/cO2e, phivib, phivb, phimi, phim, Preg, Pregr,
&      psihb, psihe, psimr, Tref, Trege, Vreg, pirez, phivie,
&      phive, fe, qair, qaire, yO2e
COMMON/regvar/xibub(imin), xiemu(imin)
COMMON/soln/w1(nvar), we(nvar)
DOUBLE PRECISION tiem
INTEGER iliga
*
*   BEGIN
    reac(1)= w1(10)
    reac(2)= w1(11) / mhfo
    reac(3)= mcat
    rege(1)= xiemu(3)
    rege(2)= xiemu(4)
    rege(3)= phim
    rege(4)= xiemu(5)
    IF (tiem .GT. 0.0) THEN
        xieme(3)= reac(1) * Tgee / Trege
        xieme(4)= reac(2)
        phimi= reac(3) * tres1 / rege(4) / Vreg / ros
        delta= mcat / ros / ug / At0 / (1.0 - eps0)
        we(10)= mcat * Cps * Trege * rege(1) -
&      mhfo * (DHvap - Cpg * Tgee * we(9))

```

```

we(10)= we(10) / (mhfo * Cpg + mcat * Cps) / Tgee
we(11)= rege(2) * mhfo
DO 185 iliga= 1, nvar
185   w1(iliga)= we(iliga)
      muhfo0= (1.0 - wcinf) * we(11) / mcainf
      muhfo= 1.0
      mcat= rege(3) * rege(4) * Vreg * ros / tres1
      w1(9)= w1(10)
      END IF
      RETURN
END
*   liga
*
SUBROUTINE propreg (tiem)
*
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h, l, m, o-z), INTEGER (i-k, n)
PARAMETER (imin= 5, Rg= 8.314, nbu= 3, nem= 5)
COMMON/dx/dcsi, tres1, ipr
COMMON/frvacia/Cpg, Cps, DHvap, mcat, mcate, ros
COMMON/regent/xibue(imin), xieme(imin)
COMMON/regpar/cO2e, phivib, phivb, phimi, phim, Preg, Pregr,
&   psihb, psihe, psimr, Tref, Trege, Vreg, pireg, phivie,
&   phive, fe, qair, qaire, yO2e
COMMON/regvar/xibub(imin), xiemu(imin)
DOUBLE PRECISION tiem
*
*   BEGIN
      pireg= DSQRT (Pregr / Preg)
      phimi= mcate * tres1 / xiemu(5) / Vreg / ros
      phivie= qaire * fe * tres1 / Vreg / (1.0 - xiemu(5))
      phivib= qaire * (1.0 - fe) * tres1 / Vreg / (1.0 - xiemu(5))
      IF (tiem .EQ. 0.0) THEN
        phim= phimi
        phive= phivie
        phivb= phivib
      ELSE
        phim= mcat * tres1 / xiemu(5) / Vreg / ros
        phive= qair * fe * tres1 / Vreg / (1.0 - xiemu(5))
        phivb= qair * (1.0 - fe) * tres1 / Vreg / (1.0 - xiemu(5))
      END IF
      RETURN
END
*   propreg
*

```

```

SUBROUTINE cinreg (comg, comp, cinbr, ciner)
*
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h, l, m, o-z), INTEGER (i-k, n)
PARAMETER (imin= 5, Rg= 8.314, nbu= 3, nem= 5)
COMMON/regpar/cO2e, phivib, phivb, phimi, phim, Preg, Pregr,
&   psihb, psihe, psimr, Tref, Trege, Vreg, pireg, phivie,
&   phive, fe, qair, qaire, yO2e
COMMON/regcin/betahom, betaox, Dahom, Daoxo, eta, eta0, rnu,
&   gamahom, gamaox, gamaeta, Xcox
DOUBLE PRECISION comg(imin), comp(imin), cinbr(imin), ciner(imin),
&   auxc
INTEGER icin, jcin
*
* BEGIN
  IF ((comg(1).LE.0).OR.(comg(2).LE.0).OR.(comg(3).LE.0)) THEN
    DO 190 icin= 1, nbu
190   cinbr(icin)= 0.0
    ELSE
      cinbr(2)= -Dahom * DEXP (-gamahom/comg(1)) * pireg
      cinbr(3)= 2.0 * cinbr(2) * comg(2)
      cinbr(1)= -cinbr(2) * comg(2) * betahom
    END IF
    IF ((comp(3).LE.0).OR.(comp(4).LE.0).OR.(comp(1).LE.0)) THEN
      DO 195 icin= 1, nem
195   ciner(icin)= 0.0
      ELSE
        eta= eta0 * DEXP (-gamaeta/comp(3))
        auxc= Daoxo * DEXP (-gamaox/comp(3)) * comp(1)
        ciner(1)= (eta + 2) / 2.0 / (eta + 1.0) + rnu / 4.0
        ciner(1)= -ciner(1) * auxc * pireg
        ciner(2)= eta / (eta + 1.0) * auxc * pireg
        ciner(4)= -1.183 * Xcox / comp(5) * auxc * pireg
        ciner(3)= betaox * auxc * pireg
      END IF
    RETURN
  END
*   cinreg
*
SUBROUTINE modbub (comg, comp, modb, nbub)
*
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h, l, m, o-z), INTEGER (i-k, n)
PARAMETER (imin= 5)
COMMON/modcin/cinrb(imin), cinre(imin)
COMMON/regpar/cO2e, phivib, phivb, phimi, phim, Preg, Pregr,
&   psihb, psihe, psimr, Tref, Trege, Vreg, pireg, phivie,

```

```

&   phive,fe, qair, qaire, yO2e
COMMON/regent/xibue(imin), xieme(imin)
DOUBLE PRECISION comg(imin), comp(imin), modb
INTEGER nbub
*
*   BEGIN
  IF (nbub .EQ. 0) THEN
    CALL cinreg (comg, comp, cinrb, cinre)
    modb= (phivib * xibue(1) - phivb * comg(1)) + psihb *
&      (comp(3) - comg(1)) + cinrb(1) + yO2e * (phivb -
&      phivib) * Tref
  ELSE
    CALL Newton (comg, comp)
  END IF
  comg(2)= phivib * xibue(2) + psimr * comp(1)
  comg(2)= comg(2) / (phivb + psimr + cinrb(2))
  comg(3)= psimr * comp(2) + cinrb(3) * comg(2)
  comg(3)= comg(3) / (phivb + psimr)
  RETURN
END
*   modbub
*
SUBROUTINE Newton (burb, emul)
*
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h, l, m, o-z), INTEGER (i-k, n)
PARAMETER (imin= 5, erro= 1.0D-05)
COMMON/modcin/cinrb(imin), cinre(imin)
COMMON/regpar/cO2e, phivib, phivb, phimi, phim, Preg, Pregr,
&   psihb, psihe, psimr, Tref, Treg, Vreg, pireg, phivie,
&   phive, fe, qair, qaire, yO2e
COMMON/regent/xibue(imin), xieme(imin)
COMMON/regcin/betahom, betaox, Dahom, Daoxo, eta, eta0, rnu,
&   gamahom, gamaox, gamaeta, Xcox
DOUBLE PRECISION burb(imin), emul(imin), der, fun, res1, auxn
*
*   BEGIN
200 CONTINUE
  res1= burb(1)
  CALL cinreg (burb, emul, cinrb, cinre)
  fun= cinrb(1) - (phivb + psihb) * burb(1) + phivib * xibue(1) +
&   psihb * emul(3) + yO2e * (phivb - phivib) * Tref
  der= cinrb(1) * gamahom / (burb(1)**2) - (phivb + psihb)
  burb(1)= res1 - fun / der
  auxn= DABS ((burb(1) - res1) / res1)
  IF (auxn .GE. erro) GO TO 200

```

```

RETURN
END
*   Newton
*
SUBROUTINE modemu (comg, comp, modes)
*
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h, l, m, o-z), INTEGER (i-k, n)
  PARAMETER (imin= 5)
  COMMON/modcin/cinrb(imin), cinre(imin)
  COMMON/regpar/cO2e, phivib, phivb, phimi, phim, Preg, Pregr,
&   psihb, psihe, psimr, Tref, Treg, Vreg, pireg, phivie,
&   phive, fe, qair, qaire, yO2e
  COMMON/regent/xibue(imin), xieme(imin)
  DOUBLE PRECISION comg(imin), comp(imin), modes(imin)
*
*   BEGIN
  modes(1)= -phive*comp(1) - psimr*(comp(1) - comg(2)) + cinre(1)
  modes(2)= -phive*comp(2) - psimr*(comp(2) - comg(3)) + cinre(2)
  modes(3)= (phimi*xieme(3) - phim*comp(3)) - psihe*(comp(3) -
&   comg(1)) + cinre(3)
  modes(4)= (phimi*xieme(4) - phim*comp(4)) + cinre(4)
  modes(5)= (phimi - phim) * comp(5)
  RETURN
END
*   modemu
*
SUBROUTINE reg1rta (tsi)
*
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h, l, m, o-z), INTEGER (i-k, n)
  PARAMETER (imin= 5, nbu= 3, nem= 5)
  COMMON/dt/dtaor
  COMMON/dx/dcsi, tres1, ipr
  COMMON/tiempo/tfin, tcrit, tsim, iprf
  COMMON/regvar/xibub(imin), xiemu(imin)
  DOUBLE PRECISION wpr(imin), k1r(imin), k2r(imin), k3r(imin),
&   k4r(imin), modg, tsi
  INTEGER ir4, jr4, nitl
*
*   BEGIN
  CALL propreg (tsi)
  nitl= (tres1 + dtaor) / dtaor
  DO 225 ir4= 1, nitl
    CALL modemu (xibub, xiemu, k1r)
    DO 205 jr4= 1, nem
205      wpr(jr4)= xiemu(jr4) + k1r(jr4) * dtaor / 2.0

```

```
CALL modbub (xibub, wpr, modg, nbu)
CALL modemu (xibub, wpr, k2r)
DO 210 jr4= 1, nem
210   wpr(jr4)= xiemu(jr4) + k2r(jr4) * dtaor / 2.0
CALL modbub (xibub, wpr, modg, nbu)
CALL modemu (xibub, wpr, k3r)
DO 215 jr4= 1, nem
215   wpr(jr4)= xiemu(jr4) + k3r(jr4) * dtaor
CALL modbub (xibub, wpr, modg, nbu)
CALL modemu (xibub, wpr, k4r)
DO 220 jr4= 1, nem
   xiemu(jr4)= xiemu(jr4) + (k1r(jr4) + 2.0 * k2r(jr4) +
&   2.0 * k3r(jr4) + k4r(jr4)) * dtaor / 6.0
220   CONTINUE
CALL modbub (xibub, wpr, modg, nbu)
225   CONTINUE
   tsi= tsi + 1.0
   RETURN
END
*   reg1rta
*
***** PAΦMI *
```