

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

**" MODELAMIENTO DE UN REACTOR DE
MICROACTIVIDAD PARA LA EVALUACIÓN DE
CATALIZADORES DEL PROCESO DE
DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA: MODELOS DE
DESINTEGRACIÓN Y DESACTIVACIÓN "**

PRESENTA

M. en C. Miriam Noemí Moreno Montiel



ASESOR

DR. HECTOR FELIPE LOPEZ ISUNZA

SINODALES

Dr. Mario Gonzalo Vizcarra Mendoza
Dr. Sergio Antonio Gómez Torres
Dr. Roberto García de León
Dr. Jose Antonio Muñoz Arroyo

ABRIL 2004

Al que muda los tiempos y las
oportunidades, al que quita Reyes y pone
Reyes, al que da la sabiduría a los sabios y la
ciencia a los entendidos. Al que revela lo
profundo y lo escondido, al que conoce lo
que esta en tinieblas y la luz mora en él. A ti,
Oh Dios de mis padres confieso y alabo, que
me diste sabiduría y fortaleza y me enseñaste
lo que pedí.

A quien hizo de mi la persona que soy y quien
en momentos difíciles me obligó a seguir
adelante sin permitirme nunca caer. A ti
Rosy, mi madre.

Con amor a Beny, Hiram, Moy, Ely, Hugo,
Victor y Cesar

A G R A D E C I M I E N T O S

Un agradecimiento especial y mi reconocimiento al Doctor Felipe López Isunza el cual fungió como asesor de esta Investigación, por la importante participación en este trabajo, así como por todo lo que me permitió aprender de él y por la gran calidad humana que me brindó, siempre que necesité de su ayuda.

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa y a todos los profesores que fueron parte de mi formación académica y de investigación.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo y las facilidades prestadas para el desarrollo experimental de este trabajo, es especial al Dr. Francisco Hernández Beltrán, Líder del Proyecto de Sistemas catalíticos FCC del Programa Tratamiento de Crudo Maya, así como al M. en C, Roberto Quintana Solórzano por toda la ayuda brindada durante estancia en el Instituto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la Beca otorgada para la realización de esta investigación.

A los revisores de esta Tesis y sinodales en el examen de grado: Dr. Mario Gonzalo Vizcarra Mendoza, Dr. Sergio Antonio Gómez Torres, Dr. José Antonio Muñoz Arroyo y Dr. Roberto García de León, quienes con sus comentarios y sugerencias hicieron de esto, un mejor trabajo.

A mis amigos y compañeros por la ayuda moral y por haber estado siempre a mi lado cuando el camino se hacia mas difícil.

RESUMEN

En este trabajo se llevo a cabo el desarrollo de un modelo cinético de seis pseudocomponentes del proceso de desintegración catalítica FCC de gasóleos (gasóleo de vacío, aceite cíclico ligero, gasolina, gas licuado, gas seco y coque). En el modelo se toman en cuenta los fenómenos de transporte asociados con las reacciones de desintegración, así como el proceso de adsorción y desorción de aglomerados. Para su validación se llevaron a cabo experimentos en la unidad de microreacción ACE-RTM, utilizando dos catalizadores: un catalizador de equilibrio y un catalizador desactivado hidrotérmicamente, y dos tipos de carga: carga Típica y carga Maya.

El procedimiento de evaluación empleado en la experimentación, consistió en modificar el tiempo de inyección puntualmente en 45, 60, 75, 90 y 120s, para ajustar los valores de la relación catalizador/aceite (C/O) a 3.75, 5.0, 6.0, 7.5 y 10, respectivamente usando la misma muestra de catalizador durante toda la prueba para lo cual fue necesario someter el catalizador empleado a una regeneración in situ. Tanto la masa del catalizador como la velocidad de alimentación del gasóleo se mantuvieron constantes en todas las pruebas siendo el valor de ésta de 9g y 1.2g/min respectivamente. Con este protocolo de evaluación se obtienen altos niveles de conversión, además de maximizar los rendimientos de gasolina y minimizar los rendimientos de coque.

Los parámetros cinéticos se obtuvieron mediante estimación no lineal utilizando el método de Marquardt, mientras que los parámetros de adsorción y desorción se obtienen con el ajuste de los rendimientos experimentales mediante una prueba de iteración. Se observo que el modelo propuesto describe adecuadamente el comportamiento experimental en cuanto a rendimiento de productos y niveles de conversión, siendo la desviación promedio con todos los sistemas carga-catalizador empleados, del 5.5 %.

El modelo describe al reactor ACE-RTM, como un reactor de flujo mezclado que opera isotérmicamente basado en principios teóricos fundamentales como los balances de materia. Se ha supuesto que la carga se vaporice instantáneamente y completamente a la entrada del reactor, por lo cual el sistema consiste de dos fases: gas y sólido. La fase gas esta constituida

por la carga y los productos de reacción a excepción del coque, la fase sólida es el catalizador. Las consideraciones innovadoras utilizadas en el desarrollo del modelo (cinético y del reactor) son las siguientes:

ü Incorporación de la fase sólida como un parte individual acoplada al balance en la fase gas, mediante procesos de transferencia interfacial.

ü Fase sólida como partícula única, en cuyos poros se llevan a cabo fenómenos de transferencia de masa, de adsorción-desorción y de reacción catalítica.

ü Consideración de la reacción tanto en la superficie externa de la partícula catalítica, como en la superficie interna de los poros.

ü Incorporación de la adsorción y desorción de aglomerados sobre los sitios activos del catalizador, lo que permite simular la etapa del despojamiento, así como el depósito de coque y su crecimiento sobre el catalizador.

El modelo cinético puede ser empleado para la predicción de rendimientos, niveles de conversión y selectividades de productos tanto a tiempos de reacción relativamente largos, similares a los tiempos típicos empleados en las unidades de microreacción, como a tiempos de reacción cortos semejantes a los empleados industrialmente con una buena aproximación a los resultados experimentales obtenidos en diversos estudios. Los rendimientos obtenidos con el modelo incluyen la recuperación de productos, lo cual se logra mediante la simulación del agotamiento del catalizador (desorción de aglomerado).

INDICE GENERAL

	Página
Resumen.....	i
Índice General.....	iii
Índice de Figuras.....	vi
Índice de Tablas.....	xiii
Lista de símbolos.....	xvi
Prefacio.....	xiv
Objetivos.....	xxi
 CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	 1
1.1 El proceso de desintegración.....	1
1.2 Descripción del proceso.....	3
1.3 Catalizadores de desintegración catalítica.....	5
1.4 Propiedades de los catalizadores de equilibrio.....	9
1.5 Química de las reacciones de desintegración.....	12
1.6 Evaluación de catalizadores	16
1.6.1 Reactores empleados en la evaluación de catalizadores.....	17
1.6.2 Modelos cinéticos y modelos de desactivación.....	23
1.7 Justificación del modelo.....	33
 CAPITULO 2. MATERIALES Y EQUIPO EMPLEADOS EN EL PROGRAMA EXPERIMENTAL	 35
2.1 Reactor experimental.....	35
2.1.1 Introducción.....	35
2.1.2 Descripción del reactor.....	36
2.1.3 Descripción de la operación.....	38
2.1.4 Cuantificación de productos.....	40
2.2 Materiales empleados en el programa experimental.....	41
2.2.1 Cargas empleadas.....	41
2.2.2 Comparación entre cargas.....	42

2.2.3 Catalizadores empleados.....	46
2.2.4 Comparación de las propiedades de los catalizadores empleados.....	48
CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	50
3.1 Procedimiento experimental.....	50
3.2 Metodología experimental.....	51
3.3 Análisis preliminar de resultados experimentales.....	52
3.3.1 Conversión de cada sistema carga-catalizador.....	53
3.3.1.1 Conversión en función de la relación másica coque/catalizador.....	57
3.3.2 Rendimientos de los productos de reacción.....	59
CAPITULO 4. MODELO DEL REACTOR	73
4.1 Introducción.....	73
4.2 Modelo del reactor	78
4.2.1 Ecuaciones gobernantes del sistema catalítico.....	78
4.2.2 Ecuaciones adimensionales.....	82
4.2.3 Solución del modelo	85
4.3 Aplicabilidad del modelo.....	85
CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA SIMULACIÓN.....	86
5.1 Introducción.....	86
5.2. Estimación de parámetros.....	86
5.2.1 La carga típica y el catalizador de equilibrio.....	88
5.2.2 La carga maya y el catalizador de equilibrio.....	92
5.2.3 La carga típica y el catalizador desactivado hidrotérmicamente.....	95
5.2.4 La carga maya y el catalizador desactivado hidrotérmicamente.....	98
5.3 Comparación entre las cargas y los catalizadores.....	101
5.3.1 Comparación de conversiones.....	103
5.3.1.1 Comparación de las cargas.....	103
5.3.1.2 Comparación de catalizadores.....	110
5.3.2 Actividad catalítica.....	117
5.3.2.1 Comparación de la actividad en función de las cargas y el tipo de catalizador.....	121

5.4 Adsorción y desorción de los reactivos y productos de reacción.....	123
5.4.1 Recuperación global de productos.....	125
5.4.2 Adsorción y desorción en función de condiciones de operación.....	130
5.4.2.1 Análisis en función de la temperatura.....	130
5.4.2.2 Análisis en función del tipo de carga y catalizador.....	134
5.5 Simulación de la operación a tiempos cortos.....	138
5.5.1 Los efectos del tipo de carga y del catalizador.....	138
5.5.2 Comparación con diversos datos experimentales obtenidos en micro-reactores.....	146
CAPITULO 5. CONCLUSIONES	151
REFERENCIAS	154
APÉNDICES	164
Apéndice A Resultados experimentales obtenidos en la unidad ACE-R TM	165
Apéndice B Solución numérica del modelo del reactor vía colocación ortogonal.....	173
Apéndice C Distribución de productos mediante simulación a tiempos cortos.....	178

INDICE DE FIGURAS

	Descripción	Página
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN		1
Figura 1.1	Capacidad de refinación en miles de barriles diarios de los principales procesos de refinerías.....	1
Figura 1.2	Esquema de los principales procesos de refinación de petróleo.....	2
Figura 1.3	Distribución de productos petrolíferos durante el año 2001.....	3
Figura 1.4	Esquema de las principales características de una unidad de FCC....	4
Figura 1.5	Catalizador de FCC.....	6
Figura 1.6	Tetraedro silico-alumina-oxígeno.....	7
Figura 1.7	Posible estructura de una zeolita Y.....	7
Figura 1.8	Procedimiento típico para producir catalizadores de FCC.....	9
Figura 1.9	Sitios ácidos Brønsted.....	14
Figura 1.10	Sitios ácidos Lewis.....	14
Figura 1.11	Esquema típico de una unidad de microactividad de lecho fijo (Engelhard Corporation).....	18
Figura 1.12	Representación esquemática de un Micro-riser.....	20
Figura 1.13	Representación esquemática del reactor simulador del riser.....	22
Figura 1.14	Modelo cinético de dos agrupamientos.....	25
Figura 1.15	Modelo cinético de tres agrupamientos.....	25
Figura 1.16	Modelo cinético de cuatro agrupamientos.....	27
Figura 1.17	Modelo cinético de ocho agrupamientos.....	28
 CAPITULO 2. MATERIALES Y EQUIPO EMPLEADOS EN EL PROGRAMA EXPERIMENTAL		 35
Figura 2.1	Reactor de lecho fluidizado confinado del sistema ACE-R™.....	37
Figura 2.2	Diagrama de flujo de la unidad de micro-reacción automatizada ACE-R™.....	39
Figura 2.3	Entradas y salidas de reactivos y productos en la unidad de micro-reacción ACE-R™.....	40
Figura 2.4.	Destilación ASTM-D116 de las cargas empleadas en el presente estudio.....	43
Figura 2.5	Distribución del tamaño de poro del catalizador IMP-FCC51, sometido a diferentes condiciones de desactivación.....	49
 CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		 50
Figura 3.1	Niveles de conversión de gasóleo alimentado como una función del tiempo de inyección (TOS) a una temperatura de: a) 520°C, b) 535C.....	53
Figura 3.2	Niveles de conversión de gasóleo alimentado como una función del	

	tiempo de inyección (TOS) a una temperatura de: a) 550°C, b) 565°C.....	53
Figura 3.3	Dependencia de la conversión de la carga y la relación coque/catalizador para cada sistema carga-catalizador a la temperatura de: a) 520°C, b)535°C.....	57
Figura 3.4	Dependencia de la conversión de la carga y la relación coque/catalizador para cada sistema carga-catalizador a la temperatura de: a) 550°C, b) 565°C.....	58
Figura 3.5	Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), para cada sistema carga-catalizador a una temperatura de 520°C. a)Aceite cíclico, b) Gasolina.....	59
Figura 3.6	Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), para cada sistema carga-catalizador a una temperatura de 520°C. a)Gas LP, b) Gas seco.....	60
Figura 3.7	Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), para cada sistema carga-catalizador a una temperatura de 520°C. a)H ₂ , b) Coque.....	60
Figura 3.8	Determinación gráfica del coque de carbón Conradson en el coque total producido, para los diferentes sistemas carga-catalizador a una temperatura de 520°C.....	62
Figura 3.9	Distribución promedio de compuestos en el gas seco para los dos catalizadores empleados a una temperatura de 520°C.....	64
Figura 3.10	Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura, para el sistema Ecat_Típica. a) Gasóleo no reaccionado, b)Aceite cíclico ligero.....	65
Figura 3.11	Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura, para el sistema Ecat_Típica. a) Gasolina, b) Gas LP.....	65
Figura 3.12	Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura para el sistema Ecat_Maya. a) Gasóleo no reaccionado, b)Aceite cíclico ligero.....	66
Figura 3.13	Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura para el sistema Ecat_Maya. a) Gasóleo no reaccionado, b)Aceite cíclico ligero.....	67
Figura 3.14	Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura, para el sistema Ecat_Maya. a) Gasolina, b) Gas LP.....	68
Figura 3.15	Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura, para el sistema Ecat_Maya. a) Gas seco, b) Coque.....	68
Figura 3.16	Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura para el sistema Hdt_Típica. a) Gasóleo no reaccionado, b)Aceite cíclico ligero.....	69
Figura 3.17	Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura, para el sistema Hdt_Típica. a)	

	Gasolina, b) Gas LP.....	69
Figura 3.18	Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura, para el sistema Hdt_Típica. a) Gas seco, b) Coque.....	70
Figura 3.19	Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura para el sistema Hdt_Maya. a) Gasóleo no reaccionado, b) Aceite cíclico ligero.....	71
Figura 3.20	Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura, para el sistema Hdt_Maya. a) Gasolina, b) Gas LP.....	71
Figura 3.21	Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura, para el sistema Hdt_Maya) Gas seco, b) Coque.....	72
CAPITULO 4. MODELO DEL REACTOR		73
Figura 4.1	Esquema cinético de reacción-adsorción-desorción para el esquema de 6 agrupamientos.....	74
Figura 4.2	Difusividad en función del radio de poro. Regiones clásicas de régimen configuracional, Knudsen y global. Adaptados por Weizs..	76
Figura 4.3	Esquema del poro catalítico con la adsorción-reacción-desorción de especies dentro de la partícula.....	77
Figura 4.4	Las partes del modelo y su interacción con los fenómenos de transporte y la adsorción y desorción.....	78
Figura 4.5	Convención tomada para la longitud y radio de poro.....	79
Figura 4.6	Esquema de adsorción-reacción-desorción individual para cada uno de los agrupamientos empleados en el modelo.....	81
CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA SIMULACIÓN		86
Figura 5.1	Comparación de rendimientos entre datos experimentales (símbolos) y datos calculados (líneas continuas). Para la carga Típica y el catalizador de equilibrio a las diferentes temperaturas empleadas a)520°C, b)535°C, c)550°C y d) 565°C.....	91
Figura 5.2	Graficas de paridad del ajuste del modelo cinético para el catalizador de equilibrio y la carga Típica, a las diferentes temperaturas empleadas a)520°C, b)535°C, c)550°C y d) 565°C.....	92
Figura 5.3	Comparación de rendimientos entre datos experimentales (símbolos) y datos calculados (líneas continuas). Para la carga Maya y el catalizador de equilibrio a las diferentes temperaturas empleadas a)520°C, b)535°C, c)550°C y d) 565°C.....	94
Figura 5.4	Graficas de paridad del ajuste del modelo cinético para el catalizador de equilibrio y la carga Maya, a las diferentes temperaturas empleadas a)520°C, b)535°C, c)550°C y d) 565°C.....	95
Figura 5.5	Comparación de los rendimientos entre los datos experimentales (símbolos) y los datos calculados (líneas continuas). Para la carga	

	Típica y el catalizador desactivado hidrotérmicamente a las diferentes temperaturas empleadas a)520°C, b)535°C, c)550°C y d) 565°C.....	97
Figura 5.6	Graficas de paridad del ajuste del modelo cinético para el catalizador desactivado hidrotérmicamente y la carga Maya, a las diferentes temperaturas empleadas a)520°C, b)535°C, c)550°C y d) 565°C.....	98
Figura 5.7	Comparación de los rendimientos entre datos experimentales (símbolos) y datos simulados (líneas continuas). Para la carga Típica y el catalizador desactivado hidrotérmicamente a las diferentes temperaturas empleadas a) 520°C, b) 535°C, c) 550°C y d) 565°C.....	100
Figura 5.8	Graficas de paridad del ajuste del modelo cinético para el catalizador desactivado hidrotérmicamente y la carga Maya, a las diferentes temperaturas empleadas a)520°C, b)535°C, c)550°C y d) 565°C.....	101
Figura 5.9	Conversión alcanzada con el catalizador de equilibrio para las dos cargas usadas: Típica (líneas discontinuas), Maya (líneas continuas). a)TOS experimentales, b)TOS cortos.....	103
Figura 5.10	Comparación del rendimiento de coque con el catalizador de equilibrio para las dos cargas usadas: Típica (líneas discontinuas), Maya (líneas continuas). a) TOS experimentales, b)TOS cortos.....	105
Figura 5.11	Comparación del rendimiento de ACL con el catalizador de equilibrio para las dos cargas usadas: Típica (líneas discontinuas), Maya (líneas continuas).a) TOS experimentales, b)TOS cortos.....	106
Figura 5.12	Comparación de los rendimientos de gasolina obtenidos con el catalizador de equilibrio para las dos cargas usadas: Típica (líneas discontinuas), Maya (líneas continuas). a)TOS experimentales y b)TOS cortos.....	107
Figura 5.13	Comparación de rendimientos de gasolina obtenidos con el catalizador de equilibrio para las dos cargas usadas: Típica (líneas discontinuas), Maya (líneas continuas). En el intervalo de tiempo en el cual se alcanza un máximo en el rendimiento.....	108
Figura 5.14	Comparación de los rendimientos de gas LP obtenidos con el catalizador de equilibrio para las dos cargas usadas: Típica (líneas discontinuas), Maya (líneas continuas). a)TOS experimentales y b)TOS cortos.....	109
Figura 5.15	Comparación de los rendimientos de gas seco obtenidos con el catalizador de equilibrio para las dos cargas usadas: Típica (líneas discontinuas), Maya (líneas continuas).a) TOS experimentales, b)TOS cortos.....	110
Figura 5.16	Conversión alcanzada con la carga Típica para los dos catalizadores usados: catalizador de equilibrio (líneas discontinuas), catalizador desactivado hidrotérmicamente (líneas continuas). a) TOS experimentales, b)TOS cortos.....	111

Figura 5.17	Rendimiento de coque alcanzado con la carga Típica para los dos catalizadores usados: catalizador de equilibrio (líneas discontinuas), catalizador desactivado hidrotérmicamente (líneas continuas. a) TOS experimentales, b)TOS cortos.....	112
Figura 5.18	Comparación del rendimiento de ACL con la carga Típica para los dos catalizadores usados: catalizador de equilibrio (líneas discontinuas), catalizador desactivado hidrotérmicamente (líneas continuas).a) TOS experimentales, b)TOS cortos.....	113
Figura 5.19	Comparación del rendimiento de gasolina con la carga Típica para los dos catalizadores usados: catalizador de equilibrio (líneas discontinuas), catalizador desactivado hidrotérmicamente (líneas continuas).a) TOS experimentales, b)TOS cortos.....	114
Figura 5.20	Comparación del rendimiento de gas LP con la carga Típica para los dos catalizadores usados: catalizador de equilibrio (líneas discontinuas), catalizador desactivado hidrotérmicamente (líneas continuas).a) TOS experimentales, b)TOS cortos.....	115
Figura 5.21	Comparación del rendimiento de gas seco con la carga Típica para los dos catalizadores usados: catalizador de equilibrio (líneas discontinuas), catalizador desactivado hidrotérmicamente (líneas continuas).a) TOS experimentales, b)TOS cortos.....	116
Figura 5.22	Fracción de sitios ocupados por coque para cada carga empleada. a) Catalizador de equilibrio, b) Catalizador desactivado hidrotérmicamente.....	117
Figura 5.23	Actividad del catalizador en función del tiempo sobre la corriente para cada sistema catalizador-carga a las diferentes temperaturas empleadas a)520°C, b)535°C, c)550°C y d) 565°C.....	119
Figura 5.24	Actividad catalítica basada en el tiempo de contacto.....	121
Figura 5.25	Comparación de la actividad del catalizador para cada sistema catalizador-carga, a las diferentes temperaturas empleadas a)520°C, b)535°C.....	122
Figura 5.26	Comparación de la actividad del catalizador en función del coque adsorbido para cada sistema catalizador-carga a las diferentes temperaturas empleadas a)550°C, b)565°C.....	122
Figura 5.27	Esquema de adsorción-reacción-desorción para cada una de las fracciones (agrupamientos) utilizadas en el modelo.....	124
Figura 5.28	Esquema de las diferentes secciones donde se analiza la distribución de productos en la etapa de desorción. La fase gas dentro del reactor, fase gas dentro del poro, y la fase sólida (sitios activos).....	125
Figura 5.29	Resultados de la simulación del rendimiento global de productos durante las etapas de reacción (TOS=45) y de agotamiento, para el catalizador de equilibrio y la carga Típica. a)gasóleo, aceite cíclico ligero y gas seco. b)gasolina, gas licuado y coque.....	127
Figura 5.30	Rendimiento global de productos durante la etapa de reacción (TOS=120) y la etapa de agotamiento, para el catalizador de equilibrio y la carga Típica. a)gasóleo, aceite cíclico ligero y gas	

	seco. b)gasolina, gas licuado y coque.....	127
Figura 5.31	Fracción de sitios ocupados por gasóleo y aceite cíclico ligero. a)TOS=45s, b)TOS=120s.....	128
Figura 5.32	Fracción de sitios ocupados por gasolina, gas LP y coque. a) TOS=45s y b)TOS=120s.....	129
Figura 5.33	Fracción de sitios ocupados por cada gasóleo en función de la temperatura empleada. a)Etapa de reacción. b)Etapa de agotamiento.....	131
Figura 5.34	Esquema del efecto de la temperatura en las constantes de reacción.	131
Figura 5.35	Fracción de sitios ocupados por aceite cíclico ligero en función de la temperatura empleada. a)Etapa de reacción. b)Etapa de agotamiento.....	132
Figura 5.36	Fracción de sitios ocupados por gasolina en función de la temperatura empleada. a)Etapa de reacción. b)Etapa de agotamiento.....	133
Figura 5.37	Fracción de sitios ocupados por gas LP en función de la temperatura empleada. a)Etapa de reacción. b)Etapa de agotamiento.....	133
Figura 5.38	Fracción de sitios ocupados por gasóleo para cada sistema catalizador-carga. a)Etapa de reacción. b)Etapa de agotamiento.....	134
Figura 5.39	Fracción de sitios ocupados por aceite cíclico ligero, para cada sistema catalizador-carga. a)Etapa de reacción. b)Etapa de agotamiento.....	135
Figura 5.40	Fracción de sitios ocupados por gasolina para cada sistema catalizador-carga. a)Etapa de reacción. b)Etapa de agotamiento.....	136
Figura 5.41	Fracción de sitios ocupados por el gas LP para cada sistema catalizador-carga. a)Etapa de reacción. b)Etapa de agotamiento.....	137
Figura 5.42	Niveles de conversión alcanzados con la simulación de la operación del reactor a TOS=10s, para todas las temperaturas empleadas. a) Catalizador de equilibrio-carga Típica, b)Catalizador de equilibrio-carga Maya.....	139
Figura 5.43	Niveles de conversión alcanzados con la simulación de la operación a TOS=10s, para todas las temperaturas empleadas. a) Catalizador hidrotérmicamente desactivado-carga Típica, b)Catalizador desactivado hidrotérmicamente-carga Maya.....	139
Figura 5.44	Comparación de niveles de conversión, entre los diferentes sistemas catalizador-carga utilizados en la simulación. a)Temperatura de 520°C, b)535°C.....	140
Figura 5.45	Comparación de niveles de conversión, entre los diferentes sistemas catalizador-carga utilizados en la simulación. a)Temperatura de 550°C, b)565°C.....	141
Figura 5.46	Actividad del catalizador en función del tiempo de contacto, para cada temperatura empleada. a)Catalizador de equilibrio-Carga Típica, b)Catalizador de equilibrio-Carga Maya.....	142
Figura 5.47	Actividad del catalizador en función del tiempo de contacto, para cada temperatura empleada. a)Catalizador desactivado	

	hidrotérmicamente-Carga Típica, b)Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Maya.....	142
Figura 5.48	Rendimiento de coque, para cada temperatura empleada. a)Catalizador de equilibrio-Carga Típica, b)Catalizador de equilibrio-Carga Maya.....	143
Figura 5.49	Rendimiento de coque, para cada temperatura empleada a)Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Típica, b)Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Maya.....	144
Figura 5.50	Rendimiento de gasolina, para cada temperatura empleada. a)Catalizador de equilibrio-Carga Típica, b)Catalizador de equilibrio-Carga Maya.....	144
Figura 5.51	Rendimiento de gasolina, para cada temperatura empleada a)Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Típica, b)Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Maya.....	145
Figura 5.52	Rendimiento de gasolina, para cada temperatura empleada. a)Catalizador de equilibrio-Carga Típica, b)Catalizador de equilibrio-Carga Maya.	145
Figura 5.53	Rendimiento de gasolina, para cada temperatura empleada. a)Catalizador de equilibrio-Carga Típica, b)Catalizador de equilibrio-Carga Maya.	146
APENDICE B		173
Figura B1	Puntos internos de colocación en la dirección axial y radial dentro del poro.....	173

INDICE DE TABLAS

	Descripción	Página
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN		
Tabla 1.1	Propiedades del catalizador de equilibrio comercial FCC-51.....	11
Tabla 1.2	Reacciones que ocurren en el proceso de desintegración catalítica FCC.....	15
Tabla 1.3	Condiciones de operación de diversas pruebas en reactores de lecho fluidizado.....	23
Tabla 1.4	Condiciones de operación de los diferentes reactores empleados en la evaluación de catalizadores.....	23
CAPITULO 2. MATERIALES Y EQUIPO EMPLEADO EN EL PROGRAMA EXPERIMENTAL		
Tabla 2.1	Caracterización de los gasóleos de carga empleados en el programa experimental.....	42
Tabla 2.2	Propiedades de los catalizadores empleados en el programa experimental.....	47
CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.		
Tabla 3.1	Series de experimentos carga-catalizador a las diferentes temperaturas empleadas.....	51
Tabla 3.2	Porcentaje de aumento en la conversión de la carga Típica con respecto de la carga Maya en función del tiempo de inyección de la carga.....	55
Tabla 3.3	Porcentaje de aumento en la conversión con el catalizador desactivado hidrotérmicamente con respecto al catalizador de equilibrio.....	56
CAPITULO 4. MODELO DEL REACTOR		
Tabla 4.1	Agrupamientos empleados en el modelo cinético y su equivalencia con los compuestos obtenidos experimentalmente en los reactores de microactividad.....	73
Tabla 4.2	Valores de difusividades calculados mediante la Ecuación 4.1 para cada pseudoespecies a T=520°C.....	77
Tabla 4.3	Variables adimensionales empleadas en la adimensionalización del sistema de ecuaciones, y números adimensionales obtenidos.	83
CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA SIMULACIÓN		
Tabla 5.1	Valores de parámetros usados en la simulación del micro-reactor.....	86
Tabla 5.2	Parámetros cinéticos preliminares, obtenidos mediante estimación para la carga Típica y el catalizador de equilibrio, empleando un modelo de reactor simple. Intervalo de confianza de 95%.....	87
Tabla 5.3	Parámetros cinéticos obtenidos para la carga Típica y el catalizador de equilibrio.....	88
Tabla 5.4	Constantes cinéticas estimadas para cada temperatura empleada, para la combinación carga Típica-catalizador de equilibrio.....	89
Tabla 5.5	Coefficientes de adsorción y desorción para la combinación carga	

	Típica-catalizador de equilibrio.....	90
Tabla 5.6	Parámetros cinéticos obtenidos para la carga Maya y el catalizador de equilibrio.....	93
Tabla 5.7	Coefficientes de adsorción y desorción para la combinación carga Maya-catalizador de equilibrio.....	93
Tabla 5.8	Parámetros cinéticos obtenidos para la carga Típica y el catalizador desactivado hidrotérmicamente.....	96
Tabla 5.9	Coefficientes de adsorción y desorción para la combinación carga Típica-catalizador desactivado hidrotérmicamente.....	96
Tabla 5.10	Parámetros cinéticos obtenidos para la carga Maya y el catalizador desactivado hidrotérmicamente.....	99
Tabla 5.11	Coefficientes de adsorción y desorción para la combinación carga Maya-catalizador desactivado hidrotérmicamente.....	99
Tabla 5.12	Parámetros cinéticos obtenidos mediante estimación para la carga Maya y el catalizador desactivado hidrotérmicamente.....	102
Tabla 5.13	Parámetros de desactivación obtenidos mediante un ajuste de parámetros para cada sistema catalizador-carga.....	118
Tabla 5.14	Comparación de distribución de carbonos entre las cargas empleadas en este trabajo y las reportadas en el estudio de Wallestein ^[74] en la unidad de microactividad modificada.....	147
Tabla 5.15	Rendimientos de productos obtenidos en micro-reactores obtenidos en estudios con tiempos de contacto cortos, similares a los empleados industrialmente.....	148
APÉNDICE A		165
Tabla A.1	Catalizador de equilibrio-ambas cargas, 520°C	165
Tabla A.2	Catalizador desactivado hidrotérmicamente-ambas cargas, 520°C	166
Tabla A.3	Catalizador de equilibrio-ambas cargas, 535°C	167
Tabla A.4	Catalizador desactivado hidrotérmicamente-ambas cargas, 535°C	168
Tabla A.5	Catalizador de equilibrio-ambas cargas, 550°C	169
Tabla A.6	Catalizador desactivado hidrotérmicamente-ambas cargas, 550°C	170
Tabla A.7	Catalizador de equilibrio-ambas cargas, 565°C	171
Tabla A.8	Catalizador desactivado hidrotérmicamente-ambas cargas, 565°C	172
APÉNDICE C		178
Tabla C.1	Rendimiento de productos en función de la conversión alcanzada en 10 s, Catalizador de equilibrio-Carga Típica, 520°C y 535°C.....	178
Tabla C.2	Rendimiento de productos en función de la conversión alcanzada en 10 s, catalizador de equilibrio-Carga Típica, 550°C y 565°C.....	179
Tabla C.3	Rendimiento de productos en función de la conversión alcanzada en 10 s, catalizador de equilibrio-Carga Maya, 520°C y 535°C.....	180
Tabla C.4	Rendimiento de productos en función de la conversión alcanzada en 10 s, Catalizador de equilibrio-Carga Maya, 550°C y 565°C.....	181
Tabla C.5	Rendimiento de productos en función de la conversión alcanzada en 10 s, Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Típica, 520°C y 535°C.....	182

Tabla C.6	Rendimiento de productos en función de la conversión alcanzada en 10 s, Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Típica, 550°C y 565°C.....	183
Tabla C.7	Rendimiento de productos en función de la conversión alcanzada en 10 s, Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Típica, 520°C y 535°C.....	184
Tabla C.8	Rendimiento de productos en función de la conversión alcanzada en 10 s, Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Típica, 550°C y 565°C.....	185

LISTA DE SÍMBOLOS

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

A,B,G,D,E y C	Lumps empleados en el modelo gasóleo de vacío, aceite cíclico ligero, gasolina, gas licuado, gases ligeros y coque respectivamente	
A _o	Factor de frecuencia	
A, B, G, D	Matrices de colocación	
$a_L = \frac{L_p}{r_p}$	Relación de la longitud y radio de poro	cm/cm
a _v	Área superficial gas-sólido	cm ² /cm ³
C _A ^o	Concentración másica inicial del componente A	g/cm ³
C _C	Contenido de coque en el catalizador	
C _n ^o	Concentración másica inicial del componente n en la fase gas dentro del poro	g/cm ³
C _n	Concentración másica del componente n en la fase gas dentro del poro	g/cm ³
C _{ng} ^o	Concentración másica del componente n en la fase gas del lecho, al inicio de la reacción	g/cm ³
C _{ng}	Concentración másica del componente n en la fase gas del lecho	g/cm ³
D _{effn}	Difusividad efectiva del componente n	cm ² /s
D _{kn}	Difusividad de Knudsen para el componente n	cm ² /s
EA	Energías de activación	cal/gmol
F	Flujo total de alimentación	cm ³ /s
F _{CAo}	Flujo de gasóleo alimentado	cm ³ /s
k ₁ , k ₇ , k ₁₂ y k ₁₆	Constantes de adsorción	cm ³ /mol s
k _{1p} , k _{7p} , k _{12p} y k _{16p}	Constantes de desorción	cm ³ /mol s
k _j para j≠1,7,12 y 16	Constantes de reacción	cm ³ /mol s
k _g	Coefficiente de transferencia de interfacial	cm/s
k _d	Constante de desactivación	

K	Constante de desactivación del catalizador del modelo de Blanding.	s^{-1}
L_p	Longitud de poro	cm
M	Puntos de colocación interna en la dirección axial	
M_n	Peso molecular del lump n	g/mol
M_p	Masa de la partícula	g
N	Puntos de colocación interna en la dirección radial	
N_s	Concentración de sitios activos	mol/cm ²
r	Coordenada radial	cm
R_n	Velocidad de reacción del componente n en la fase gas	gr/cm ² s
R_{θn}	Velocidad de reacción del componente n en el sólido	gr/cm ² s
R	Radio de poro	cm
S	Suma de cuadrados del error experimental	
S_g	Área de superficie catalítica	cm ² /g
t_c	Tiempo de contacto	s
T	Temperatura	°C
t	Tiempo	s
V	Volumen del reactor	cm ³
V_g	Volumen de poros	cm ³ /g
y_A	Fracción másica de gasóleo (modelo Blanding)	
z	Coordenada axial	
Letras Griegas		
ε	Error experimental entre observaciones y predicciones	adimensional
ε_L	Fracción de espacios vacíos en el lecho	adimensional
ε_p	Fracción de espacios vacíos en el sólido	adimensional
θ_n	Fracción de sitios ocupados por el componente n	adimensional
θ_s	Fracción de sitios activos libres	adimensional
φ	Función de desactivación	
ρ_p	Densidad de partícula	g/cm ³
η	Respuesta del modelo matematico	

Numeros adimensionales

$$Bim_n = \frac{kgL_p}{Def_n} \quad \text{Biot de masa}$$

$$Da_1 = \frac{k_1 N_s L_p}{Def_A} \quad \text{Numero de Damkhöler}$$

$Da_{II} = \frac{k_1 N_s r_p}{Def_A} = a_L^{-1} Da_I$	Número de Damkhöler modificado
K_1, K_7, K_{12} y K_{16}	Constantes de adsorción adimensionales
K_{1p}, K_{7p}, K_{12p} y K_{16p}	Constantes de desorción adimensionales
K_j para $j \neq 1, 7, 12$ y 16	Constantes de reacción adimensionales
R_n	Velocidad de reacción adimensional del componente n
$R_A^o = k_1 C_A^o \theta_s N_s$	Velocidad de reacción de referencia
$t_{ref} = \frac{L_p^2}{Def_A}$	Tiempo de referencia
$X_n = \frac{C_n}{C_A^o}$	Concentración adimensional de la especie n en el gas dentro del poro
$X_{n_g} = \frac{C_{n_g}}{C_A^o}$	Concentración adimensional de la especie n en el gas del lecho
Letras griegas	
$\Gamma = \frac{FL_p^2}{\varepsilon_L V Def_A}$	Relación de tiempos de residencia del gas en el reactor a tiempo característico de difusión del agrupamiento n.
$\gamma_n = \frac{Def_n}{Def_A}$	Relación de difusividades
$\delta = \frac{k_g a_v L_p^2}{Def_A \varepsilon_L}$	Relación entre el transporte de masa interfacial y el transporte de masa difusional para el lump A
$\varepsilon = \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p}$	Relación de espacios sólido y espacios vacíos
$\tau = \frac{t}{t_{ref}}$	Tiempo adimensional
$\xi = \frac{z}{L_p}$	Coordenada axial adimensional
$\zeta = \frac{r}{r_p}$	Coordenada radial adimensional

Abreviaturas

	D e s c r i p c i ó n
Ecat	Catalizador de equilibrio
Hdt	Catalizador desactivado hidrotérmicamente
Típica	Carga Típica
Maya	Carga Maya
TOS	Tiempo de inyección de la carga (Time on Stream)

P R E F A C I O

La producción de gasolina mediante el proceso de desintegración catalítica de gasóleos de vacío es vital para la economía de un país. El éxito de este proceso depende de manera importante del tipo de catalizador empleado, por lo cual la evaluación adecuada de éste es un pre-requisito para su uso industrial. Entre los principales aspectos que obligan a una evaluación detallada del catalizador se encuentran los siguientes:

- *Cambios en el tipo de gasóleos a procesar:* Los cuales se deben al incremento en el porcentaje de crudo Maya procesado, el cual cambia las propiedades de la carga alimentada. Éste se caracteriza por su alta viscosidad, contenido de azufre, metales y asfaltenos y bajo rendimiento de fracciones ligeras en la destilación.
- *Cambios en las leyes ambientales:* La alta proporción de crudo Maya procesado en una refinería en las cargas de alimentación, obliga a regulaciones cada vez más severas para proteger el medio ambiente de compuestos azufrados y nitrogenados los cuales se encuentran en mayores concentraciones en las cargas pesadas. Actualmente en México el 58% del crudo procesado en las refinerías corresponde a Crudo Maya.
- *Cambios en el valor y en las especificaciones de productos.* Incrementar la producción de compuestos intermediarios como las olefinas ligeras, para la producción de gasolinas reformuladas, las cuales tienen gran demanda en el mercado.
- *Empleo de nuevos catalizadores:* Actualmente el Instituto Mexicano del Petróleo, lleva a cabo la investigación y el desarrollo tecnológico, para obtener catalizadores y aditivos de FCC con una mayor selectividad y menores requerimientos de reposición del catalizador fresco. Esto con la finalidad de reducir el costo por consumo de catalizador e incrementar el rendimiento de productos de alto valor económico.

Por otro lado el valor económico de predecir rendimientos con alta certidumbre a nivel industrial, de acuerdo a la compañía AKZO NOBEL^[57], se estima en 5×10^8 y 1×10^9

dólares por año en todo el mundo, lo cual equivale a \$1.5-3.0 millones de dólares por unidad anual o \$1.0-1.2 millones de dólares por barril. Por estas razones la capacidad de predicción del desempeño de los catalizadores de FCC, es de suma importancia en todo el proceso.

La predicción del desempeño de los catalizadores de FCC, usualmente se lleva a cabo en unidades de plantas piloto o micro-reactores de laboratorio. En los últimos años se ha optado por emplear micro-reactores tanto de lecho fijo como fluidizado, debido a los bajos costos de inversión, operación y análisis comparados con aquellos en plantas piloto. Además de las pruebas en laboratorio, es importante contar con un adecuado tratamiento estadístico de datos, para una interpretación correcta de los resultados experimentales, principalmente cuando la evaluación implica el desarrollo de nuevos catalizadores. Es precisamente aquí en donde los modelos cinéticos y modelos de reactores tienen su mayor justificación y aplicación. Los modelos nos permiten simular los fenómenos que suceden dentro del reactor, así como la reacción catalítica de los diferentes compuestos presentes en el sistema y no sólo eso: nos permiten, además, predecir lo que sucedería bajo diferentes condiciones de operación (tiempos de inyección, temperaturas, concentraciones iniciales, etc.) y con diferentes tipos de carga o catalizadores.

Bajo este panorama, en este trabajo se propone el desarrollo de un modelo matemático que permita simular el comportamiento de la unidad de evaluación, basado en un esquema cinético sencillo donde la estimación de parámetros cinéticos y de transporte estará basada en un programa experimental en un micro-reactor de lecho fluidizado denominado ACE-R^{RM}. Finalmente el modelo cinético será usado para analizar el desempeño del micro-reactor experimental.

OBJETIVOS

Objetivos generales

- Desarrollar un modelo cinético del proceso de desintegración catalítica FCC, utilizando un micro-reactor de lecho fluidizado denominado ACE-RTM para evaluar y comparar el desempeño de los diferentes catalizadores bajo diversos cambios en las condiciones de operación así como también la composición de las diferentes cargas.

Objetivos Particulares

- Establece un modelo cinético del proceso de desintegración catalítica FCC basado en el agrupamiento de seis pseudocomponentes en la trayectoria de reacción (gasóleo, aceite cíclico ligero, gasolina, olefinas, gases ligeros y coque).
- Considerar en el modelo cinético la secuencia de etapas involucradas en la conversión de reactivos a productos: transporte de masa (difusión intrapartícula y transferencia interfacial), adsorción y desorción de los pseudocomponentes y la reacción intrínseca.
- Desarrollar un programa experimental para la desintegración de diferentes tipos de gasóleos industriales y diferentes tipos de catalizadores utilizando la unidad de microreacción automatizada ACE-RTM.
- Analizar el comportamiento de los resultados experimentales con los cambios en las condiciones de operación.
- Realizar la estimación de los parámetros cinéticos involucrados en las expresiones de velocidad a través de técnicas de optimización.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta una breve descripción del proceso de desintegración catalítica, y del catalizador empleado. Se discuten los principales métodos de evaluación de catalizadores y la importancia de estos en el proceso industrial.

1.1 El proceso de desintegración

El proceso de desintegración catalítica industrialmente conocido por FCC (por sus siglas en inglés *Fluid Catalytic Cracking*) se considera uno de los más importantes en la refinación del petróleo. En México, ocupa el cuarto lugar en función de la capacidad de refinación, esto es equivalente al 9% de la producción de productos petrolíferos, obtenida partir de procesos de refinamiento. En la Figura 1.1 se muestra la capacidad de los principales procesos de refinación^[81], como se puede observar en los últimos años no se ha modificado la capacidad de producción.

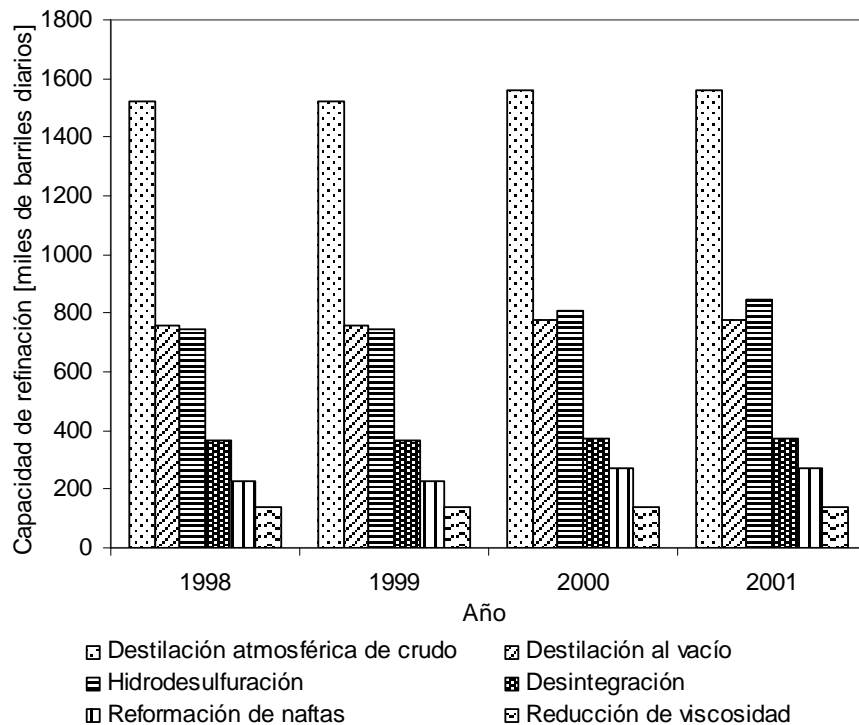


Figura 1.1 Capacidad de refinación en miles de barriles diarios de las principales plantas de las refinerías.

En la Figura 1.2 se muestra un esquema de los principales procesos de refinación de petróleo para una refinería involucrando el procesamiento del fondo de barril, con el objetivo de obtener gasolinas.

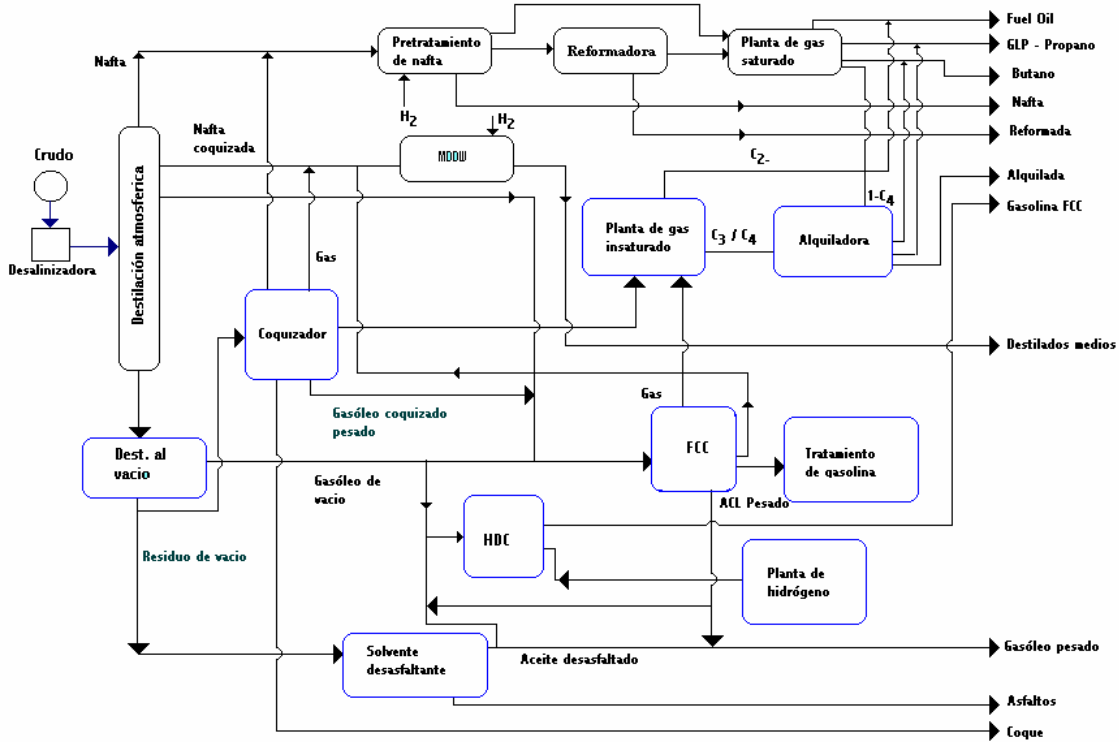


Figura 1.2 Esquema de los principales procesos de refinación de petróleo^[10].

En México el 31% de la producción total de productos petrolíferos del 2001 correspondieron a la gasolina, la cual como se puede observar en la Figura 1.3 ocupa el segundo lugar de producción solo después del combustóleo. De este porcentaje de gasolina alrededor del 45 % correspondió a gasolina obtenida a partir del proceso de desintegración, mejor conocida como gasolina catalítica. Por otro lado los gases ligeros obtenidos en el proceso se utilizan como carga en el proceso de alquilación, además las olefinas producidas en las unidades de FCC se emplean como carga al proceso de síntesis de éteres (MTBE y TAME) los cuales junto con los alquilados incrementan la contribución de productos de FCC al total de gasolinas.

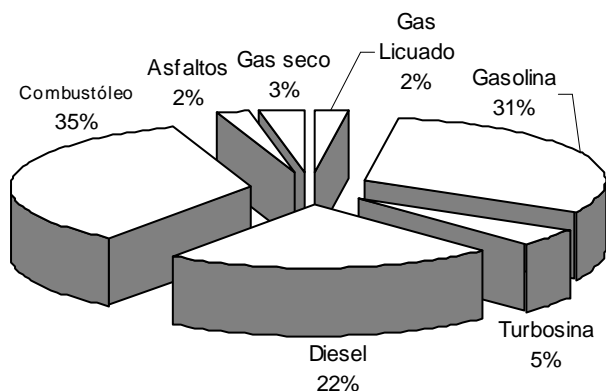


Figura 1.3 Distribución de productos petrolíferos durante el año 2001.

Otros procesos que contribuyen al pool de gasolinas son la destilación atmosférica, la reformación catalítica de naftas e la isomerización de pentanos y hexanos los cuales son balanceados de tal forma que la mezcla resultante cumpla con las especificaciones establecidas^[12]. En la última década el valor de las ventas internas de gasolina correspondió, en promedio, al 52% de las ventas totales de productos petrolíferos, de ahí la importancia y el valor del proceso de desintegración catalítica^[78].

1.2 Descripción del proceso

El proceso de desintegración catalítica consiste de un reactor de lecho transportado generalmente llamado *riser* y un regenerador (ver Figura 4). La carga se precalienta aproximadamente a 573 K (300°C) y se inyecta en el fondo del *Riser* donde se mezcla con el catalizador activo, el cual se encuentra a 973 K (700°C). Con esto se logra una temperatura de esta mezcla de aproximadamente 803 K (530°C) con una presión manométrica entre 49 y 147 kPa^[4]. La vaporización y la desintegración de la carga originan una expansión del volumen que junto con la introducción de vapor provocan un flujo de gas en el *riser*, el cual transporta al catalizador, la carga y los productos de reacción hacia la parte alta del reactor. La temperatura en esta parte del reactor varía entre 753 K y 843 K (480°C y 570°C). Los tiempos de residencia en el reactor se encuentran en el rango de 2 a 10 S^[8], durante este tiempo el catalizador se desactiva por el

deposito de coque que se forma como producto secundario de las reacciones de desintegración. Los productos de desintegración se separan del catalizador gastado mediante ciclones que se encuentran a la salida del riser, y enviados a una columna fraccionadora principal la cual separa los productos de reacción obtenidos en el *riser*.

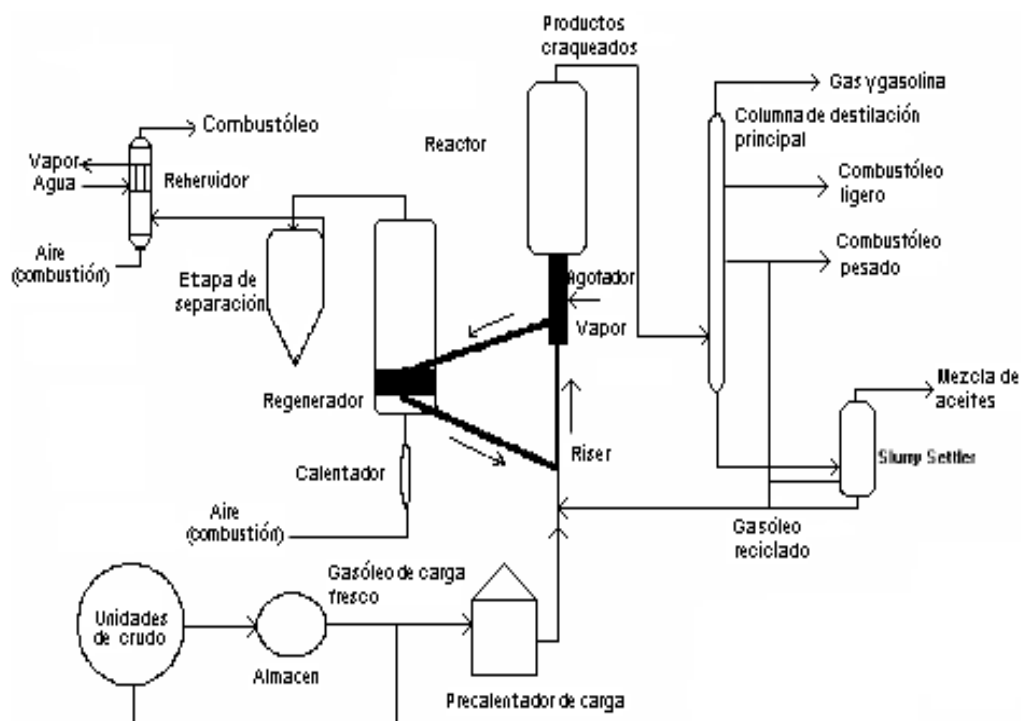


Figura 1.4 Esquema de las principales características de una unidad de FCC.

Los principales productos del proceso son: gas seco (hidrógeno, metano, etano y eteno); gas licuado (propano, propeno, butano y buteno); gasolina (C_5 - C_{12}); aceite cíclico ligero y la carga no convertida o residuo. Posteriormente el catalizador pasa a través de una zona de agotamiento, en donde se pone en contacto con vapor de agua a contracorriente para eliminar los hidrocarburos adsorbidos. Después, el catalizador se transporta al regenerador, donde por combustión se quema el carbón y pequeñas cantidades de hidrógeno presentes como hidrocarburos, con lo cual se recupera la actividad inicial de éste catalizador. El regenerador consiste de un lecho fluidizado denso y una zona de fase diluida. En el lecho fluidizado se llevan a cabo las reacciones de combustión, las cuales son altamente exotérmicas por lo que se originan temperaturas entre 948 °K a 1033 K (675°C a 760°C). Los tiempos típicos de residencia en el regenerador van de 5 a 15

minutos. En esta etapa se generan gases que son emitidos al medio ambiente como CO, CO₂ y H₂O además de SO_x y NO_x. Los productos de combustión junto con el catalizador regenerado pasan a la fase diluida del regenerador donde, mediante ciclones, el catalizador es separado y enviado al riser donde se pone nuevamente en contacto con la carga para iniciar un nuevo ciclo. El calor generado durante la regeneración del catalizador proporciona el calor requerido para llevar a cabo las reacciones de desintegración, las cuales son de naturaleza endotérmica, con lo cual se mantiene el balance de calor de la unidad de FCC. La regeneración del catalizador se lleva a cabo en dos formas combustión parcial o combustión completa esta depende del tipo de unidad que se utiliza. En la combustión completa, el coque se quema totalmente, lo cual trae como consecuencia temperaturas altas en el regenerador (973 K-1023 K), no obstante con este tipo de combustión se reduce de manera importante la cantidad de coque en el catalizador. Por otro lado la combustión parcial opera con regímenes de aire-coque controlados, de tal forma que el coque solo se quema de forma parcial de esta forma las temperaturas de regeneración son más bajas que en la combustión total (893 K-933° C) mientras que la concentración de coque en el catalizador regenerado es menor (>0.25 % peso).

En comparación con la combustión parcial, la combustión total mantiene una mayor relación aire-coque. En la sección de fraccionamiento se encuentran otras plantas como lo son la planta de gas, la cual cuenta con las unidades de agotamiento des-etanizadoras, des-butanizadoras y des-propanizadoras, así como sistemas de lavado. Una mayor discusión del proceso de desintegración catalítica, se puede encontrar en la literatura^[61].

1.3 Catalizadores de desintegración catalítica

Los catalizadores de FCC son partículas en forma de microesferas con un diámetro promedio de partícula entre 60 micrones (Figura 1.5). Los principales componentes son la zeolita (faujasita tipo Y) y la matriz aunque también están constituidos por tierras raras, sodio y otros aditivos^[11].

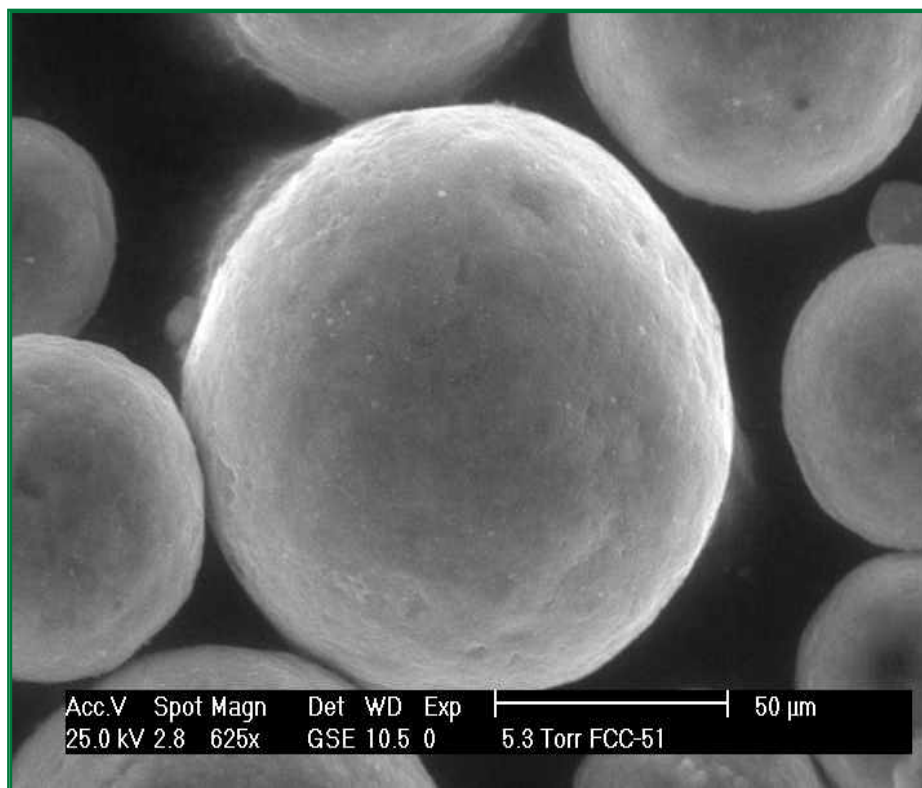


Figura 1.5 Fotografía de SEM del catalizador de FCC^a.

- Zeolita

La zeolita Y ó faujasita es el componente clave en los catalizadores de desintegración catalítica, ya que proporciona la mayor actividad y selectividad de productos, aproximadamente constituye del 10 al 40% en peso del catalizador. La estructura de las zeolitas esta constituida en una red tridimensional constituida por tetraedros con O^{2-} y Si^{4+} y Al^{+3} en las posiciones centradas tal como se muestra en el esquema de la Figura 1.6. La relación Si^{4+}/Al^{+3} de la estructura de cada zeolita determina la carga de la red. El diámetro de poro de las zeolitas empleadas actualmente en el proceso industrial es de aproximadamente 0.74 nm tal como se muestra en la Figura 1.7. Las moléculas de hidrocarburos cuyos diámetros cinéticos son mayores a 8 a 10 Å difícilmente alcanzarán a reaccionar en la zeolita debido a su carácter microporoso^[15].

^a Cortesía del Dr. Ascensión Montoya, Simulación Molecular, IMP

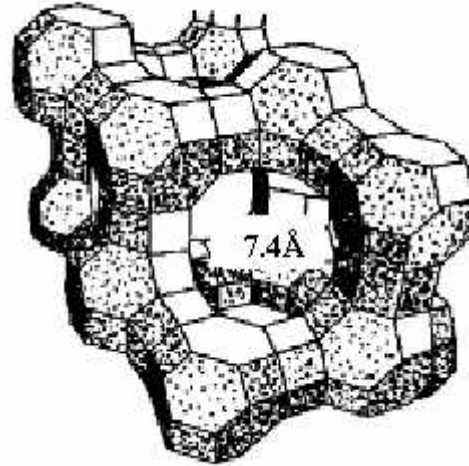
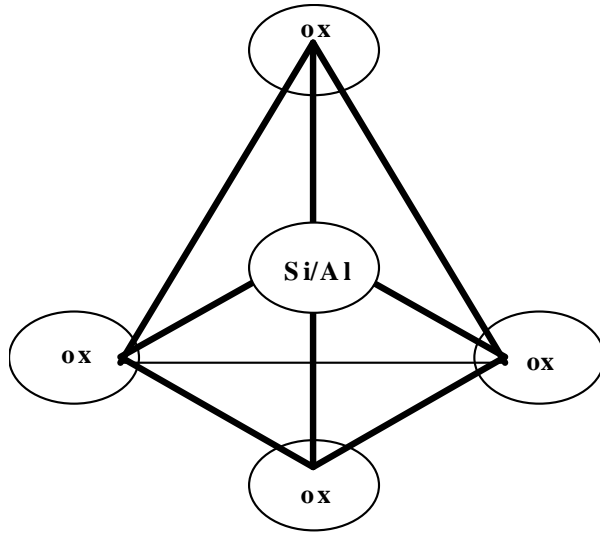


Figura 1.6 Tetraedro silico-alúmina-oxígeno

Figura 1.7 Posible estructura de la zeolita Y.

Los parámetros más importantes en la estructura de la zeolita son: el tamaño de celda (24.7 \AA) y el nivel de tierras raras.

a) Tamaño de celda (UCS por sus siglas en ingles *Unit Cell Size*) es la distancia entre las repeticiones de celda que forman la estructura de la zeolita. Los átomos de aluminio cargados negativamente son fuentes de sitios activos en la zeolita mientras que los átomos de silicio no poseen actividad.

b) Nivel de tierras raras: Las tierras raras sirven como un puente para estabilizar los átomos de aluminio en la estructura de la zeolita, es decir previenen que el aluminio sea disgregado de la estructura de la zeolita cuando el catalizador es sometido a elevadas temperaturas en el regenerador. Las tierras raras incrementan la actividad y selectividad de las zeolitas, sin embargo también son promotoras de reacciones de transferencia de hidrógeno lo cual origina pérdida en los niveles de octano de las gasolinas. Estas son intercambiadas en las zeolitas para modificar la estabilidad y actividad, éstas proporcionan al catalizador mayor estabilidad térmica e hidrotérmica y constituyen aproximadamente del 2 al 5 % del peso de catalizador. Las tierras raras más empleadas comercialmente son: Lantano, neodimio, praseodimio y cerio.

Las características más importantes de la zeolita son el tamaño de poro, la acidez (densidad de sitios activos la cual es 5 veces mayor al de la matriz), la estabilidad térmica e hidrotérmica, la resistencia al envenenamiento por metales y la tendencia a minimizar el depósito de coque^[4].

- Matriz

La matriz es un componente no zeolítico, que constituye del 60 al 90 % en peso del catalizador y consiste de una arcilla (sílice-aluminatos) o una mezcla de éstas, que puede ser sílice, alúmina o sílice-alúmina. Sus principales funciones son:

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

Los sitios activos en la matriz presentan menos actividad y selectividad desintegradora que los sitios de zeolita, sin embargo la matriz activa tiene como propósito mejorar la desintegración de fondos, ya que es capaz de desintegrar moléculas muy grandes que son incapaces de entrar a los pequeños poros de zeolita.

- Aditivos: Los principales aditivos empleados comercialmente son:

- a) Aditivos de octano a base de ZSM-5
- b) Promotores de combustión a base de platino y paladio
- c) Promotores de oxidación para reducir SO_x; los más empleados son los óxidos de magnesio y calcio.
- d) Pasivadores de metales: Antimonio
- e) Desintegradores de fondos entre otros.

La síntesis de un catalizador puede llevarse a cabo mediante dos rutas: Fabricación de la zeolita y la matriz de manera independiente ó cristalización in situ de la zeolita en la matriz (proceso *Engelhard Corporation*), en general el proceso engloba los siguientes pasos:

- Síntesis de la zeolita tipo Y: Se obtiene mediante el mezclado de silicato de sodio y aluminato de sodio con hidróxido de sodio durante 12-24 h hasta que la cristalización ocurre normalmente a la temperatura aproximada de 100°C.
- Preparación de un gel de sílice-alúmina
- Mezcla de la zeolita con la matriz en gel
- Calcinación y secado

En la Figura 1.8 se muestra un esquema típico de la preparación de los catalizadores del proceso de FCC.

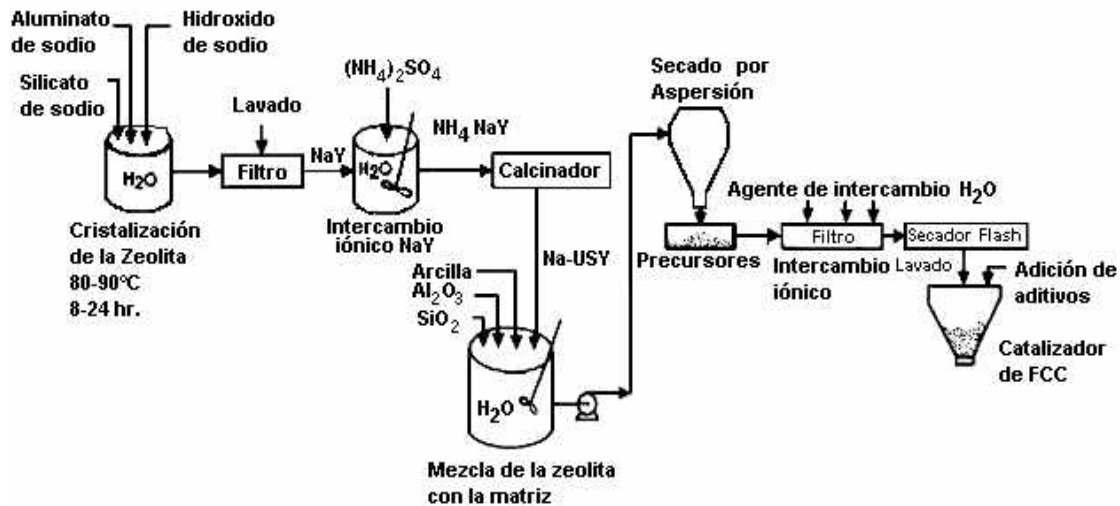


Figura 1.8 Procedimiento típico para producir catalizadores de FCC.

1.4 Propiedades de los catalizadores de equilibrio

En las unidades de FCC, tanto en el reactor *riser* como en el regenerador existen partículas catalíticas de menos de 20 micras de diámetro, que se arrastran hacia el fraccionador principal, y aquellas en el regenerador que se remueven mediante precipitación electrostática. La causa de

esta pérdida de tamaño está relacionada con las velocidades de vapor de los hidrocarburos, con las propiedades físicas del catalizador y con la atrición y sinterización debidas a las colisiones de las partículas contra ellas mismas y a las colisiones de las partículas con las paredes internas de los reactores y con otras partículas catalíticas, este es un tipo de desactivación física.

La pérdida de actividad por causas químicas puede clasificarse en dos tipos:

a) Desactivación reversible: Este tipo de desactivación ocurre rápidamente durante el proceso de desintegración, cuando un material carbonáceo, denominado coque se deposita sobre la superficie del catalizador, bloqueando los poros y disminuyendo el acceso a los sitios ácidos (inhibición y auto-envenenamiento). Este tipo de desactivación es reversible ya que el coque se quema en el regenerador restaurando parcialmente la actividad a un nivel lo suficientemente alto para poder llevar a cabo las reacciones de desintegración.

b) Desactivación irreversible: Esta desactivación es más lenta que la desactivación reversible. La mayor pérdida de actividad irreversible es por desactivación térmica e hidrotérmica de los componentes y de la zeolita. Esta desactivación ocurre cuando existe un sobrecalentamiento en el regenerador. Además, la presencia de vapor de agua durante la regeneración acelera considerablemente la dealuminización y destrucción de la zeolita. También ocurre aunque en menor proporción desactivación irreversible debida al envenenamiento por metales tales como níquel, vanadio y sodio, los cuales están presentes en las cargas de alimentación y tienden a adsorberse en el catalizador durante la reacción. Debido a la naturaleza deshidrogenante del níquel se produce la conversión de los componentes de la gasolina hacia coque e hidrógeno. Este efecto puede ser anulado al añadir pasivadores comerciales a la carga de alimentación.

Para mantener una actividad catalítica constante y recuperar las pérdidas de actividad por desactivación irreversible, es necesario añadir continuamente catalizador fresco a la unidad. Por lo regular se agrega entre 1 y 5% del total del inventario del catalizador por día, en unidades que operan con cargas con altas concentraciones de metales. El catalizador que circula en la unidad de FCC (mezcla de catalizador regenerado y nuevo) se llama catalizador de equilibrio o simplemente Ecat. Las propiedades típicas de un catalizador de equilibrio difieren mucho de las propiedades de un catalizador fresco, un ejemplo de éstas se muestra en la Tabla 1.1.

TABLA 1.1
Propiedades del catalizador de equilibrio comercial FCC-51^b.

Propiedades	Unidades	Ecat: Catalizador de Equilibrio (FCC-51)
Área superficial	m ² /g	167.53
Área de microporos	m ² /g	119
Volumen de poros	cm ³ /g	0.13
Diámetro de poro promedio	Å	36.4054
Zeolita/Matriz		2.89
Metales	ppm	
Fe		5166
Na		2648
Ni		379
V		1589
Cu		>20

Las propiedades físicas principales del catalizador de equilibrio son:

- Área superficial: Bajo las condiciones de desactivación hidrotérmica, la estructura zeolítica se destruye con lo cual se reduce el área superficial, mientras que en la matriz este efecto es menor. Sin embargo el colapso de pequeños poros incrementa el tamaño de los mesoporos con lo que se afecta el área superficial de la matriz.
- Densidad de partícula: Está se incrementa debido a los efectos térmicos e hidrotérmicos que ocurren en la unidad, así como a la acumulación de metales contaminantes.
- Volumen de poro: En este caso la desactivación térmica disminuye el volumen de los microporos, ya que estos se colapsan hacia la formación de poros de mayor tamaño.
- Distribución de tamaño de partícula: Éste es un importante indicador de las características de fluidización, del funcionamiento de los ciclones y de la resistencia a la atrición

Los catalizadores de equilibrios obtenidos de la planta industrial son los más empleados en estudios de cinética debido a que se conoce la estadística del comportamiento catalítico industrial, sin embargo es común en este tipo de estudios, y principalmente en aquellos donde son probadas nuevas formulaciones de catalizadores, utilizar catalizadores sometidos a procedimientos de desactivación artificial. La manera más común de desactivar artificialmente es mediante un tratamiento con vapor de agua, (10% al 100%) a altas temperaturas (Ej. 973 K a

^b Datos proporcionados por el Instituto Mexicano del Petróleo

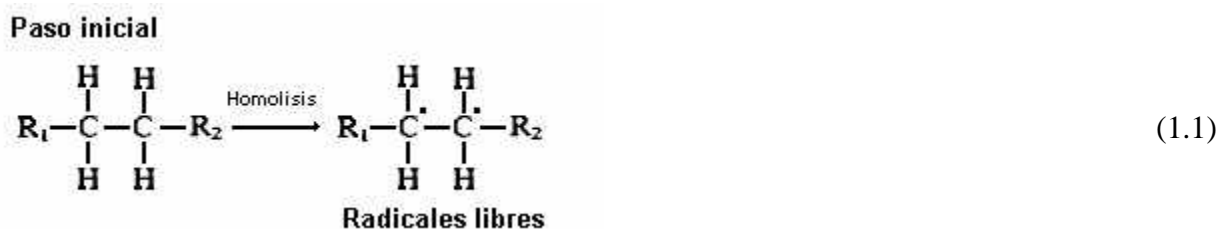
1123 K) en periodos de tiempo de 4 hasta 24 h o bien hasta alcanzar una actividad del catalizador semejante a la de un catalizador de equilibrio. Si bien con este tratamiento se alcanzan valores de actividad equivalentes a los catalizadores de equilibrio, estos no tienen las mismas concentraciones de metales puesto que no han estado en contacto con las cargas que contaminan el catalizador, sin embargo, para sustituir este efecto los catalizadores desactivados hidrotérmicamente a nivel laboratorio son sometidos a métodos de impregnación de metales; el más común es el método de Mitchell ^[51].

1.5 Química de las reacciones de desintegración

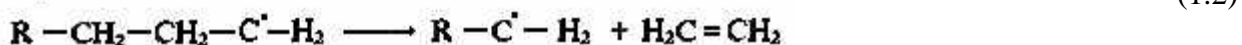
En el proceso de desintegración catalítica se llevan a cabo una importante serie de reacciones complejas, las cuales ocurren cuando la carga se pone en contacto con el catalizador.

- **Desintegración térmica**

Aunque la mayoría de las reacciones de rompimiento son catalíticas, también ocurren reacciones de desintegración térmica, éstas ocurren cuando los hidrocarburos son expuestos a altas temperaturas (723K-923K)^[4,8,14]. El paso inicial en la química de la desintegración térmica es la formación de radicales libres que actúan como sitios activos, los cuales son moléculas sin carga que tienen un par de electrones desapareados (Ecuación 1.1).



Los radicales libres son muy reactivos por lo que pueden experimentar rupturas β y α así como polimerización. La ruptura β produce una olefina y una radical libre primario, el cual tiene dos átomos de carbono menos que los que tenía inicialmente. Este radical puede experimentar nuevamente una ruptura β para producir etileno.

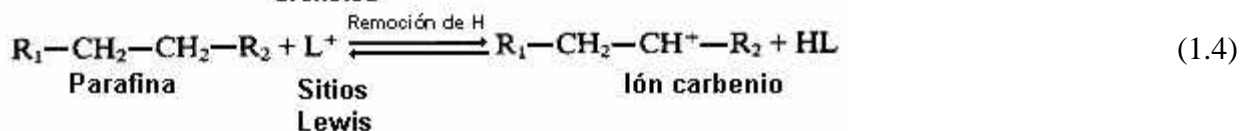
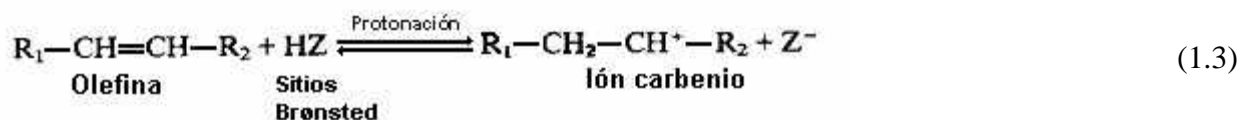
Ruptura β 

La ruptura α produce un radical metilo, el cual puede remover un átomo de hidrógeno de una molécula neutra, en este caso la remoción de hidrógeno produce metano y un radical libre terciario. De igual forma que el caso anterior este radical puede experimentar una ruptura β , la cual generaría una α -olefina y un radical libre primario.

En la desintegración térmica los mayores productos son los C1's y C2's, aunque también se forman olefinas desde C₄ hasta C₁₅ éstas últimas generan problemas de polimerización, por otro lado la selectividad hacia gasolina, en este tipo de desintegración es baja, mientras que los gases y el coque son los productos mayoritarios.

- **Desintegración catalítica**

Cuando la carga se pone en contacto con el catalizador, el primer paso que ocurre es la vaporización de la carga, una vez que esto ocurre el siguiente paso es la formación de un átomo de carbono cargado positivamente llamado carbocatión. Los carbocationes pueden ser subdivididos en iones carbenio o iones carbonio^[35,36]. Los iones carbenio $R-CH_2^+$ provienen tanto de la adición de una carga positiva a una olefina (Ecuación 1.3) y/o de la remoción de un hidrógeno y dos electrones de una parafina (Ecuación 1.4).

Paso inicial

Los sitios Brønsted (Figura 1.9) y Lewis (Figura 1.10) son responsables de la formación de iones carbenio. Por un lado los sitios Brønsted donan un protón (H^+) a una olefina, mientras que los sitios Lewis remueven electrones de una parafina.

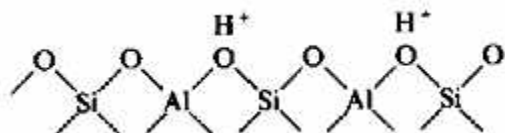


Figura 1.9 Sitios ácidos Brønsted

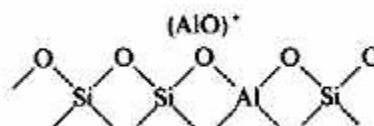
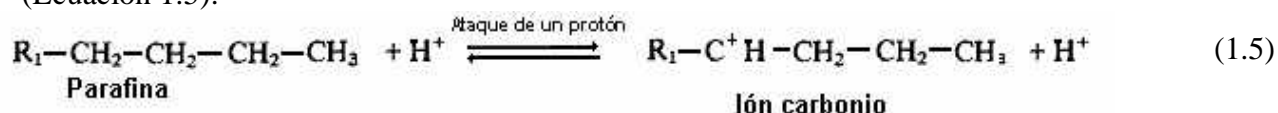
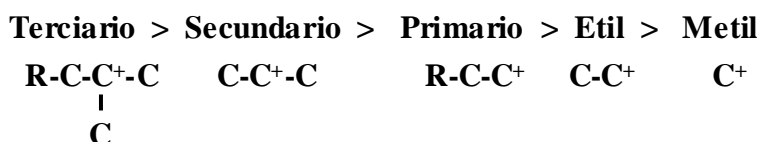


Figura 1.10 Sitios ácidos Lewis.

Los iones carbonio $R-CH_5^+$ se forman por la adición de un ión hidrógeno (H^+) a una parafina (Ecuación 1.5).

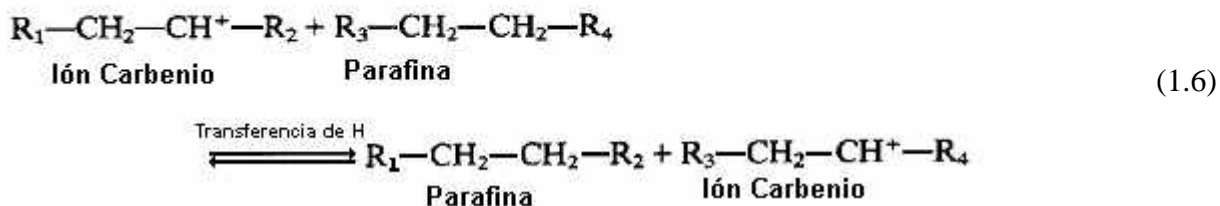


La carga de los iones carbonio no es muy estable y los sitios ácidos no son los suficientes para formar iones carbonio, por lo cual la mayoría de las reacciones de desintegración catalítica se llevan a cabo mediante iones carbenio. La estabilidad de los carbocationes depende de la naturaleza del grupo alquilo con la carga positiva. La estabilidad relativa de los iones carbenio esta dada de acuerdo a la siguiente relación.



Una vez que se ha formado el ión carbenio el siguiente paso es el paso de propagación donde se lleva a cabo la transferencia de hidruros.β

Paso de propagación
(transferencia de hidruros)



El siguiente paso es el rompimiento de un enlace carbono-carbono por medio de una ruptura β .

**Paso de rompimiento
(ruptura β)**



En el proceso de FCC puede ocurrir un importante número de reacciones, sin embargo las reacciones dominantes del ión carbenio son el rompimiento de un enlace carbono-carbono, la isomerización y la transferencia de hidrógeno. En la Tabla 1.2, se muestran las reacciones más importantes que se llevan a cabo en el proceso de desintegración catalítica FCC y algunos ejemplos de estas. Los productos más ligeros en la desintegración catalítica son los C₃'s, por otro lado las olefinas son productos primarios de la desintegración de las parafinas y los nafténicos así como de la dealquilación de aromáticos, estos últimos son producidos por la deshidrogenación de los nafténicos. A diferencia de la desintegración térmica la velocidad de reacción en la desintegración catalítica es mayor^[61,78].

TABLA 1.2
Reacciones que ocurren en el proceso de desintegración catalítica FCC^[58].

Reacciones	Ejemplos
1. Desintegración	
Desintegración de parafinas hacia olefinas y parafinas de menor tamaño.	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \rightarrow \text{C}_m\text{H}_{2m} + \text{C}_p\text{H}_{2p+2}$ donde $n = m + p$ $\text{C}_{10}\text{H}_{22} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_7\text{H}_{16}$
Desintegración de olefinas y cicloparafinas hacia olefinas más pequeñas.	$\text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{C}_m\text{H}_{2m} + \text{C}_p\text{H}_{2p}$ donde $n = m + p$ $\text{C}_8\text{H}_{16} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_6$
β -Escisión de cadenas alquil-aromáticas	$\text{ArC}_n\text{H}_{2n+1} \rightarrow \text{ArC}_m\text{H}_{2m-1} + \text{C}_p\text{H}_{2p+2}$ $n = m + p$ $\text{ArC}_{10}\text{H}_{21} \rightarrow \text{ArC}_5\text{H}_9 + \text{C}_5\text{H}_{12}$
β -Escisión de Naftenos o cicloparafinas hacia olefinas y compuestos de pequeños anillos.	$\text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{C}_m\text{H}_{2m} + \text{C}_p\text{H}_{2p}$ donde $n = m + p$ $\text{Ciclo-C}_{10}\text{H}_{20} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_4\text{H}_8$
2. Isomerización	
Olefinas normales hacia iso-olefinas	$1\text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{trans-2-C}_n\text{H}_{2n}$ $1\text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{trans-2-C}_4\text{H}_8$
Parafinas normales a iso-parafinas	$n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2} \rightarrow i\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$

	$n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow i\text{-C}_4\text{H}_{10}$
3. Transferencia de hidrógeno Nafteno + Olefina \rightarrow Aromático + Parafina Nafteno-Aromático + Olefinas \rightarrow Coque + Parafina	$\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n-6} + \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n-6} + \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
Cicloaromatización	$\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n-6} + \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ $\text{C}_6\text{H}_{12} + 3\text{C}_5\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{C}_5\text{H}_{12}$
Olefinas hacia parafinas y aromáticos	$\text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ $4\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow 3\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_6\text{H}_6$
4. Transalquilación /Transferencia del grupo alquil.	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
5. Ciclización de olefinas hacia naftenos.	$\text{C}_7\text{H}_{14} \rightarrow \text{CH}_3\text{-ciclo-C}_6\text{H}_{11}$
6. Deshidrogenación.	$n\text{-C}_8\text{H}_{18} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{16} + \text{H}_2$
7. Desalquilación	$iso\text{-C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6$
8. Condensación	$\text{Ar-CH=CH}_2 + \text{R}_1\text{CH=CHR}_2$ $\rightarrow \text{Ar-Ar} + 2\text{H}$

1.6 Evaluación de catalizadores

La evaluación de los catalizadores es un aspecto importante en el proceso de desintegración catalítica, la selección de éste junto con la operación de la unidad determinan la calidad y cantidad de productos. Sin embargo, aunque estos dos aspectos intervienen en la rentabilidad del proceso, es evidente que los cambios en el catalizador son practicas relativamente simples comparados con las modificaciones a la operación del proceso FCC, de tal forma que la correcta selección del catalizador permite optimizar los márgenes de rentabilidad. Los principales objetivos en la evaluación pueden resumirse de la siguiente manera:

- Selección de catalizadores a nivel de microactividad.
- Estudios comparativos de actividad, selectividad de productos y estabilidad (hidrotérmica y/o a la contaminación por metales) de los catalizadores empleados en el proceso.
- Selección de catalizadores a escala banco y planta piloto.
- Evaluación del efecto de cargas con diferentes propiedades sobre el desempeño catalítico.

- e) Análisis de las propiedades de los catalizadores y la correlación de éstos con el comportamiento catalítico.
- f) Determinación de la selectividad y rendimiento de productos.

Es evidente que evaluar cualquiera de las características anteriores en la unidad comercial de FCC no es una tarea fácil, debido a los cambios continuos en las cargas de alimentación y en las condiciones de operación. Por esta razón la industria de refinación ha optado por emplear pruebas en laboratorio o plantas piloto, que permitan simular lo más cercano posible la operación en la unidad industrial superando las limitaciones mencionadas. Sin embargo las pruebas en plantas piloto son costosas y complejas por lo que la evaluación de catalizadores se ha basado principalmente en el uso de micro-reactores.

1.6.1 Reactores empleados en la evaluación de catalizadores

En la actualidad existen diversas técnicas para la evaluación de catalizadores de desintegración catalítica a nivel laboratorio, las cuales se diferencian principalmente en el tipo de reactor empleado. Entre los más utilizados se tienen los siguientes: reactor de lecho fijo^[24,39,55,60,73], reactor de lecho fluidizado confinado^[33,53,60,68], micro-reactores de pulso^[17,21,27,28], reactores de lecho fluidizado con recirculación^[18,19,63]. Aunado a las pruebas en reactores de laboratorio, el empleo de plantas piloto y unidades de desactivación que utilizan los reactores de lecho fluido confinado, han permitido una mejor estimación del desempeño de los catalizadores de FCC en las unidades industriales. Las características de cada uno de estos microreactores se presentan a continuación.

- **Reactor de lecho fijo**

El reactor de lecho fijo ha sido el más utilizado en la evaluación a nivel laboratorio de catalizadores de FCC, ya que en estos se basa la prueba MAT (*Microactivity Test*). La prueba MAT esta descrita por la ASTM con el método D-3907-87, como una herramienta para medir la actividad de los catalizadores de desintegración catalítica. Un esquema del reactor de microactividad de lecho fijo se ilustra en la Figura 1.11. En una prueba típica, el catalizador (4 g)

se empaca como un lecho en el reactor (1), el cual está soportado en un horno vertical (2) con un controlador de temperatura. El lecho se purga con nitrógeno (3), hasta alcanzar una temperatura de precalentamiento de aproximadamente 482°C. Es entonces cuando la carga precalentada se inyecta (4). Por lo regular los tiempos de inyección fluctúan entre 40 a 120 s. Después del ciclo de inyección los hidrocarburos que permanecen adsorbidos en el catalizador son eliminados con una purga de nitrógeno. Los productos líquidos se colectan en un recipiente (5) mientras que el volumen de gas se determina por el desplazamiento del agua en un recipiente graduado (6). Los productos se analizan mediante un cromatógrafo, y el catalizador se analiza para determinar la cantidad de coque producido

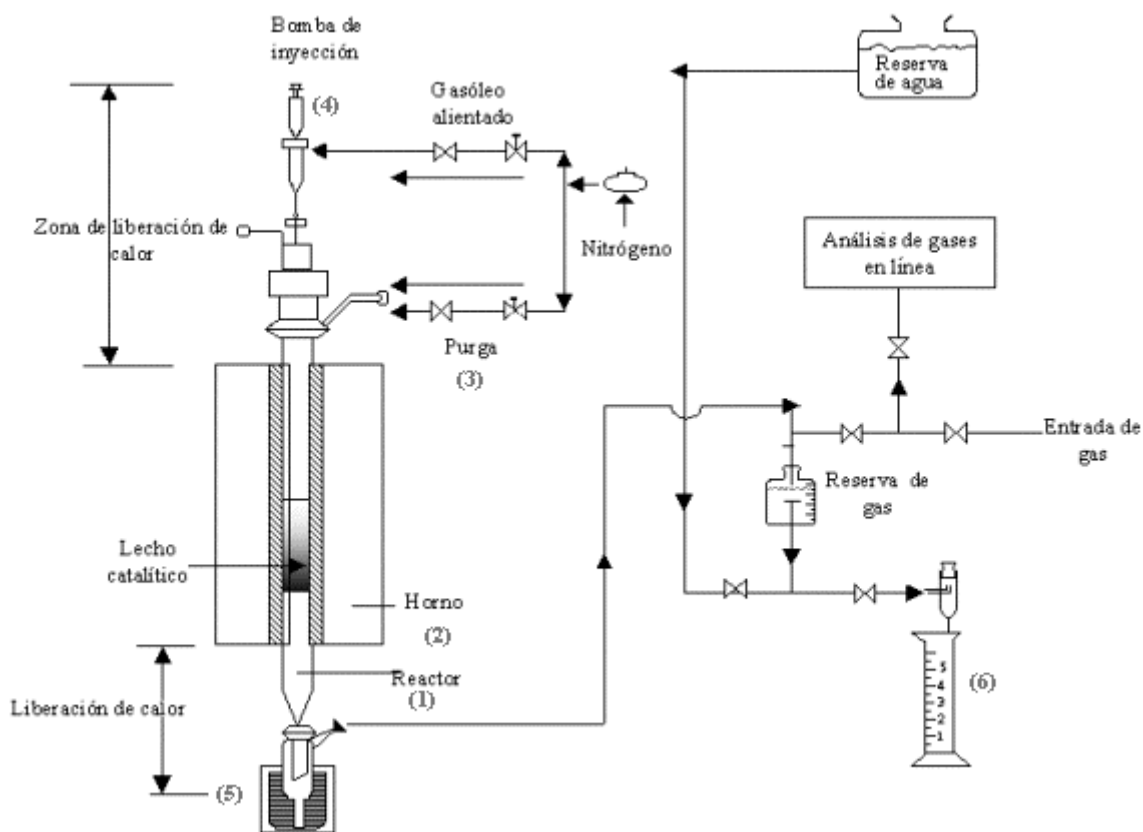


Figura 1.11 Esquema típico de una unidad de microactividad de lecho fijo (Engelhard Corporation)^[49].

El principal objetivo de esta prueba es obtener la actividad del catalizador en la conversión de cargas estándar, sin embargo también permite obtener información adicional sobre la

selectividad de rendimientos de productos, y el efecto de las variables de operación sobre las cargas alimentadas. Debido a su relativa simplicidad y bajo costo, además de requerir solo pequeñas cantidades de catalizador y gasóleo de carga, la prueba MAT se utiliza ampliamente en la caracterización y en la predicción del desempeño de catalizadores a nivel industrial^[64]. Sin embargo su utilidad se ve reducida debido a los siguientes aspectos ^[8,63].

- a) Los tiempos de contacto que se utilizan en la prueba MAT, no son representativos de la operación comercial donde se emplean tiempos de contacto de 2 a 10 S. Durante este tiempo el catalizador de FCC se desactiva rápidamente por la deposición de coque, lo cual implica que las reacciones subsiguientes se llevan a cabo sobre un catalizador mayormente desactivado. Además entre mas tiempo de contacto se tenga, se favorecen las reacciones de sobredesintegración, deshidrogenación etc. y esto se ve reflejado en la distribución de productos principalmente en una menor producción de olefinas y en un mayor rendimiento de coque.
- b) La presión parcial del reactivo es mucho menor que en la unidad comercial, principalmente cuando se emplea un gas de arrastre.
- c) Pequeñas cantidades de producto disponibles, debido a la pérdida de producto líquido.
- d) Operación isotérmica.
- e) Tipo de contacto catalizador-reactivo ó régimen de flujo (lecho fijo)
- f) Competencia entre reacción y adsorción y efectos difusivos.

Algunos investigadores se han dado a la tarea de modificar esta prueba para superar las desventajas^[20,48]. Entre las más importantes se encuentra la realizada por Wallestein^[74] en donde se sustituye el reactor cilíndrico por un lecho anular, además de modificaciones en los contenedores y en la parte de precalentamiento de la carga. Con esto se reduce el tiempo de inyección de la carga hasta 12 segundos, además el nuevo sistema de recolección permite obtener un incremento en la recuperación de productos del 87 % hasta 99 %.

- **Reactor de lecho transportado**

Este tipo de reactor opera en estado estable con un reemplazo del catalizador de manera continua y con un régimen isotérmico.

La Figura 1.12 muestra una unidad en línea ésta consiste de cinco secciones: zona de alimentación del catalizador (1), zona de alimentación de la carga (2), reactor (3), separador (4) y sección de condensación (5). El catalizador se alimenta con un flujo de 2 a 20 g/min. Se emplea un flujo de nitrógeno como gas de arrastre (600 a 1000 ml/min) el cual transporta las partículas catalíticas de la zona de precalentamiento hasta el reactor. Se emplean temperaturas de precalentamiento 873 K a 1023 K (600 a 750°C). El gasóleo de carga de alimentación es suministrado por medio de una bomba de inyección con un flujo volumétrico en el rango de 2 a 5 g/min; antes de entrar al reactor la carga se precalienta a una temperatura de 673 K (400°C). La inyección de la carga es perpendicular al flujo de catalizador en el reactor. El tiempo de residencia para este tipo de reactores varía en el rango de 0.1 hasta 5 S. Estos tiempos se manipulan mediante la variación de la longitud del reactor y el flujo de gas acarreador. El catalizador se colecta en un tanque de lecho fluidizado, en donde se lleva a cabo el agotamiento con un flujo de nitrógeno (300-600 ml/min)^[27,28].

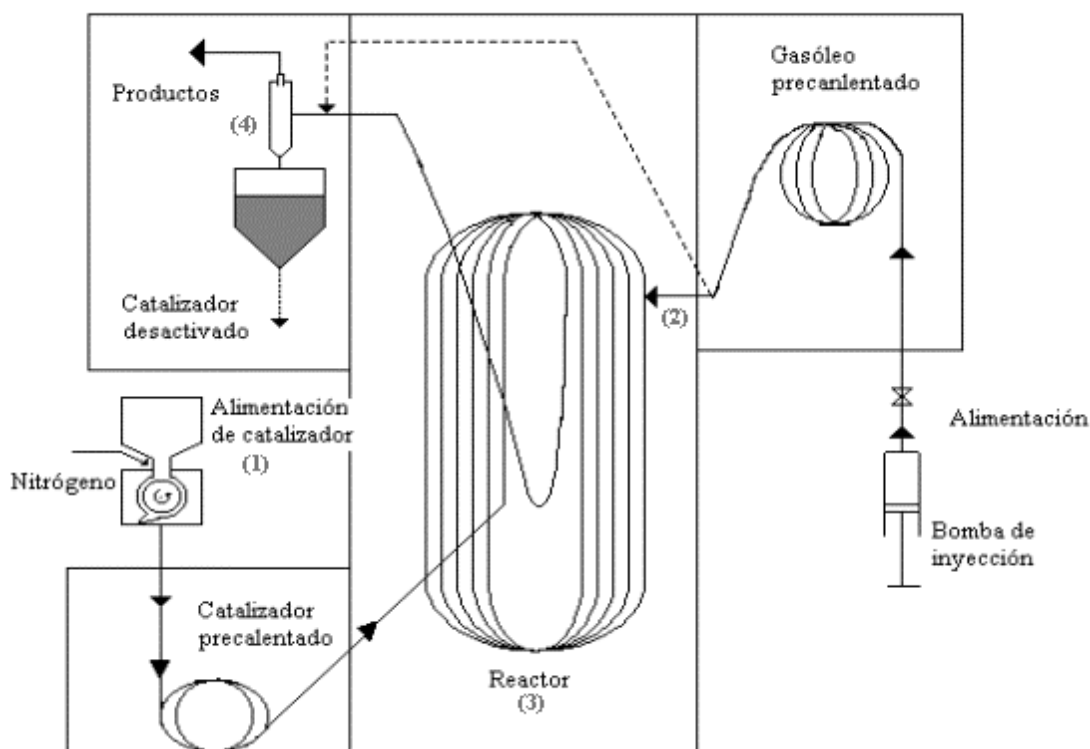


Figura 1.12 Representación esquemática de un Micro-riser.

La principal ventaja de este tipo de reactor es la capacidad de predicción de rendimientos en tiempos de contacto cortos, equivalentes a los empleados a escala industrial. En algunos estudios realizados en reactores tipo *riser*, se ha evaluado la importancia de la desactivación del catalizador no sólo ocasionada por el coque proveniente de las reacciones de desintegración, sino también por el coque que se deposita en el primer contacto del catalizador con la carga de alimentación la cual contiene precursores de coque^[21]. Para poder evaluar la primera formación de coque en el catalizador es necesario emplear tiempos de residencia muy cortos, de hecho en el estudio antes mencionado, se emplearon tiempos entre 0.3 y 4.5 S, los cuales hasta el momento son imposibles de emplear en reactores de lecho fijo MAT o de lecho fluidizado (Tecnología ACE-RTM).

- **Reactores de lecho fluidizado**

Otro tipo de reactores también utilizados para estudios catalizadores de FCC, son los de lecho fluidizado^[33]. En estos la fluidización se lleva a cabo con el uso de un gas inerte mientras que la carga se alimenta de manera continua durante un lapso de tiempo. Al igual que los reactores de microactividad de lecho fijo, los reactores de lecho fluidizado utilizan pequeñas cantidades de reactivos y catalizador, pero tienen la ventaja sobre aquellos de alcanzar un buen mezclado del lecho con lo que se alcanza un excelente control de temperatura y un régimen de operación isotérmica.

- a) **Reactor simulador del riser**

Los reactores de recirculación interna (reactor tipo *Berty*) con alimentación continua son usados en el laboratorio, principalmente en la evaluación de catalizadores y para la determinación de una cinética de reacción^[6]. La evaluación de catalizadores de FCC también se lleva a cabo utilizando un reactor de lecho fluidizado por lote con recirculación interna; denominado *Simulador de Riser* (Figura 1.13), el cual fue desarrollado por Kraemer y de Lasa^[34]. Esta unidad de recirculación interna cuenta con impulsor tipo turbina (1) que se ubica sobre una canasta (2), la cual contiene al catalizador (3) entre placas metálicas porosas (4). La turbina genera la circulación de los gases que son inyectados mediante una jeringa (5), hacia abajo por el anulo externo a la canasta y luego

hacia arriba a través del lecho de catalizador, produciendo la fluidización del mismo. El concepto básico de diseño de esta unidad se basa en un modelo de flujo ideal del tipo pistón para el reactor comercial, suponiendo que la masa de catalizador y la masa de la carga están en contacto desde un inicio y viajan a lo largo del Riser; así, el desplazamiento de un pequeño volumen de control del riser puede asimilarse al tiempo transcurrido en la unidad de laboratorio. Las condiciones de operación de este reactor (temperatura, tiempo de contacto, relaciones catalizador/aceite, fluidización, mezclado, etc.) son similares a las de una unidad comercial ^[3,18,19]. Un esquema del equipo experimental utilizado se presenta en la Figura 1.13.

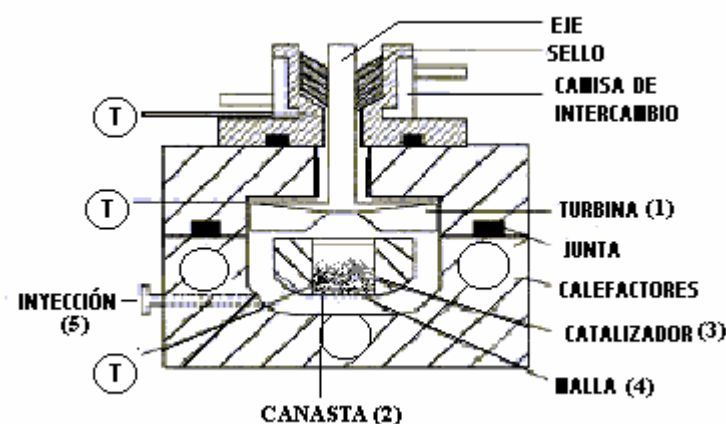


Figura 1.13 Representación esquemática del reactor simulador del *Riser*.

b) Reactores de lecho fluidizado confinado

En este tipo de reactores se emplea un mínimo de reactivos y de catalizador y la carga se alimenta continuamente durante un cierto periodo por lo regular superior a los empleados industrialmente. Entre las ventajas que ofrece este sistema, se encuentra un buen control de temperatura por lo que se alcanza un régimen isotérmico, además de que debido al fenómeno de fluidización el coque se deposita de manera uniforme sobre el catalizador, sin embargo tienen la desventaja de emplear tiempos de contacto más largos a los empleados industrialmente. Las condiciones de operación típicas empleadas en este tipo de reactores se resumen en la Tabla 1.3. Mediante esta tecnología (ACETM) se obtienen aproximaciones de rendimientos cercanos al industrial ^[40,41].

TABLA 1.3
Condiciones de operación de diversas pruebas en reactores
de lecho fluidizado

Condiciones	Unidades	^c ACE™	^d e-μFFB	IMP
Masa de catalizador	g	9	10	2.25-12.75
Masa de gasóleo	g	1.8	2.0	0.3-3.0
C/O	g/g	5	5	3.0-7.5
Tiempo	S	90	24	60-150
WHSV	h ⁻¹	8	30	8
Temperatura	K	800	830	793

^c ACE Technology es una marca registrada por Kayser Technology, Inc.

^d Primer reactor de microescala de lecho fluidizado (e-μFFB)

Mayor detalle sobre la operación y el funcionamiento de la unidad ACE-R™ es presentado en el capítulo 2 de esta tesis. En la Tabla 1.4 se resumen las características más importantes de las principales pruebas empleadas en la evaluación de catalizadores del proceso de FCC a nivel laboratorio, así como las condiciones de operación del reactor industrial.

TABLA 1.4
Condiciones de operación de los diferentes reactores empleados en la evaluación de
catalizadores.

Pruebas	Tipo de reactor	Tiempos de contacto, s	Operación
Microactividad (MAT)	Lecho fijo	40 - 120	Isotérmica
MAT modificada	Lecho fijo	12	Isotérmica
ACE-R™	Lecho fluidizado	30-120	Isotérmica
Micro-riser	Lecho transportado	0.1 - 5	Isotérmica
Simulador del Riser	Circulación interna	1-10	Isotérmica
Riser industrial	Lecho fluidizado	1-5	Adiabática

1.6.2 Modelos cinéticos y modelos de desactivación.

De manera conjunta con la evaluación experimental en reactores de laboratorio y plantas piloto, el modelamiento matemático de los fenómenos físicos y químicos que ocurren en el proceso, es una herramienta ampliamente usada en el proceso de evaluación de catalizadores.

El modelamiento matemático principalmente se puede emplear para estudiar los fenómenos que están involucrados en el proceso catalítico, y adicionalmente obtener información que permita un mayor entendimiento del sistema sin la necesidad de un largo y costoso programa experimental. Por otro lado, el modelo puede ser utilizado para obtener valores de los parámetros físicos y cinéticos que son muy difíciles de obtener mediante la rutina de experimentación. Por último el modelo puede ser usado para complementar la interpretación de los resultados experimentales y explicar así el comportamiento catalítico.

Entre los aspectos más importantes que deben ser considerados en la modelación del proceso de FCC a nivel laboratorio, se encuentra la elección de un modelo cinético acorde con las necesidades de predicción, que incluya de manera obligatoria la desactivación del catalizador la cual juega un papel muy importante en las etapas del proceso de las reacciones de desintegración catalítica. A continuación se describe un estado del arte de los principales modelos cinéticos y de desactivación empleados en estudios de FCC.

En el gasóleo de carga del proceso de desintegración catalítica así como en el producto desintegrado existe un gran número de especies presentes. En una carga típica al proceso FCC, normalmente se tienen hidrocarburos con rangos de ebullición que varían de 493 K a 803 K (220°C a 530°C), en donde están presentes miles de especies moleculares lo que hace extremadamente difícil la caracterización y descripción cinética rigurosa de la desintegración a nivel molecular. Dicha diversidad de moléculas, hace necesario agrupar especies en pseudocomponentes, para obtener un sistema de ecuaciones de rapidez de reacción cinéticas sencillo y manejable ^[18]. En el desarrollo de modelos cinéticos de la desintegración catalítica el primer método para obtener una representación cinética fue la agrupación de moléculas en cortes de destilación. Un criterio para establecer estos agrupamientos se basa en las temperaturas de ebullición y los pesos moleculares de los grupos de las especies en el sistema de reacción. Varios autores emplearon esta técnica para proponer modelos cinéticos al proceso, en los que destacan los siguientes:

El primero de los trabajos en el cual se emplea directamente la técnica de agrupamientos, fue realizado por Blanding, en este modelo sólo se consideran 2 agrupamientos (Figura 1.14): el gasóleo de vacío alimentado y los productos de reacción más el gasóleo no reaccionado ^[9].

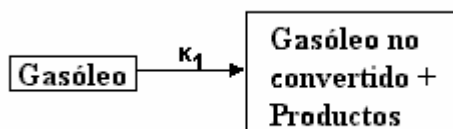


Figura 1.14 Modelo cinético de dos agrupamientos.

Uno de las aportaciones más importantes de este trabajo es la consideración de una cinética de segundo orden para el gasóleo. Esta consideración esta basada en el hecho de que el gasóleo es una mezcla de hidrocarburos compleja, que provoca una amplia variedad de velocidades de reacción de desintegración, las cuales ocurren en paralelo y simultáneamente con diferentes constantes cinéticas, en consecuencia el orden de reacción es más grande que uno. La expresión general para la tasa de reacción de la carga alimentada esta dada en la Ecuación 1.8.

$$R_A = -\frac{dy_A}{dt} = \mathbf{K}y_A^2 \quad (1.8)$$

La contribución de la desactivación del catalizador se incluye directamente en el valor de constante \mathbf{K} , la cual tiende a disminuir con el tiempo de avance de la reacción.

Nace y Weekman^[54] desarrollaron un modelo de tres agrupamientos gasóleo no convertido, gasolina y gases más coque (Figura 1.15). Este modelo ha sido utilizado en muchos estudios cinéticos de FCC ^[24,34,62] debido a su sencillez y a que contiene el menor número de parámetros cinéticos a estimar, sin embargo tiene la limitante de agrupar al coque con los gases ligeros, siendo el coque una especie muy importante para determinarse por sí sola, ya que éste proporciona el calor requerido para el calentamiento y la vaporización de la carga de alimentación y para llevar a cabo las reacciones de desintegración las cuales son altamente endotérmicas. Además estos dos compuestos tienen características muy diferentes.

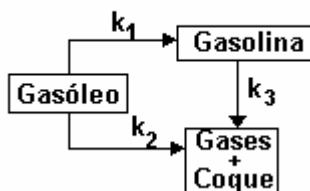


Figura 1.15 Modelo cinético de tres agrupamientos^[54].

El modelo considera cinéticas de segundo orden para la desintegración del gasóleo, mientras que la desintegración de la gasolina hacia gases y coque se considera como de primer orden^[9]. Las expresiones de la velocidad de reacción para cada uno de los agrupamientos, se muestran a continuación:

$$\frac{dy_A}{dt} = (-k_1 y_A^2 - k_3 y_A^2) \varphi = -(k_1 + k_3) y_A^2 \varphi = k_0 y_A^2 \varphi \quad (1.9)$$

$$\frac{dy_G}{dt} = (k_1 y_A^2 - k_2 y_G) \varphi \quad (1.10)$$

$$\frac{dy_E}{dt} = (k_3 y_A^2 - k_2 y_G) \varphi \quad (1.11)$$

En este trabajo se emplean dos expresiones para la desactivación, una para representar la desactivación a tiempos menores a 20 S (Ecuación 1.11) y una para tiempos superiores (Ecuación 1.12).

$$\varphi = A t_c^{-m} \quad (1.12)$$

$$\varphi = e^{-\alpha t_c} \quad (1.13)$$

donde m y α son constantes de desactivación.

En ambos casos la desactivación (φ) es una función del tiempo de contacto (t_c), esta suposición esta basada en el trabajo desarrollado por Voorhies^[72], donde se obtiene una expresión para la producción de coque en función del tiempo de contacto (Ecuación 1.14).

$$C_c = A t_c^n \quad (1.14)$$

donde A y n son constantes que dependen de la temperatura, del tipo de catalizador y de la carga empleada.

Algunas de las expresiones de este tipo más empleadas son las siguientes^[51]:

$$\varphi = \varphi_0 - k_d t_c = 1 - k_d t_c \quad (1.15)$$

$$\varphi = \frac{1}{1 + k_d t_c} \quad (1.16)$$

$$\varphi = \frac{1}{(1 + 2k_d t_c)^{0.5}} \quad (1.17)$$

$$\varphi = \exp^{-k_d t_c} \quad (1.18)$$

Es importante señalar, que bajo esta suposición se ignora el origen del coque, por lo que no hay una relación entre la actividad y las propiedades del gasóleo alimentado.

Otros autores como Yen y colaboradores^[80] y Lee y colaboradores^[38] expandieron el modelo de tres agrupamientos a 4, mediante la separación del coque y los gases. En este modelo se retoma la suposición hecha por Weekman, en cuanto a órdenes de reacción, incorporando el modelo exponencial de desactivación (Ecuación 1.13). El tipo de expresiones cinéticas en estos modelos es semejante a las expresiones del modelo anterior solo se separan las reacciones de los gases y coque. Algunos modelos de cuatros agrupamientos separan la carga en aceite cíclico ligero y pesado^[62].

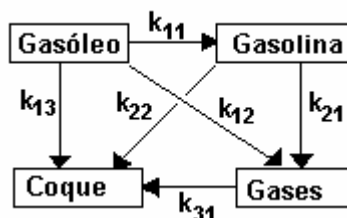


Figura 1.16 Modelo cinético de cuatro agrupamientos.

Algunos autores han propuesto modelos cinéticos de cinco agrupamientos, separando la carga de alimentación del gasóleo ligero primario^[43]. En otros modelos se ha dividido el agrupamiento del gasóleo alimentado en aceite cíclico pesado y ligero y en el gasóleo residual o de vacío^[14,45], lo que lleva al desarrollo de modelos de 6 o más pseudocomponentes. Weekman^[77], Wociechowsky y cols.^[78], Jacob y cols.^[30], Corma y cols.^[15] y Kraemer y cols.^[34] desarrollaron modelos con más de seis pseudocomponentes, separando éstos en grupos funcionales de hidrocarburos como lo son las parafinas (alquenos y alcanos principalmente), los nafténicos y los aromáticos, sin embargo dichos modelos requieren de un gran número de datos experimentales para la evaluación de los parámetros cinéticos, además de la demanda de técnicas analíticas de mayor precisión. En el caso particular del modelo desarrollado por Jacob^[30], este tiene la desventaja de agrupar al igual que lo hace Weekman^[77] los compuestos gaseosos con el coque. Otro ejemplo de este tipo de modelos

es el desarrollado por Hagelberg y colaboradores^[26], donde se propone un modelo de ocho agrupamientos: gasóleo, gas LP, gas seco y coque, mientras que la gasolina es dividida en parafinas, olefinas, nafténicos y aromáticos. La red de reacciones de este modelo se muestra en la Figura 1.17.

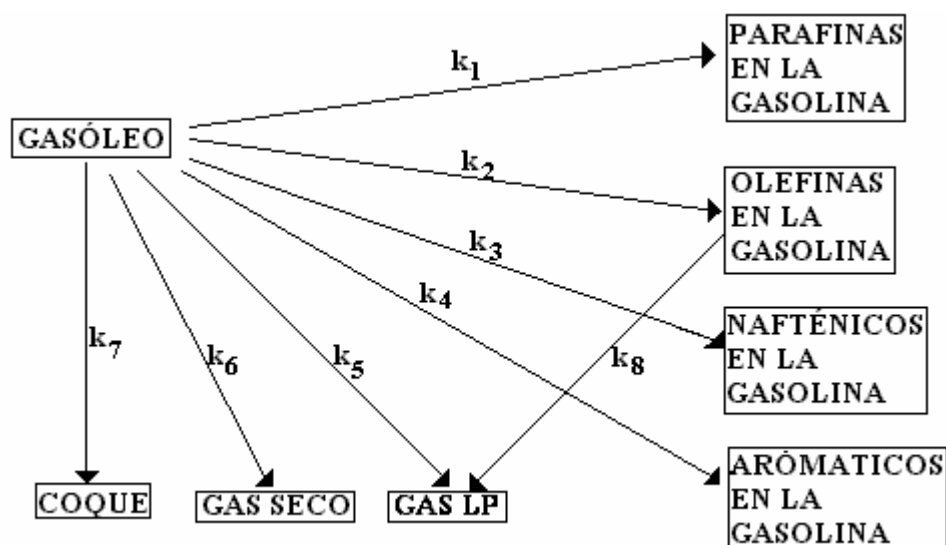


Figura 1.17 Modelo cinético de ocho agrupamientos^[71].

En este trabajo se considera que las reacciones de gasóleo son de segundo orden mientras que la de gasolina es de primer orden. Además como se observa en la red de reacción, solo se considera que las olefinas presentes en la fracción de gasolina producen gas LP, esta suposición se basa en el hecho, de que las olefinas se desintegran mas rápidamente que los compuestos nafténicos y parafínicos de igual peso molecular^[71]. La actividad del catalizador en este trabajo esta dada por la ecuación 1.19.

$$\phi = \exp(-\alpha Cc) \tag{1.19}$$

Como podemos observar en este caso la desactivación es una función del coque depositado sobre el catalizador, este tipo de expresiones se basa en los trabajos desarrollados por Froment y colaboradores^[25] En éstos se relaciona la pérdida de actividad catalítica directamente con el coque depositado sobre el catalizador, es decir el coque adsorbido (Cc), mediante constantes de desactivación (α). En base a observaciones experimentales, Froment y Bischoff proponen las siguientes expresiones para la desactivación catalítica (ecuaciones 1.20 a 1.22):

$$\varphi = 1 - \alpha Cc \quad (1.20)$$

$$\varphi = \frac{1}{1 + \alpha Cc} \quad (1.21)$$

$$\varphi = \exp(-\alpha Cc) \quad (1.22)$$

En las expresiones anteriores la desactivación es una función directa del coque contenido en el catalizador y no del tiempo de contacto. En este mismo trabajo Froment demostró^[25] que la desactivación del catalizador no puede ser una función directa del tiempo, a menos que la formación de coque no dependa de la concentración de las especies reactivas. De tal forma que en un modelo de desactivación del tipo $\varphi = f(\alpha, t_c)$ la constante de desactivación α en realidad es una función de las condiciones de operación como lo es la temperatura de reacción, el tiempo de residencia etc. las cuales determinan el depósito de coque, por lo tanto la aplicación de expresiones del tipo $\varphi = f(t_c)$ está estrictamente limitada a las condiciones que prevalecieron durante su determinación. En base a estas teorías se han propuesto modelos de desactivación en función del coque que se deposita sobre el catalizador^[23,41,63].

El método más avanzado para la representación cinética, es el método del “evento simple” el cual fue propuesto por Froment G. F. y cols.^[5,67,79]. Este método permite la descripción mecanística de la desintegración catalítica basándose en los pasos elementales de los mecanismos de reacción que involucran la formación de iones carbenios. Debido a la gran complejidad analítica por la gran cantidad de reacciones presentes y a las limitaciones computacionales, la aplicación de este método a una carga industrial no es una tarea fácil por lo que algunos autores como Landeghem y colaboradores^[37] proponen un modelo molecular intermedio. En este modelo se definen agrupamientos basados en las funciones químicas de un corte típico y se toman en cuenta las reacciones de parafinas, naftenos y aromáticos. Otro método basado en las reacciones moleculares de agrupamientos de compuestos, es el método llamado “Agrupamientos de estructura orientada” desarrollado por Quann y Jaffe^[58], en donde las transformaciones químicas están dadas en términos de moléculas presentes en el gasóleo de carga, sin embargo al igual que los anteriores requieren una mayor capacidad analítica para evaluar los parámetros cinéticos de los modelos.

En cuanto al modelado de los reactores empleados en la evaluación de catalizadores, este depende únicamente del tipo de reactor empleado (lecho fijo, lecho fluidizado, lecho transportado, etc.), en realidad la mayor diferencia radica en el modelo cinético. En el estudio realizado por Kraemer y de Lasa^[34], el reactor simulador del riser se modela como un reactor continuo de tanque agitado que opera isotérmicamente, por otro lado en la cinética de reacción no se consideran las reacciones por desintegración térmica, únicamente se toman en cuenta las reacciones por desintegración catalítica. En el modelo cinético se consideran tres agrupamientos.

En este trabajo solo se modela la fase gaseosa del reactor, mientras que la parte sólida (catalizador) esta incluida en el modelo cinético, de esta forma el balance de masa dentro del reactor para el gasóleo (y_1) esta dado por la ecuación 1.23.

$$-\frac{dy_1}{dt} = M_c w^{n-1} k_0 \varphi(t) y_1^n \quad (1.23)$$

donde n es el orden de reacción, el cual normalmente es de segundo orden, sin embargo en este caso este se considera como una variable, M_c es el peso del catalizador y $k_0 = k_1 + k_2$. Por otro lado la función desactivación esta representada mediante una expresión exponencial^[51].

$$\varphi(t) = \varphi_0 \exp(-\alpha t) \quad (1.24)$$

El balance para la gasolina esta dado en la ecuación 1.25.

$$-\frac{dy_2}{dt} = M_c \left[w_0^{n-1} k_1 y_1^n - k_3 y_2 \right] \varphi(t) \quad (1.25)$$

Si bien con este modelo se reproducen adecuadamente la conversión, los rendimientos y la selectividad de productos, el modelo no considera algunos de los principales fenómenos que ocurren en el proceso, como lo son la adsorción y desorción de compuestos así como el transporte difusional, el cual como ha sido analizado por diversos autores^[1,44,54] juega un papel muy importante en el proceso FCC. Considerando lo anterior en el estudio de la difusión y la reactividad del gasóleo realizado por Al-Khattaf y de Lasa^[1], este efecto se introduce en la modelación del reactor simulador del riser. En este caso se considera un modelo de cuatro pseudocomponentes, sin embargo se conservan las suposiciones hechas en por Kraemer y de

Lasa^[34] para el modelado del reactor, por lo que el balance de masa para cada compuesto esta dado por las ecuaciones 1.26 a 1.29.

$$-\frac{V}{W} \frac{dC_{GOV}}{dt} = \eta_1 k_o \phi_{int} C_{GOV}^2 = \eta_1 (k_1 + k_{31} + k_{32}) \phi_{int} C_{GOV}^2 \quad (1.26)$$

$$-\frac{V}{W} \frac{dC_{GNA}}{dt} = v_1 \eta_1 k_1 \phi_{int} C_{GOV}^2 - \eta_2 \phi_{int} (k_{21} + k_{22}) C_{GNA} \quad (1.27)$$

$$-\frac{V}{W} \frac{dC_{GL}}{dt} = v_2 \eta_1 k_{31} \phi_{int} C_{GOV}^2 + v_3 \eta_2 \phi_{int} k_{21} C_{GNA} \quad (1.28)$$

$$\frac{dC_{Coque}}{dt} = (v_4 \eta_1 k_{32} \phi_{int} C_{GOV}^2 + v_5 \eta_2 k_{22} \phi_{int} C_{GNA}) MW_c \frac{W}{m_{GOV}} \quad (1.29)$$

En este caso W y V son el peso de los cristales de zeolita en el catalizador y el volumen del reactor respectivamente, mientras que v_1, v_2, v_3, v_4 y v_5 , son los coeficientes estequiométricos.

Como se puede observar en las ecuaciones gobernantes de este sistema, las limitaciones difusionales están incluidas en el modelo mediante dos factores de efectividad, η_1 y η_2 , el primero de ellos esta asociado con el rompimiento del gasóleo sobre los cristales de zeolita y se considera que su valor es mucho más pequeño que uno ($\eta_1=0.081$), mientras que el segundo se relaciona con las reacciones secundarias sobre los cristales de zeolita y se supone un valor muy cercano a uno. En ese trabajo se desprecian las restricciones por transferencia de masa en la matriz del catalizador. Sin embargo es importante apuntar que si bien los sitios activos en la matriz tienen una menor actividad y selectividad desintegradora que los sitios de zeolita, también juegan un papel importante en la difusión intrapartícula ya que éstos tienen como propósito mejorar la desintegración de fondos mediante el rompimiento de moléculas muy grandes que son incapaces de entrar a los pequeños poros de la zeolita.

Bidabehere y Sedran^[7], en su modelo para este reactor incluyen la adsorción de manera simultanea con la difusión y la reacción en el componente zeolítico. En este caso, nuevamente el reactor es modelado como un reactor continuo idealmente mezclado, y a diferencia de los modelos anteriores también se incluye el balance en las partículas catalíticas, básicamente en los poros de la zeolita. Bajo estas consideraciones el balance de masa para el reactivo dentro de los poros de la zeolita esta dado por la ecuación 1.30.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D_{eff} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \right] - K_{eq} \theta \quad (1.30)$$

donde θ representa la concentración del reactivo adsorbido, y se relaciona con la concentración del mismo reactivo en la fase gas mediante la constante de Henry^[56]. Como condiciones de frontera se considera que en la superficie de la partícula ($r=r_c$) $\theta(r_c,t)=K_{eff}*C(t)$ donde $C(t)$ es la concentración del reactivo en la fase gas. Es importante notar que aún cuando el modelo considera la adsorción de reactivos, no incluye la desactivación del catalizador.

Otros autores como Sapre y Leib^[62], han representado el reactor de lecho fluido confinado, con un modelo de dispersión axial, de manera que el grado de burbujeo o fluidización se incluye directamente en el coeficiente de dispersión como se muestra en la Ecuación 1.31.

$$\epsilon D_A \frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{d(u C_A)}{dz} = \sum r_i(C_A, t) \quad (1.31)$$

Las condiciones de frontera en este caso están dadas por las Ecuaciones 1.32 y 1.33.

$$\text{en } z = 0 \quad u(C_{Ao} - C_A) = -\epsilon D_A \frac{dC_A}{dz} \quad (1.32)$$

$$\text{en } z = L \quad \frac{dC_A}{dz} = 0 \quad (1.33)$$

En este caso la velocidad de reacción esta dada por la siguiente expresión.

$$r_i = \frac{k_i \phi_i z_i C_A^2 \rho_b}{1 + k_{HAi} C_A} \quad (1.34)$$

donde ϕ_i es la función de desactivación, z_i la fracción másica de la zeolita o de los componentes de la matriz del catalizador y el termino del denominador corresponde a la inhibición de la reacción por la adsorción competitiva, donde k_{HAi} es el coeficiente de adsorción.

Como podemos observar, este modelo incluye la adsorción, la reacción y la desactivación del catalizador directamente en el término de reacción, por lo que nuevamente no se lleva a cabo un balance dentro del sólido.

1.7 Justificación del modelo.

Como se ha podido observar en los párrafos anteriores, existe una gran variedad de modelos cinéticos los cuales se incorporan a modelos de reactores, dependiendo del sistema utilizado. Además cada uno de ellos esta dirigido a fines específicos de acuerdo a las necesidades de predicción que se requieran, en algunos casos, esta necesidad de predicción es mayor, con lo cual una buena técnica de modelado cinético, seria el emplear “el método del evento simple” o el “método de agrupamientos de estructura orientada”. Sin embargo también se ha demostrado que los modelos basados en la técnica de agrupamientos (*lumping*), permiten obtener buenas predicciones del rendimiento de los principales productos de desintegración, de los niveles de conversión de cargas y de las selectividades hacia productos, así como de la actividad del catalizador, todo esto sin la necesidad de una mayor capacidad analítica como la que es requerida en los modelos más sofisticados. Por otro lado, parte fundamental del proceso de desintegración es el catalizador, dentro del cual ocurren una serie de procesos importantes como lo son la transferencia de masa, la adsorción y desorción de especies sobre los sitios activos incluyendo el depósito de coque lo que origina la desactivación y la misma reacción de rompimiento. En la mayoría de modelos presentados, la fase sólida se incluye dentro de los parámetros de desactivación o bien dentro de la misma cinética, sin embargo bajo estas consideraciones, no se puede hacer un análisis detallado de lo que sucede dentro de la partícula catalítica como es la adsorción y desorción de hidrocarburos, la transferencia de masa intrapartícula y la misma reacción. Por lo anterior resulta interesante e innovador incluir en el modelo del reactor, la fase sólida, como una unidad aparte de la fase fluida pero acoplada a esta mediante los procesos de transporte interfacial.

Basándose en este hecho en este trabajo se propone un modelo cinético descrito en términos de **seis agrupamientos**, los cuales permiten obtener una descripción adecuada de los principales productos del proceso de desintegración que son de interés en la evaluación de catalizadores. En cuanto al reactor este es modelado como un reactor continuo de tanque agitado donde se toman en cuenta dos fases: el gas y el sólido (partículas catalíticas) ya que es en este último donde ocurren las reacciones de desintegración, y los fenómenos de transferencia de masa intrapartícula,

así como los fenómenos de adsorción y desorción. La descripción de unidad de reacción y de los materiales empleados en el programa experimental se presenta en el capítulo 2 de este trabajo.

El modelo cinético describe las reacciones de desintegración catalítica que ocurren en un reactor de lecho fluidizado (ACE-RTM) y toma en cuenta la adsorción y desorción de agrupamientos sobre los sitios activos del catalizador, así como la desactivación del catalizador mediante una expresión en función del coque depositado sobre el catalizador. En este trabajo se considera una función del tipo exponencial (Ecuación 1.22), que permite predecir de manera sencilla el efecto de la carga y el catalizador los cuales están incluidos en un parámetro de desactivación, este tipo de expresión se emplea con el fin de reducir el número de parámetros cinéticos a evaluar. La descripción de este modelo se presenta en el capítulo 4.

No obstante, el modelo como herramienta carece de utilidad alguna si no es correctamente validado con datos experimentales, por lo cual se propone un programa experimental en el reactor de lecho fluido confinado ACE-RTM, utilizando dos cargas de alimentación y dos tipos de catalizadores. Este programa y los resultados obtenidos $\varphi = 1 - \alpha C_c$ se presentan y detallan en el capítulo 3 de este trabajo. Finalmente en el capítulo 5 se muestran los resultados obtenidos con este modelo, así como el análisis de los mismos.

Capítulo 2

MATERIALES Y EQUIPO EMPLEADOS EN EL PROGRAMA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta una descripción detallada del micro-reactor empleado en el desarrollo de esta tesis, así como la metodología experimental desarrollada y el procedimiento empleado

2.1 Reactor experimental

2.1.1 Introducción

Históricamente, la prueba de microactividad (MAT) ha sido la herramienta experimental más usada en la evaluación de catalizadores de desintegración catalítica. Actualmente para realizar la evaluación de catalizadores existe la unidad de microreacción de lecho fluido confinado ACE-RTM (*Advanced Catalytic Evaluation Research*) la cual cuenta con la mayoría de los beneficios de la prueba MAT, mientras que al mismo tiempo mejora algunas de las deficiencias como lo es el tipo de contacto catalizador/aceite, y el control de la temperatura.

No obstante que las unidades de microreacción difícilmente reproducen el comportamiento catalítico en las unidades industriales, principalmente en lo que respecta a la hidrodinámica del proceso comercial debido a que el reactor en este caso es un lecho transportado. Estas pueden reproducir de manera adecuada la distribución de productos y las selectividades obtenidas industrialmente, así como los niveles de conversión y actividad del catalizador. En este trabajo el programa experimental se lleva a cabo en una unidad de microreacción de lecho fluido confinado (ACE-RTM), fabricada por la compañía *Xytel*.

La unidad esta constituida básicamente de 5 zonas:

a) Zona de alimentación de gases auxiliares (aire, nitrógeno etc.): En esta zona se alimentan a la unidad los gases auxiliares como nitrógeno y aire. El nitrógeno se alimenta para llevar a cabo la fluidización de la carga, el agotamiento del catalizador y el arrastre de productos, mientras que el aire se utiliza en la regeneración del catalizador y en el enfriamiento del reactor después del quemado de coque.

b) Zona de inyección de la carga: En esta zona se lleva a cabo la inyección del gasóleo a desintegrar. Esta zona consta de una jeringa de inyección y un recipiente donde la carga se precalienta. La carga se inyecta al reactor junto con un flujo de nitrógeno, para asegurar una distribución homogénea en el lecho.

c) Zona de reacción, agotamiento y regeneración del catalizador (reactor). En esta zona se lleva a cabo la desintegración del gasóleo, la cual ocurre cuando la carga se pone en contacto con el catalizador. Otro de los procesos que ocurren es el agotamiento del catalizador, en donde se separa el producto del catalizador mediante un flujo de nitrógeno. Finalmente en esta zona también se lleva a cabo la regeneración del catalizador agotado, donde se recupera la actividad del catalizador, la regeneración se lleva a cabo mediante un flujo de aire. Esta zona esta constituida básicamente por el reactor de lecho fluido confinado.

d) Zona de colección de productos (gaseosos y líquidos): En estas zonas se colectan los productos de reacción tanto gaseosos como líquidos. El producto gaseoso se analiza en línea mediante un cromatógrafo de gases, mientras que el producto líquido se almacena en viales para su posterior análisis.

e) Zona de análisis del CO₂, producido en la regeneración. En esta zona se lleva a cabo el análisis del dióxido de carbono producido en la regeneración del catalizador, lo cual permite cuantificar indirectamente la cantidad de coque producido durante la reacción de desintegración.

2.1.2 Descripción del reactor ^[31,32]

En la Figura 2.1 se muestra el reactor de lecho fluido confinado. El reactor consiste de un tubo de acero inoxidable de 1.6 cm de diámetro cuyo fondo es de forma cónica. La fluidización del material de desintegración catalítica: carga, productos y catalizador se logra mediante un gas inerte, en este caso nitrógeno, el cual se alimenta tanto en el fondo del reactor (1) como en el domo del mismo (2) de manera que se logra un lecho suspendido. El nitrógeno también se utiliza como gas de agotamiento al final del ciclo del proceso de desintegración. El inyector de la carga (3) esta colocado a una altura determinada, con lo cual se establece un punto de inyección (4) dentro del lecho catalítico. En el inyector de carga también puede ser suministrado nitrógeno o

una purga de vapor (5) con lo que se evita que las partículas catalíticas bloqueen el inyector, además de garantizar una mejor dispersión de la carga sobre el lecho catalítico. La carga precalentada se inyecta dentro del reactor y se pone en contacto directo con el lecho catalítico (6).

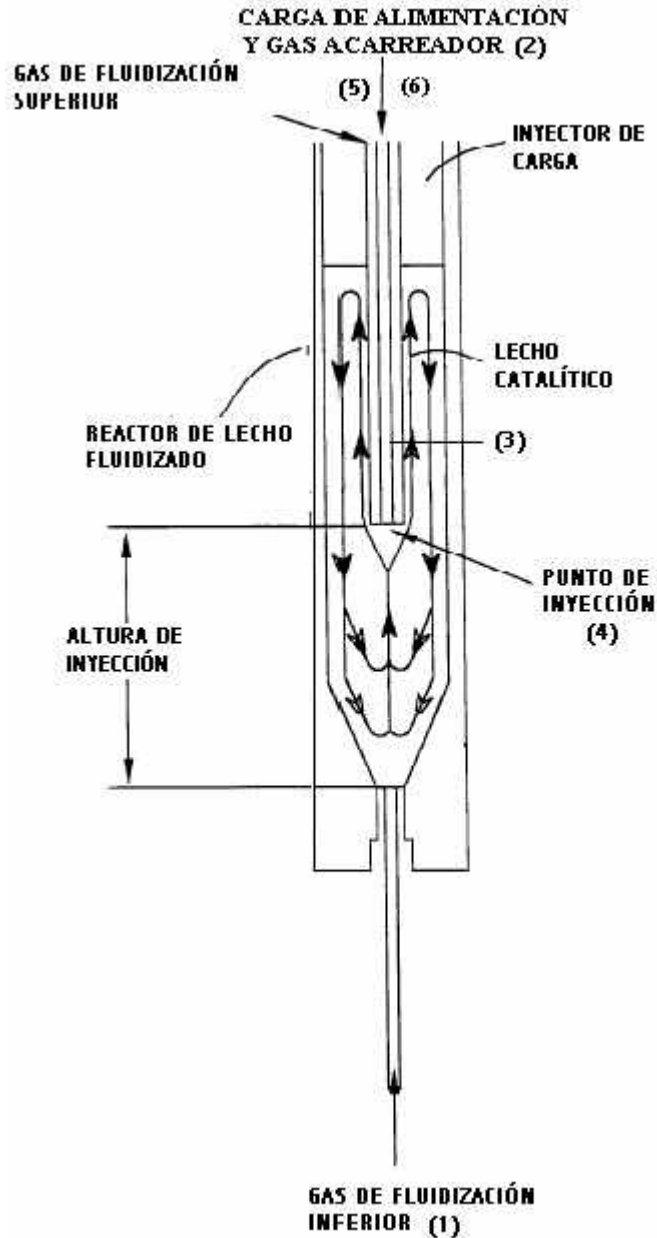


Figura 2.1. Reactor de lecho fluidizado confinado del sistema ACE-RTM[31]

La zona del centro del reactor tiene una menor densidad ya que esta incluye el flujo de gas inerte, los vapores de productos desintegrados además del catalizador. Estos materiales fluyen hacia arriba del lecho catalítico. El tiempo de contacto entre los hidrocarburos y el catalizador se relaciona directamente con la distancia entre el domo del lecho catalítico y el punto de inyección de carga. De esta manera, mediante la calibración de la distancia entre el punto de inyección de la carga y el pico de la cabeza de fondos es posible variar sistemáticamente el tiempo de contacto de la reacción^a.

2.1.3 Descripción de la operación

La planta de microreacción automatizada llamada ACE-RTM emplea una operación cíclica de un solo reactor para simular cada una de las etapas de reacción de una unidad industrial de desintegración catalítica de FCC: reacción, agotamiento y regeneración del catalizador. La Figura 2.2 se muestra un diagrama de flujo simplificado de la unidad de microreacción.

La operación del sistema experimental de reacción comienza con el calentamiento del reactor en el horno hasta la temperatura de reacción. Una vez que se alcanza la temperatura deseada se procede con la adición de una masa conocida de catalizador, por la parte superior del reactor. Después de esto el sistema se cierra y está listo para la corrida de desintegración. Se inyecta la carga al reactor mediante una jeringa de inyección, la cual está calibrada para suministrar la carga con un flujo másico volumétrico programado y un tiempo de inyección dado. En esta etapa la carga de alimentación y el nitrógeno se suministran al mismo tiempo para garantizar la fluidización en el lecho.

Después de un tiempo de inyección de la carga determinado se lleva a cabo el agotamiento del catalizador, el cual se logra mediante un barrido de éste con un flujo de nitrógeno a contracorriente para desorber los hidrocarburos remanentes. Esta etapa se lleva a cabo a la misma temperatura de reacción durante aproximadamente seis minutos. Finalmente se lleva a cabo la regeneración del catalizador a altas temperaturas con lo que se logra el quemado de coque, para llevar a cabo la combustión se emplea un exceso de la cantidad estequiométrica de aire requerida.

^a Información obtenida del Manual de Operación de la unidad de micro reacción ACE-RTM

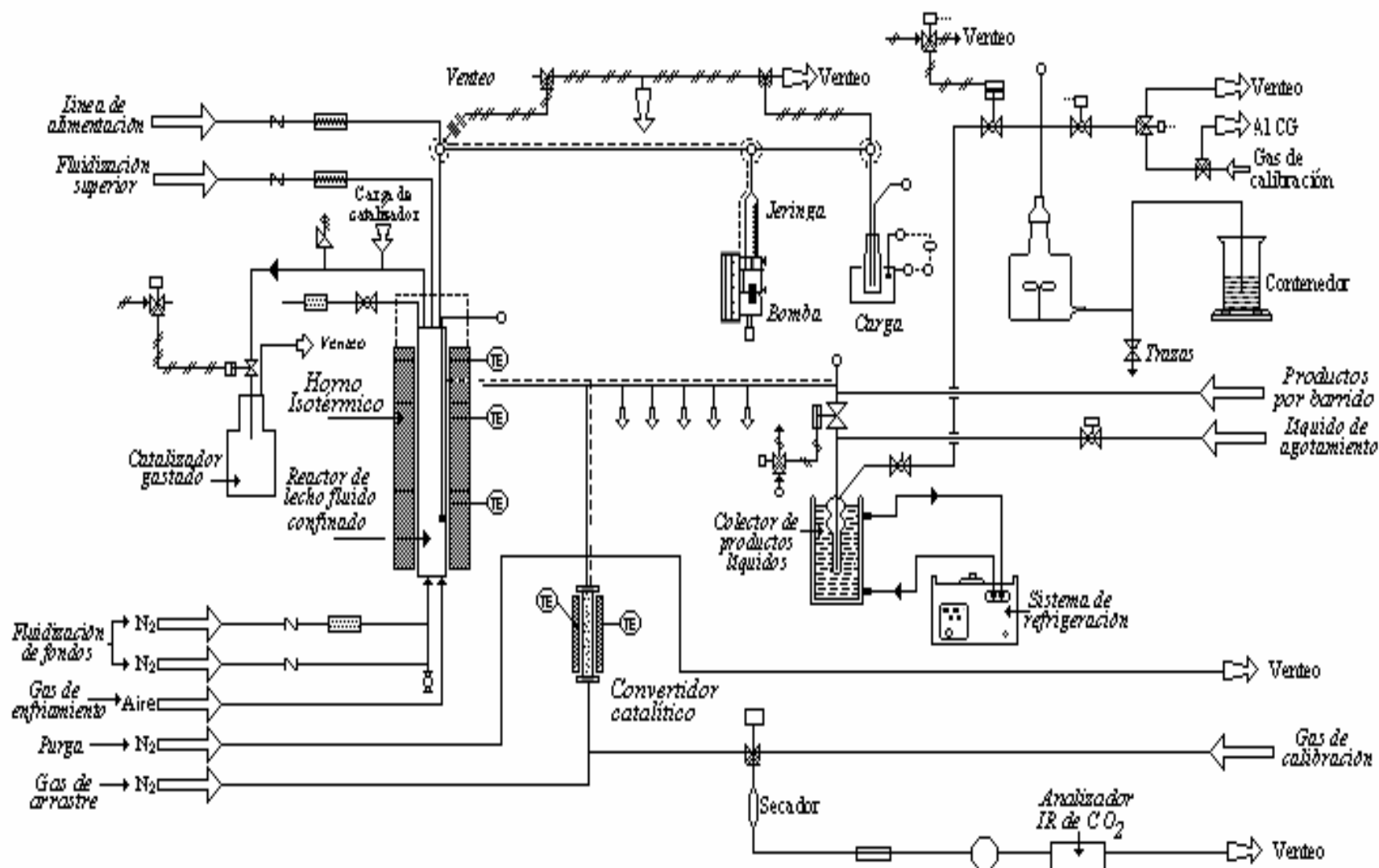


Figura 2.2 Diagrama de flujo de la unidad de micro-reacción automatizada ACE-R™.

2.1.4 Cuantificación de productos

Los productos obtenidos en la unidad ACE-R están constituidos por una fracción líquida, un producto gaseoso y el coque depositado en el catalizador, como se muestra en la Figura 2.3, los dos primeros se analizan por cromatografía de gases, mientras que el coque se cuantifica por espectroscopia de infrarrojo (IR).

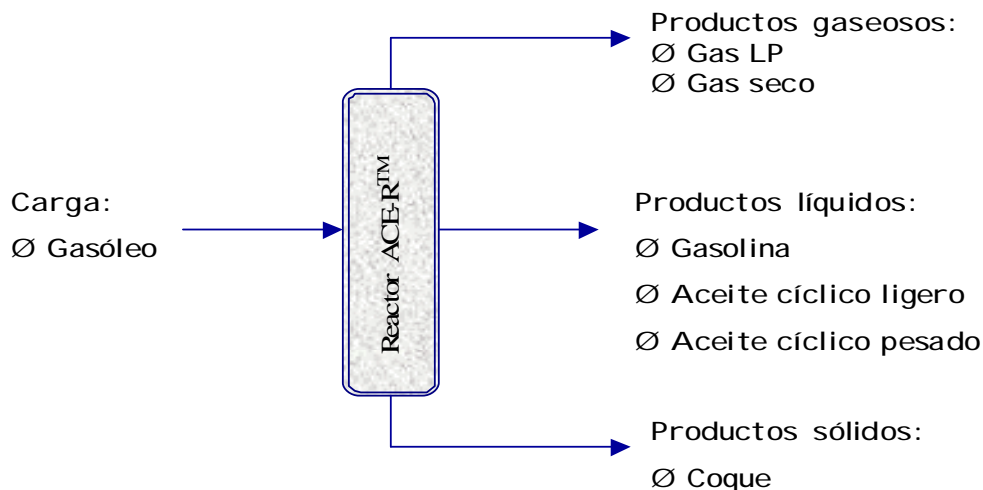


Figura 2.3 Entradas y salidas de reactivos y productos en la unidad de microreacción ACE-R™.

Los productos gaseosos están constituidos por gas seco (hidrógeno, metano, etano y etileno) y gas LP (propano, propileno, n-butano, isobutano, 1-buteno, isobutileno, c-2-buteno, t-2-buteno y butadieno). Para la cuantificación molar del producto gaseoso se utiliza un Cromatógrafo de Gases HP modelo 6890 siguiendo el método de Gases de Refinería (UOP^b-539-97), el cual detecta desde hidrógeno hasta compuestos de seis átomos de carbono. El cromatógrafo tiene dos detectores: un TCD (detector de conductividad térmica) y un FID (detector de ionización de flama), el primero para la cuantificación del hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y metano y el segundo para la cuantificación de los hidrocarburos (C₁ a C₆). Este sistema cuenta con 6 columnas y 4 válvulas multipuertos para efectuar la separación de los componentes.

El producto líquido se analiza mediante Cromatografía de Gases siguiendo el método de Destilación Simulada (ASTM-D-2887). El cromatógrafo HP Modelo 6890, está equipado con un

^b Universal Oil Petroleum

detector de ionización de flama. En este equipo se determina y cuantifica la composición de la **nafta** la cual en este trabajo se considera como la fracción de gasolina, en donde se incluyen compuestos C₅ hasta compuestos de punto de ebullición de 493°K, el aceite cíclico ligero (493-615°C), el aceite decantado y los fondos. La identificación de compuestos en las fracciones de gasolina y aceite cíclico ligero se efectúa mediante el agrupamiento de picos y la determinación de las áreas correspondientes.

La cuantificación del coque se efectúa *in-situ* mediante su combustión. Durante la regeneración del catalizador, el efluente de gases del reactor pasa a través de un convertidor catalítico el cual oxida el CO y los hidrocarburos a CO₂ y H₂O. El H₂O es adsorbido en un secador y el CO₂ se cuantifica en un analizador LECO VIA-500 que cuenta con un detector de infrarrojo, selectivo hacia el CO₂ que se forma durante la combustión del coque. Una integración numérica del volumen diferencial de CO₂ cuantificado en el equipo, proporciona indirectamente el contenido de coque en el catalizador.

2.2 Materiales empleados en el programa experimental

2.2.1 Cargas empleadas

Dos tipos de cargas fueron utilizados en el programa experimental, la primera codificada como Típica la cual corresponde con una mezcla de gasóleos usados como carga de alimentación a la unidad FCC-I de la refinería Miguel Hidalgo en Tula, Hidalgo. La segunda carga es una mezcla sintética de gasóleos la cual se denomina como carga Maya, y se conforma con 38% vol. de gasóleo pesado primario (GPP), 18% vol. de gasóleo ligero de vacío (GLV) y 44% vol. de gasóleo pesado de vacío (GPV). Las proporciones de gasóleos en esta carga, son similares a las utilizadas en una carga Típica de FCC. La caracterización de estas dos cargas a la planta ACE-RTM, se muestra en la Tabla 2.1.

TABLA 2.1Caracterización de los gasóleos de carga empleados en el programa experimental^c

Propiedades	Unidades	Carga Típica Tula, Sep-98: TIPICA	Carga Sintética Maya: Carga MAYA
°API		22.94	24.82
P.E. 20/4 °C	°C	0.9162	0.9052
Peso molecular	g/gmol	387	290
Temperatura de anilina	°K	353	342
Índice de refracción	0/20	1.5130	1.5055
CCR	(% peso)	0.11	0.23
K Factor (UOP)		11.75	11.55
Destilación ASTM-D1160			
TIE, % vol	°K	500	496
5 / 10	°K	595/634	516/526
30 / 50	°K	681/705	580/682
70 / 90	°K	729/767	748/788
TFE	°K	812	821
TPE	°K	707	634
Impurezas			
Nitrógeno total	ppm	1441	1498
Nitrógeno básico	pmp	400	404
Níquel	ppm	0.1	0.07
Vanadio	ppm	0.73	1.08
Sodio	ppm	0.38	<0.02
Hierro	ppm	2.36	0.13
Cobre	ppm	<0.02	0.02
Azufre	% peso	2.03	2.69
Distribución de carbonos			
Carbono en:			
Aromáticos	% peso	22.5	22.2
Nafténicos	% peso	17.0	20.9
Parafínicos	% peso	60.5	56.9
Hidrogeno	% peso	12.6	12.3

2.2.2 Comparación entre cargas

Como se puede observar en la Tabla 2.1, la carga sintética Maya presenta una mayor gravedad específica (grados API), con lo cual podemos suponer que en esta carga se tienen más fracciones ligeras, por ejemplo gasolinas, y menor cantidad de constituyentes pesados (tales como residuos asfálticos) que los encontrados en la carga Típica. Este comportamiento también puede ser

^c Información proporcionada por el Instituto Mexicano del Petróleo.

analizado en función de las temperaturas de ebullición. En la Figura 2.4 se muestra una comparación de temperaturas de ebullición entre ambas cargas, en esta se observa que la carga Maya contiene una mayor cantidad de compuestos ligeros, sin embargo también es evidente la mayor presencia de compuestos pesados, ya que para valores de porcentaje de destilado mayores de 70%, las temperaturas de ebullición son mayores que en la carga Típica. Lo cual se ve reflejado directamente en el peso molecular promedio, el cual es menor en la carga Maya, lo cual a menudo representa una mayor producción de aceite cíclico ligero y algunas veces menor conversión que la correspondiente en fracciones de mayor peso molecular.

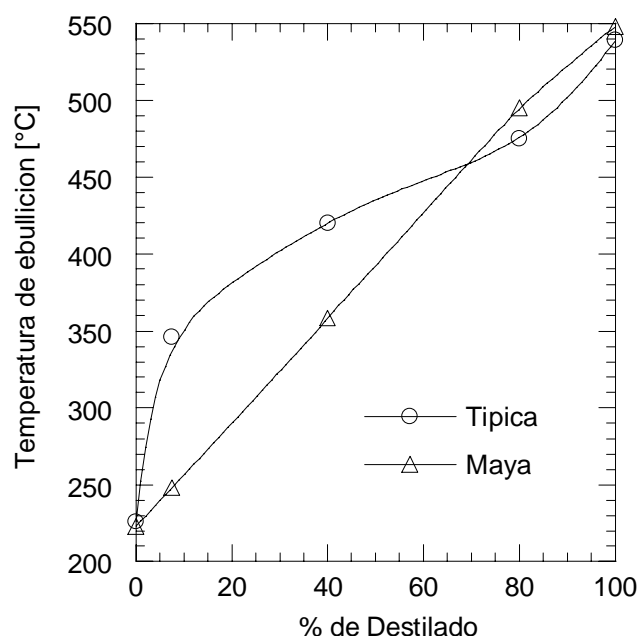


Figura 2.4 Destilación ASTM-D1160 de las cargas empleadas en este trabajo.

Otro punto de comparación entre ambas cargas es el punto de anilina, el cual es usado para determinar la aromaticidad de las cargas. En teoría, la temperatura de anilina se incrementa con la parafinidad y el peso molecular, y disminuye con la aromaticidad. En este caso la carga Típica presenta el mayor punto de anilina (80°C), lo cual concuerda con un mayor peso molecular y un mayor porcentaje de compuestos parafínicos (60.5%) que en la carga Maya (56.9%). Es importante señalar que entre mayor es el carácter parafínico de una carga, está es más fácil de ser desintegrada y los rendimientos de productos líquidos, principalmente gasolina y gas LP, se

incrementan, mientras que la producción de gas seco disminuye^[61]. La diferencia en porcentaje de aromáticos entre ambas cargas es mínima (1.3%), sin embargo en porcentaje de nafténicos la diferencia es importante (aproximadamente 23%).

El índice de refracción, muestra que tan refractaria o aromática es una carga, entre mayor es éste valor, se tiene una menor desintegración, sin embargo en este caso la diferencia en índices de refracción entre ambas cargas es mínimo (0.5%) por lo que esto no es un buen punto de comparación. Por su parte el factor K de las cargas, es una indicación de la desintegración, un valor más alto del factor K, indica un incremento en el carácter parafínico de la carga y por lo tanto una mejor desintegración. El factor K en la carga Típica es 2% mayor que el de la carga Maya, lo cual indica un mayor carácter parafínico, como fue descrito anteriormente.

Otro de los parámetros importantes en la comparación de las cargas, es el contenido de coque de carbón Conradson CCR (*Conradson Carbon Residue*). Los tipos de coque producidos en el proceso de FCC, pueden ser clasificados de acuerdo al tiempo necesario para su formación. El coque proveniente del residuo de carbón Conradson, se forma casi instantáneamente a la entrada del reactor. El segundo tipo de coque se forma por la adsorción de compuestos muy aromáticos sobre superficies uniformes y débilmente ácidas, este proceso también ocurre rápidamente y en algunos casos dichos compuestos pueden ser desorbidos. Finalmente la formación más lenta de coque, se debe a las reacciones de desintegración y de deshidrogenación. Consecuentemente la cantidad de coque Conradson en las cargas, juega un papel importante en el proceso, principalmente a tiempos de contacto cortos. Es importante notar que la formación total de coque en el proceso de FCC no solo depende del coque Conradson, sino que consiste de varios componentes:

- a) Coque del carbón Conradson
- b) Coque no agotable (aromáticos adsorbidos)
- c) Coque catalítico (reacciones catalíticas)
- d) Coque contaminante (causado por metales)
- e) Coque agotable (hidrocarburos adsorbidos e hidrocarburos atrapados por el bloqueo de poros).

De acuerdo a los datos reportados en la Tabla 2.1, la carga Maya, tiene un mayor porcentaje de coque Conradson que el encontrado en la carga Típica, (aproximadamente el doble), si consideramos que esta cantidad de coque se deposita inmediatamente en el catalizador, una vez iniciado el proceso de desintegración, el catalizador disminuirá su actividad, con lo cual se afectaran directamente, los niveles de conversión y la distribución de productos.

Por otro lado los contaminantes metálicos más comunes en las cargas son, nitrógeno, níquel, vanadio, sodio y azufre. En la Tabla 2.1 se reportan los valores de nitrógeno presente en ambas cargas; el nitrógeno total es la suma de las fracciones básicas y no-básicas, los compuestos de nitrógeno básico tiene la capacidad de reaccionar con los sitios ácidos del catalizador y neutralizarlos, lo cual resulta en una pérdida temporal de actividad catalítica y una subsecuente caída de la conversión. La diferencia entre ambas cargas en cuanto a nitrógeno básico es menor del 1% por lo que esta propiedad no es un buen punto de comparación, sin embargo las diferencias en cuanto a níquel, azufre, vanadio y principalmente sodio son muy importantes. Cuando la carga se pone en contacto con el catalizador, el níquel se deposita en la matriz de éste último, es bien sabido que el níquel promueve las reacciones de deshidrogenación, las cuales remueven el hidrógeno de compuestos estables. Este tipo de reacciones produce altos rendimientos de gases secos, principalmente hidrógeno, y en algunos casos una mayor formación de coque, así como menores rendimientos de gasolina. En este estudio la carga Típica presenta un mayor porcentaje de níquel (aproximadamente 30%) que el que contiene la carga Maya. La tendencia a la deshidrogenación del níquel es cuatro veces mayor que la del vanadio. El cobre por su parte es un metal tan activo como el níquel pero su porcentaje en ambas cargas es similar y menor que la del níquel. Al igual que el níquel, el vanadio también promueve las reacciones de deshidrogenación, aproximadamente del 25 al 50% de rendimiento de hidrógeno es producido a partir del vanadio. Por otro lado, a diferencia del níquel, el vanadio no solo permanece en la matriz del catalizador sino que migra al interior del catalizador (zeolita) destruyendo la estructura cristalina zeolítica, causando pérdida de área superficial y por lo tanto pérdida en la actividad catalítica, lo que provoca una pobre selectividad a gasolina y un incremento en el rendimiento de compuestos pesados que no reaccionan. En algunos estudios se ha reportado que la presencia de vanadio incrementa la selectividad hacia olefinas ligeras, debido a la reducción de actividad en reacciones de transferencia de hidrógeno^[29].

Además la destrucción de la zeolita se incrementa con la presencia de sodio. En este estudio la carga Maya tiene un mayor porcentaje de vanadio (aproximadamente 48%) que la carga Típica, mientras que la cantidad de sodio en la carga Típica es mayor (98%). Finalmente, analizaremos el azufre presente en ambas cargas. A diferencia de las impurezas anteriores, el azufre incrementa el costo de operación del proceso, ya que se necesita un tratamiento adicional para reducir las emanaciones de SO_x y H₂S y así satisfacer las especificaciones de productos y cumplir con las regulaciones ambientales. En cargas más pesadas y con mayor contenido de aromáticos, los niveles de azufre en el coque son mayores, además algunos compuestos del azufre principalmente aromáticos, no se convierten a gasolina y se vuelven predominantemente aceite cíclico ligero dependiendo del tamaño de cadena y también producen gas seco. Esto implica, por lo tanto, una disminución de la conversión y de rendimientos a productos. Como es esperado la carga Maya posee una mayor cantidad de azufre que la carga Típica (32.5% mayor), lo cual satisface la definición de cargas pesadas.

2.2.3 Catalizadores empleados

En el estudio realizado se empleo un catalizador comercial identificado como IMP-FCC 51, el cual esta constituido por zeolita de tipo ultraestable parcialmente intercambiada con tierras raras (REUSY), un análisis de la composición de éste se muestra en la Tabla 2.2. El catalizador fue sometido a dos diferentes tipos de desactivación la primera fue una desactivación en la unidad industrial y la segunda fue mediante una desactivación artificial a nivel laboratorio, de esta forma el programa experimental se lleva a cabo con dos catalizadores: un catalizador de equilibrio y un catalizador desactivado hidrotérmicamente, los cuales serán referidos de aquí en adelante como **Ecat** y **Hdt** respectivamente.

El catalizador Hdt se utiliza ampliamente en estudios de microactividad, por lo que se selecciono en este programa experimental, para evaluar y comparar su funcionamiento con respecto al catalizador de equilibrio. Además, como se vera más adelante, el catalizador Hdt, no contiene metales contaminantes por lo que se podrá analizar el efecto de los metales sobre las selectividades y rendimientos de productos en las reacciones de desintegración así como en la desactivación del catalizador.

El catalizador Ecat es un catalizador de equilibrio, recuperado de una unidad industrial, por lo cual su desactivación ocurre dentro de ésta, en condiciones de reacción reales. En este caso el catalizador de equilibrio es una muestra obtenida de la unidad de FCC de la refinería Miguel Hidalgo en Tula Hgo. El Hdt corresponde con catalizador fresco IMP-FCC_51, desactivado hidrotérmicamente en el laboratorio, con 100% de vapor de agua, a una temperatura de 1061°K, durante 6 horas, finalizando con un secado para eliminar la humedad a una temperatura de 433°K por cuatro horas. Este tipo de desactivación permite simular la desactivación del catalizador por el efecto de las temperaturas en la unidad industrial, de tal manera que el catalizador alcanza las características texturales y una actividad cercana al catalizador de equilibrio. En ambos casos las condiciones hidrotérmicas a las que el catalizador está sujeto, destruyen la estructura de la zeolita, y reducen el área superficial sin embargo el efecto hidrotérmico es menor en el área superficial de la matriz, no obstante está se ve afectada por el colapso de microporos formado por poros de mayor tamaño.

TABLA 2.2
Propiedades de los catalizadores empleados en el programa experimental^d

Propiedades	Unidades	Ecat: Catalizador de equilibrio	Hdt: Catalizador desactivado hidrotérmicamente
Área Superficial	m ² /g	160	186
Área de zeolita	m ² /g	119	142
Área de matriz	m ² /g	41	44
Relación zeolita/matriz	cm ² /cm ²	2.9	3.22
Volumen de poros	cm ³ /g	0.131	0.197
D _{poro} promedio	Å	36.410	46.382
Tamaño de celda unitaria	Å	24.245	24.29
Metales	ppm		
V		2500	
Fe		5166	0.0
Na		2648	0.0
Ni		379	0.0
Ca		1589	0.0
Cu		<20	0.0
RE ₂ O ₃	% peso	1.22	1.55
Al ₂ O ₃	% peso	31.9	33.58

^d Información proporcionada por el Instituto del Petróleo.

2.2.4 Comparación de las propiedades de los catalizadores empleados.

Entre las propiedades de los catalizadores se encuentra el área superficial, la cual puede ser tratada como una medida indirecta de la actividad catalítica. El área superficial es la suma de las áreas superficiales de la matriz y de la zeolita. Como se puede observar en la Tabla 2.2, el catalizador hidrotérmicamente desactivado, presenta mayor área superficial aproximadamente 16% mayor que el catalizador de equilibrio, además la relación zeolita/matriz es 10% mayor, con lo cual se espera una mayor actividad. Por otro lado aunque el catalizador Hdt tiene un mayor tamaño de celda unitaria, la diferencia es pequeña (menor al 0.5%), por lo que este parámetro no es un buen indicador para establecer una mayor actividad. Por otro lado las tierras raras en los catalizadores de FCC sirven como puentes estabilizadores de los átomos de aluminio en la estructura zeolítica, con lo cual se promueven las reacciones de transferencia de hidrógeno. Las tierras raras mejoran la estabilidad hidrotérmica de la zeolita, así como la actividad catalítica incrementando la selectividad hacia gasolina. Nuevamente el catalizador desactivado hidrotérmicamente presenta un mayor porcentaje de tierras raras, por lo que se espera una mayor estabilidad térmica, así como un rendimiento mayor de gasolinas.

La distribución de poros juega un papel importante en la fluidización del sistema, pero además nos da información con respecto a la actividad del catalizador. En la Figura 2.5 se presenta una comparación entre la distribución de poros del catalizador desactivado hidrotérmicamente (Hdt), del catalizador de equilibrio (Ecat) y del catalizador fresco. Los resultados revelan que el Ecat tiene mayor cantidad de macroporos (diámetros de poro $> 200\text{Å}$) que el catalizador Hdt el cual está constituido principalmente por mesoporos (diámetros de poro de 20Å a 100Å) y microporos (diámetros de poro $< 20\text{Å}$) en donde preferentemente se encuentran los sitios ácidos (zeolita) por lo que esperaríamos una mayor actividad del catalizador hidrotérmicamente desactivado. Este resultado concuerda con las comparaciones de las propiedades anteriores. Sin embargo también es evidente que en la región de diámetros de poro de 300 a 800Å , el volumen de poros es mayor en el catalizador de equilibrio que en el catalizador desactivado hidrotérmicamente, lo que hace suponer una mejor difusión intrapartícula de las moléculas grandes debido al mayor volumen de poros en el Ecat, lo que permite un mayor acceso de estas moléculas.

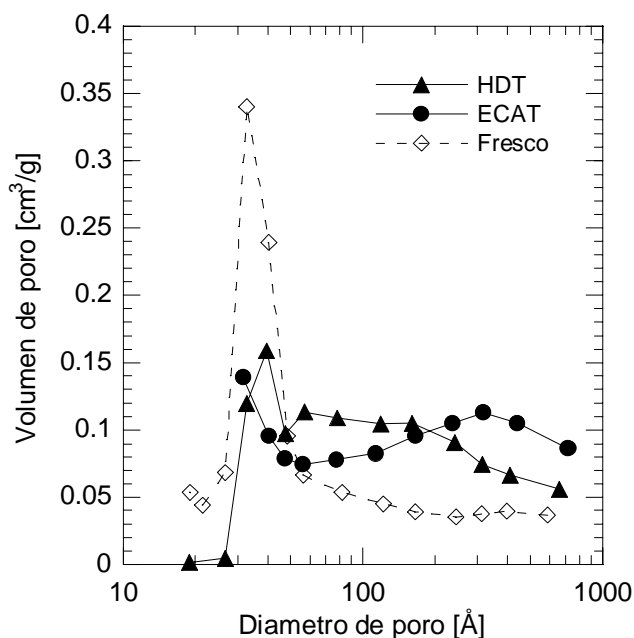


Figura 2.5 Distribución del tamaño de poro del catalizador IMP-FCC51, sometido a diferentes condiciones de desactivación.

La principal diferencia entre ambos catalizadores es la presencia de metales, en el caso del catalizador desactivado hidrotérmicamente no existen metales, por no haber sido sometido a ninguna impregnación artificial de metales contaminantes. El catalizador en el proceso de desintegración catalítica es también desactivado como resultado de la contaminación de metales en las cargas. Algunos contaminantes como vanadio, níquel y sodio, modifican la actividad y selectividad del catalizador debido al envenenamiento de sitios ácidos además de su relativa reactividad a las reacciones de deshidrogenación.

Otros metales como el hierro se depositan rápidamente en la superficie del catalizador, causando sinterizado de la superficie, disminuyendo la accesibilidad de las moléculas de la carga que no alcanzan los sitios activos del catalizador, por lo que las reacciones de desintegración no se llevan a cabo selectivamente. Este efecto se ve incrementado cuando otros metales como el sodio se encuentra presente. Por otro lado, se ha encontrado que altas concentraciones de calcio en las cargas disminuyen la conversión.

Capítulo 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología experimental desarrollada y el procedimiento empleado, así como un análisis de los resultados experimentales obtenidos los cuales nos permitirán validar el modelo del reactor.

3.1 Procedimiento experimental

El procedimiento empleado en el programa experimental consistió en modificar la relación catalizador/aceite (ecuación 3.1) mediante cambios en el tiempo de inyección de la carga (TOS), con lo cual se modifica la masa total de gasóleo alimentado.

$$\frac{C}{O} = \frac{\text{masa del catalizador}}{\text{flujo masico de carga (gasoleo)*TOS}} [=] \frac{g}{\frac{g}{s} * s} \quad (3.1)$$

Tanto la masa del catalizador como la velocidad de flujo másico de la carga, se mantienen constantes. Esto corresponde a tener cambios en la conversión como función de las variaciones en el tiempo de inyección de la carga, las cuales a su vez generan diferentes relaciones catalizador/aceite para cada tiempo de contacto. La definición clásica de conversión esta dada como el porcentaje de carga que reaccionó (Ecuación 3.2).

$$\text{Conversión [\% peso]} = \frac{\text{Gasóleo alimentado[g]} - \text{Gasóleo sin reaccionar[g]}}{\text{Gasóleo alimentado[g]}} * 100 \quad (3.2)$$

En este trabajo será considerada a la conversión como el porcentaje de compuestos pesados que reaccionan para producir los compuestos de valor agregado como gasolina y gas LP, es decir incluirá también el aceite cíclico en la definición de conversión, de manera que este dada por la Ecuación 3.3.

$$\text{Conversión [\% peso]} = \frac{\text{Gasóleo alimentado[g]} - \text{Gasóleo sin reaccionar[g]} - \text{ACL producido[g]}}{\text{Gasóleo alimentado[g]}} * 100 \quad (3.3)$$

Es importante destacar el hecho de que con este procedimiento, el catalizador confinado se pone en contacto con una alimentación de gasóleo continua y por lo tanto, conforme transcurre el tiempo de contacto el catalizador se va desactivando. Esto sugiere que los niveles de conversión que se logran están fuertemente relacionados con la desactivación catalítica^[59].

3.2 Metodología Experimental

Las reacciones de desintegración, tienen lugar en un régimen de lecho fluidizado con operación isotérmica considerando constante el flujo de inyección de la carga para cada experimento.

Para obtener las respuestas de actividad, rendimientos y conversión, las pruebas experimentales se realizaron a diferentes temperaturas y con diversos tiempos de inyección, usando los dos tipos de cargas y un mismo catalizador desactivado en dos formas diferentes, los cuales han sido descritos en el capítulo 2. Las temperaturas empleadas en las pruebas fueron de 520°C, 535°C, 550°C y 565°C, las cuales se seleccionaron tomando en cuenta que en este rango, el porcentaje de destilado de las cargas es casi del 100%, como se observó en el capítulo anterior (Figura 2.4). La inyección de la carga al sistema se efectuó a razón de 1.2g/min en todos los experimentos, mediante la manipulación de los tiempos de inyección. La carga se dispersa con 60 cm³/min de nitrógeno lo que permite una mejor fluidización.

Los tiempos de inyección fueron de 45, 60, 75, 90 y 120 segundos. Se utilizó una masa de catalizador constante de 9g en todas las pruebas.

La etapa de reacción fue seguida por un proceso de agotamiento del catalizador para desorber a los hidrocarburos atrapados en este, utilizando un flujo de nitrógeno durante 6 minutos. Posteriormente el coque del catalizador se quema *in situ* utilizando un flujo de aire durante aproximadamente 20 minutos.

En la Tabla 3.1 se presenta un resumen del programa experimental. Como se mencionó anteriormente, en cada serie se obtuvieron cinco puntos experimentales que involucran a los correspondientes valores de TOS de 45, 60, 75, 90 y 120 segundos. Si bien estos tiempos de contacto son mayores a los empleados industrialmente, permiten obtener altas recuperaciones de productos (98% en promedio), además de rendimientos y niveles de conversión semejantes a los obtenidos en una unidad experimental.

TABLA 3.1

Series de experimentos carga-catalizador a las diferentes temperaturas empleadas.

No. SERIE	Carga	Catalizador	Temperatura, °C
1	Típica	Ecat	520
2		Ecat	535
3		Ecat	550
4		Ecat	565

5	TÍPICA	Hdt	520
6		Hdt	535
7		Hdt	550
8		Hdt	565

9	MAYA	Ecat	520
10		Ecat	535
11		Ecat	550
12		Ecat	565

13	MAYA	Hdt	520
14		Hdt	535
15		Hdt	550
16		Hdt	565

Los resultados experimentales obtenidos en este programa, serán empleados para validar el modelo del reactor que se describe en el siguiente capítulo, no obstante en las siguientes secciones se presenta un análisis preliminar de éstos.

3.3 Análisis preliminar de resultados experimentales

Es importante destacar, que los rendimientos de productos que se presentan en las siguientes secciones son “**rendimientos promedio**” a lo largo del Tiempo de inyección de la carga que consideraremos como el tiempo sobre la corriente (TOS), y están dados como el porcentaje peso de cada producto o reactivo con respecto al peso de gasóleo alimentado. Además es importante destacar que estos rendimientos incluyen una etapa de agotamiento de aproximadamente 350s, en donde se desorben los hidrocarburos que permanecían adsorbidos dentro del catalizador, para fines prácticos en las siguientes secciones se presenta la conversión y los rendimientos de productos en función del tiempo de inyección de la carga.

3.3.1 Conversión de cada sistema carga-catalizador

Las Figuras 3.1 y 3.2 muestran los porcentajes de conversión en función del TOS, obtenidos experimentalmente para cada sistema carga-catalizador, en el rango de temperaturas propuestas en el programa experimental.

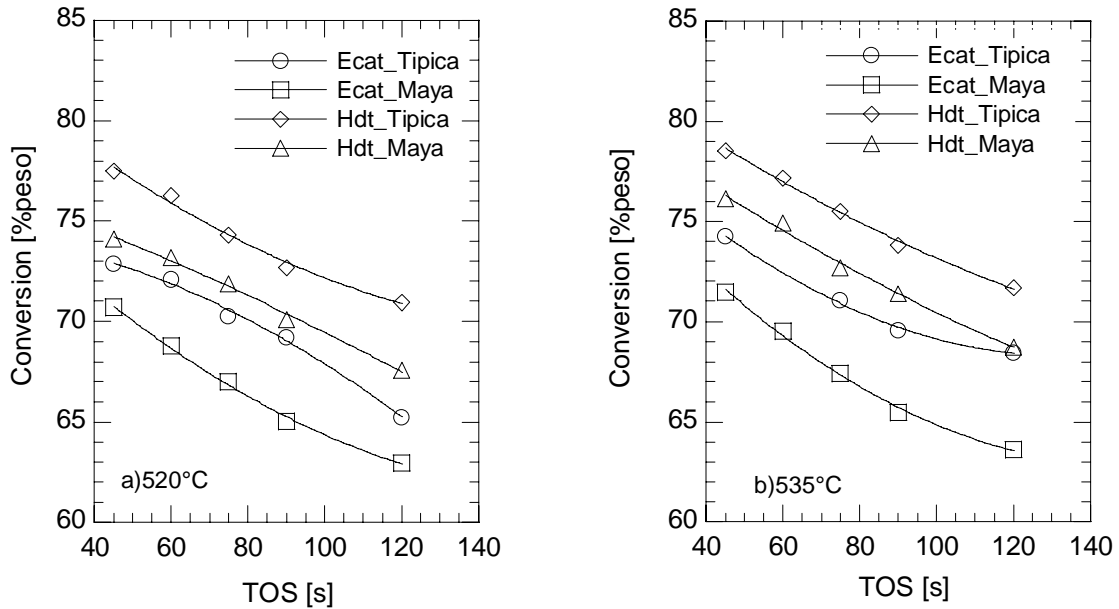


Figura 3.1 Niveles de conversión de gasóleo alimentado como una función del tiempo de inyección (TOS) a una temperatura de: a) 520°C, b) 535C.

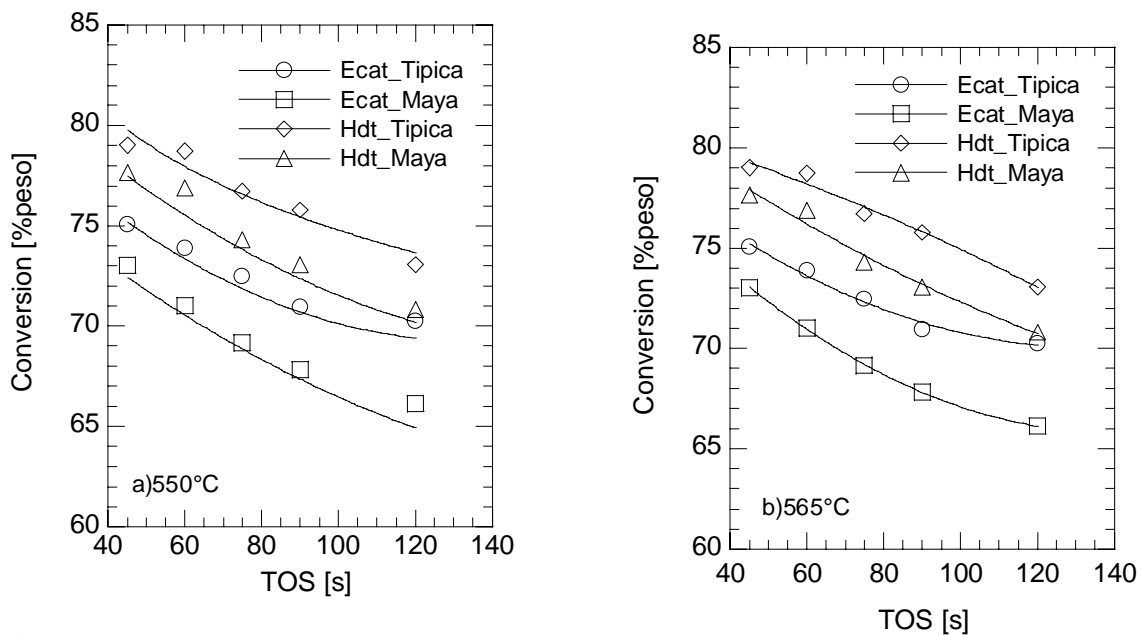


Figura 3.2 Niveles de conversión de gasóleo alimentado como una función del tiempo de inyección (TOS) a una temperatura de: a) 550°C, b) 565C.

De los resultados mostrados en estas figuras es evidente que al aumentar el tiempo de inyección, la conversión disminuye de manera importante, lo que puede justificarse en función de la desactivación del catalizador, la cual ocurre principalmente como resultado del depósito de coque sobre éste, misma que se va incrementando con el tiempo de contacto. Es decir conforme el tiempo de inyección aumenta, tanto el gasóleo que esta entrando al reactor como el aceite cíclico ligero, se encuentran con un catalizador mayormente desactivado lo cual inhibe la desintegración de ambos. lo que conlleva a un menor nivel de conversión. De esta forma se confirma que con el procedimiento empleado, las conversiones pueden ser función del nivel de coque producido.

Por otro lado se evidencian diferencias significativas entre las cargas y los catalizadores. De manera general se observa un mayor nivel de conversión con la carga Típica y el catalizador desactivado hidrotérmicamente, para cualquier temperatura empleada, sin embargo es interesante analizar estos comportamientos de manera separada.

De acuerdo a la comparación de las propiedades de las cargas, la carga Maya contiene un mayor porcentaje de compuestos ligeros, por lo que se podría esperar que con ésta se alcanzaran niveles de conversión mayores que los correspondientes con la carga Típica, sin embargo de acuerdo a la destilación (ASTM-D116) de las cargas utilizadas (Figura 2.4) se observa que a los niveles de temperatura empleados en el programa experimental, se vuelven más importantes los compuestos pesados en la carga Maya. Asociado al punto anterior, la carga Típica posee un mayor carácter parafínico de acuerdo a sus valores de índice de refracción, punto de anilina y al factor K(UOP), lo que permite se realice una mayor desintegración del gasóleo, lo cual justifica que la conversión obtenida con esta carga sea mayor, tal como se observa experimentalmente. Otra de las propiedades que influyen en el nivel de conversión alcanzado, es el contenido de coque Conradson ó carbón residual, el cual impacta directamente en la actividad del catalizador puesto que se deposita sobre los sitios ácidos. De acuerdo a la comparación de cargas, la carga Maya tiene el doble de porcentaje de coque Conradson que el contenido en la carga Típica, lo cual se refleja en una menor conversión, tal y como se observa en las Figuras anteriores. El efecto de las impurezas en las cargas (metales), no es tan evidente en los niveles de conversión como en los rendimientos alcanzados lo cual se discutirá más adelante. Es evidente que con la carga Típica se alcanzan **niveles de conversión mayores** que los que se alcanzan con la carga Maya, el

porcentaje de aumento de la conversión entre la carga Típica y la carga Maya, para cada uno de los catalizadores empleados a los diferentes tiempos de inyección se muestran en la Tabla 3.2.

TABLA 3.2

Porcentaje de aumento en la conversión de la carga Típica con respecto de la carga Maya en función del tiempo de inyección de la carga.

TOS, s	T= 520°C % aumento en la conversión.		T= 535°C % aumento en la conversión.		T= 550°C % aumento en la conversión.		T= 565°C % aumento en la conversión.	
	Ecat	Hdt	Ecat	Hdt	Ecat	Hdt	Ecat	Hdt
45	3.02	4.60	3.90	3.151	3.64	2.12	2.76	1.80
60	4.81	4.21	-----	3.00	4.40	1.00	4.05	2.40
75	4.90	3.40	5.40	3.90	4.25	0.66	4.85	3.26
90	6.42	3.64	6.26	3.43	4.84	2.26	4.61	3.74
120	3.62	5.00	7.60	4.20	6.98	2.16	6.27	3.22
Promedio	4.55	4.17	5.78	3.56	4.82	1.64	4.51	2.89

De estos datos resulta interesante observar, que con el catalizador de equilibrio, el porcentaje de aumento en la conversión por efecto de la carga, se incrementa con el tiempo de inyección. Para el caso del catalizador desactivado hidrotérmicamente este aumento no es tan evidente, a excepción de la temperatura de 565°C. Estos resultados hacen suponer que el efecto del tipo de carga se vuelve más importante al incrementarse los tiempos de reacción, lo cual podría estar asociado nuevamente, con la desactivación del catalizador. El comportamiento que se observa con el catalizador desactivado hidrotérmicamente refuerza lo anterior, ya que el aumento promedio de conversión con este catalizador es relativamente menor, al aumento experimentado con el catalizador de equilibrio, lo cual concuerda con una menor actividad de éste último.

Por otro lado de las Figuras 3.1 y 3.2, es evidente que los mayores niveles de conversión se alcanzan con el catalizador Hdt, independientemente de la carga empleada, lo cual es un resultado que se esperaba. De acuerdo a la comparación de propiedades de los catalizadores (relación zeolita/matriz, distribución de tamaños de poros, contenido de tierras raras), se espera una mayor actividad del catalizador desactivado hidrotérmicamente, la cual se hace evidente en los mayores niveles de conversión alcanzados. Además el ECAT tiene una menor actividad debido a que de inicio, éste tiene una menor área superficial. Sin embargo, el mayor impacto en la diferencia de conversiones entre ambos catalizadores, es la ausencia de metales en el catalizador la cual hace de éste, un catalizador más activo y selectivo.

De manera inversa, los metales en el ECAT ocasionan desactivación, la cual ocurre por dos mecanismos, la neutralización de sitios ácidos y la pérdida de éstos por el colapso de la estructura cristalina de la zeolita. Además la presencia de metales promueve las reacciones de deshidrogenación las cuales producen altos rendimientos de gas seco, principalmente hidrógeno, y en algunos casos mayor formación de coque, así como una pobre selectividad a gasolina y un incremento en el rendimiento de compuestos pesados que no reaccionan. En este caso con el catalizador desactivado hidrotérmicamente se alcanzan mayores niveles de conversión que con el catalizador de equilibrio. En la tabla 3.3 se presenta el **porcentaje de aumento de la conversión** del catalizador desactivado hidrotérmicamente con respecto al catalizador de equilibrio.

TABLA 3.3

Porcentaje de aumento en la conversión con el catalizador desactivado hidrotérmicamente con respecto al catalizador de equilibrio.

TOS, s	T= 520°C % aumento en la conversión.		T= 535°C % aumento en la conversión.		T= 550°C % aumento en la conversión.		T= 565°C % aumento en la conversión.	
	Típica	Maya	Típica	Maya	Típica	Maya	Típica	Maya
45	6.40	9.60	5.81	9.91	5.15	8.97	5.31	8.21
60	5.82	10.90	-----	10.93	4.25	8.81	6.54	10.86
75	5.73	10.91	6.24	11.98	3.22	7.61	5.85	10.00
90	5.02	11.76	6.15	12.75	4.68	9.74	6.85	11.78
120	8.77	12.71	4.68	12.62	3.37	10.55	4.03	10.56
Promedio	6.35	11.18	5.716	11.64	4.13	9.14	5.72	10.48

De manera análoga a la comparación anterior con respecto a las cargas, en el caso de la comparación entre catalizadores, podemos notar que al emplear la carga Maya, la diferencia entre los niveles de conversión entre ambos catalizadores aumenta con el tiempo de inyección, lo que vuelve a evidenciar que el efecto de tipo de catalizador se vuelve más importante a tiempos largos y sobre todo cuando existe una mayor desactivación como sucede con la carga Maya. Cabe destacar que de acuerdo a las diferencias promedio en los niveles de conversión, se pone de manifiesto que el efecto por el tipo de catalizador es más importante, que los efectos asociados a la carga, ya que las diferencias son menores. En cuanto a los efectos en la conversión por la temperatura, se observa que independientemente del sistema catalizador-carga empleado, la conversión aumenta ligeramente conforme se incrementa la temperatura de reacción. Sin bien la diferencia en conversiones para las diferentes temperaturas empleadas no es muy grande, estos cambios de conversión pueden tener un importante impacto en la distribución de productos. Las

reacciones de desintegración catalítica tienen un carácter endotérmico, por lo tanto, se favorecen al aumentar la temperatura del micro-reactor, con lo que se incrementa la conversión de la carga, sin embargo, las selectividades tienen cambios drásticos debido a que el aumento de temperatura favorece la sobredesintegración de productos valiosos como gasolina y gas LP hacia gas seco y principalmente coque. No obstante al aumentar la temperatura también se favorecen las reacciones de desintegración térmica, cuando esto ocurre un alto porcentaje de olefinas que se forman como intermediarios de reacción, se dimerizan y polimerizan pasando después por la ciclización para finalmente condensarse directamente hacia el catalizador formando coque. Además estas reacciones reducen la selectividad por una disminución de las reacciones de transferencia de hidrógeno, las cuales usualmente incrementan el rendimiento de gasolina y disminuyen la sobredesintegración de la gasolina. El aumento de la temperatura de reacción, tiene un impacto importante en la distribución final de productos como se vera más adelante.

3.3.1.1 Conversión en función de la relación másica coque/catalizador

En las Figuras 3.3 y 3.4, se presentan los niveles de conversión para cada sistema carga-catalizador en función de la cantidad de coque que se deposita sobre el catalizador, para cada temperatura de reacción.

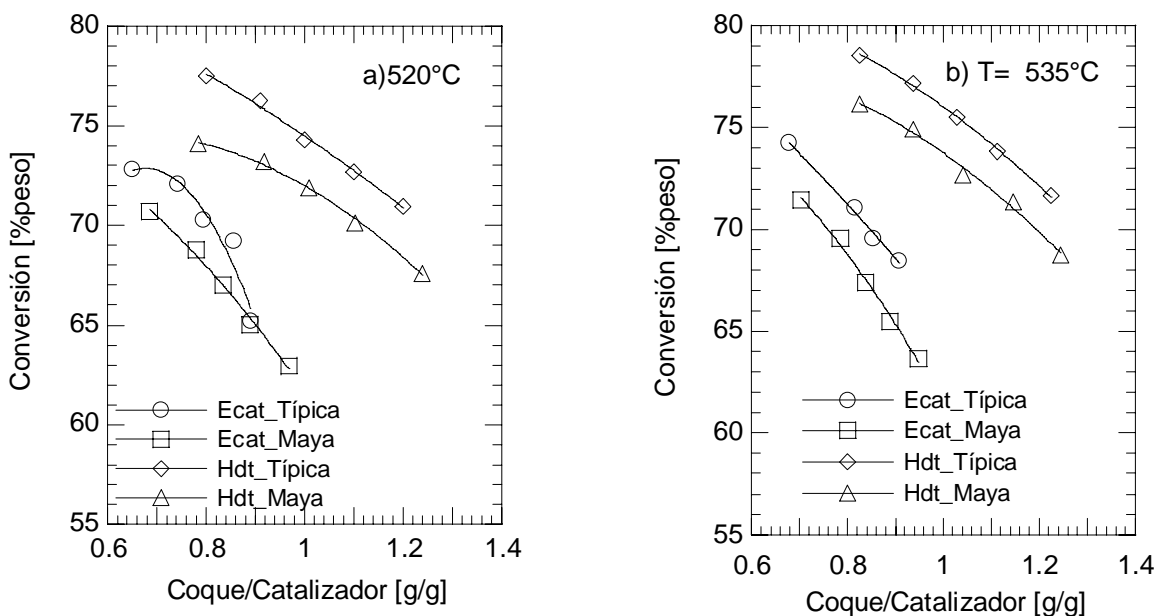


Figura 3.3 Dependencia de la conversión de la carga con la relación coque/catalizador para cada sistema carga-catalizador a la temperatura de: a) 520°C, b) 535°C.

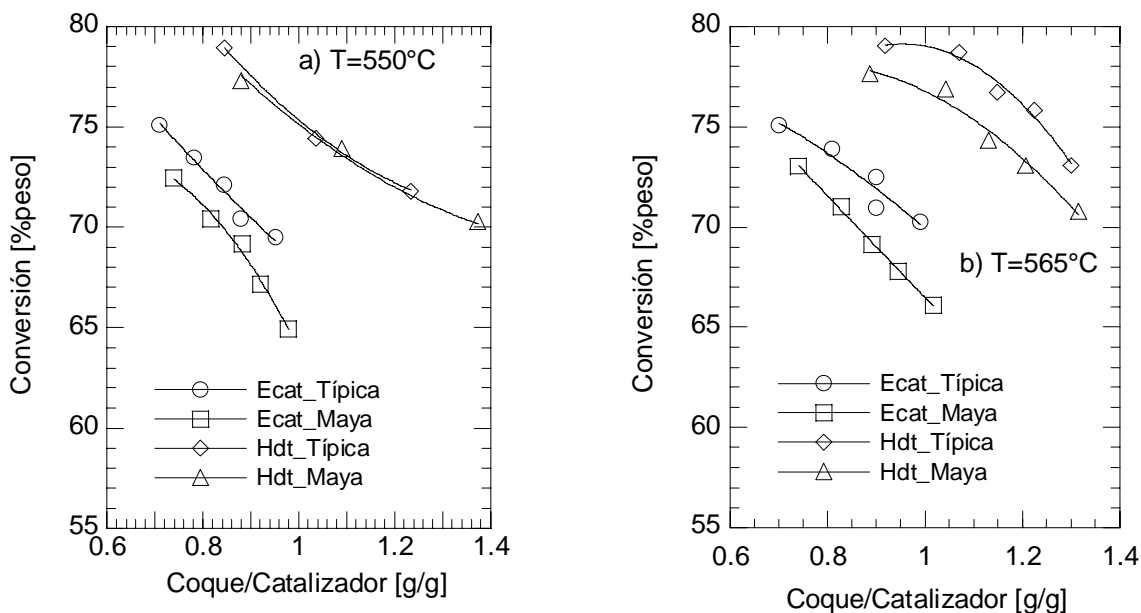


Figura 3.4 Dependencia de la conversión de la carga con la relación coque/catalizador para cada sistema carga-catalizador a la temperatura de: a) 550°C, b) 565°C.

De los datos observados en estas Figuras se observa que para una cantidad fija de catalizador la cantidad de coque formado provoca una disminución importante en la conversión del gasóleo alimentado a cualquier temperatura de operación.

El efecto del tipo de carga y la formación de coque se manifiestan también a cualquier temperatura, obteniendo una mayor conversión con la carga Típica que con la carga Maya y una disminución importante en esta al aumentar el contenido de coque en el catalizador.

Otro aspecto importante observado en estas Figuras corresponde con un mayor nivel de conversión obtenido con el catalizador Hdt para cualquiera de las cargas utilizadas, este comportamiento se le puede atribuir a la diferencia en sus propiedades texturales (área superficial, área de matriz, área de zeolita etc.) y la ausencia de metales con respecto al catalizador Ecat lo cual permiten que sea más activo.

3.3.2 Rendimientos de los productos de reacción

Como se menciona en el capítulo 2 (sección 2.1.4), los rendimientos de productos pueden ser agrupados en cortes, de acuerdo a su peso molecular y a su punto de ebullición. Para los fines de este trabajo, los rendimientos de productos se agruparan en los principales cortes obtenidos experimentalmente como lo son el **aceite cíclico ligero**, la **gasolina**, el **gas LP**, el **gas seco** y el **coque** suponiendo que todos estos se forman inicialmente a partir del **gasóleo de vacío**.

Los rendimientos de los productos obtenidos para cada sistema carga-catalizador, a la temperatura de 520°C, en función del tiempo de inyección de la carga, se presenta en las Figuras 3.5 a 3.7.

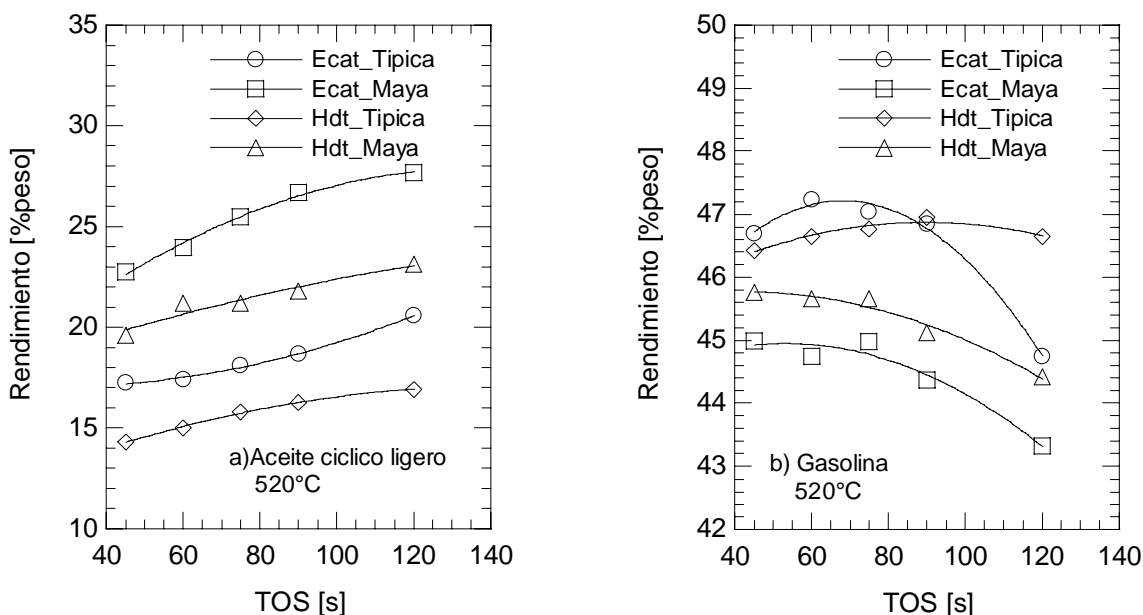


Figura 3.5 Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), para cada sistema carga-catalizador a una temperatura de 520°C. a) Aceite cíclico, b) Gasolina.

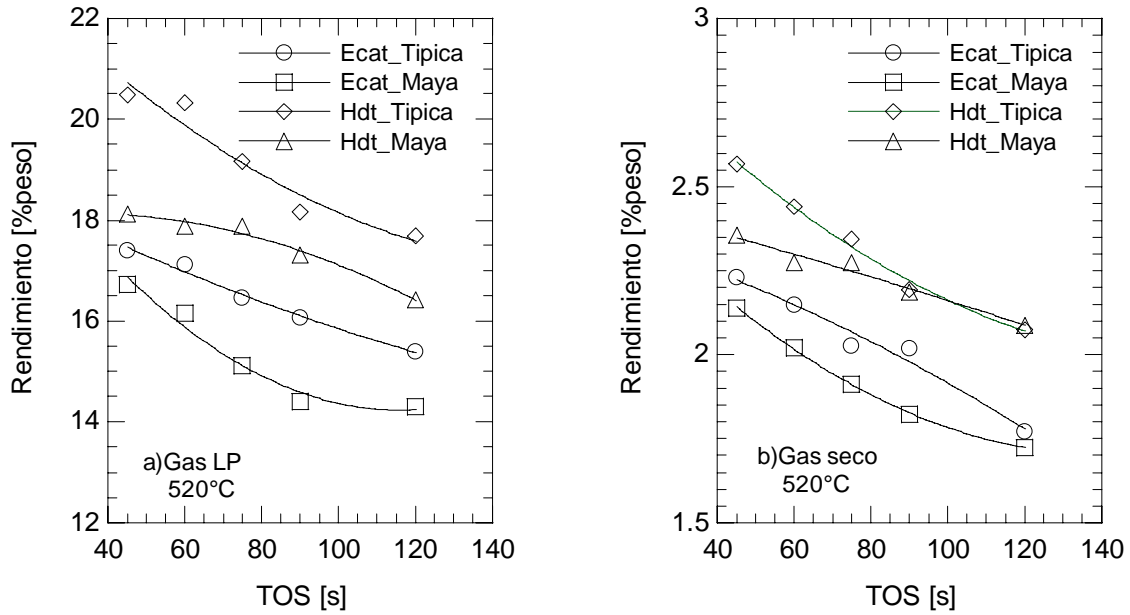


Figura 3.6 Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), para cada sistema carga-catalizador a una temperatura de 520°C. a) Gas LP, b) Gas seco.

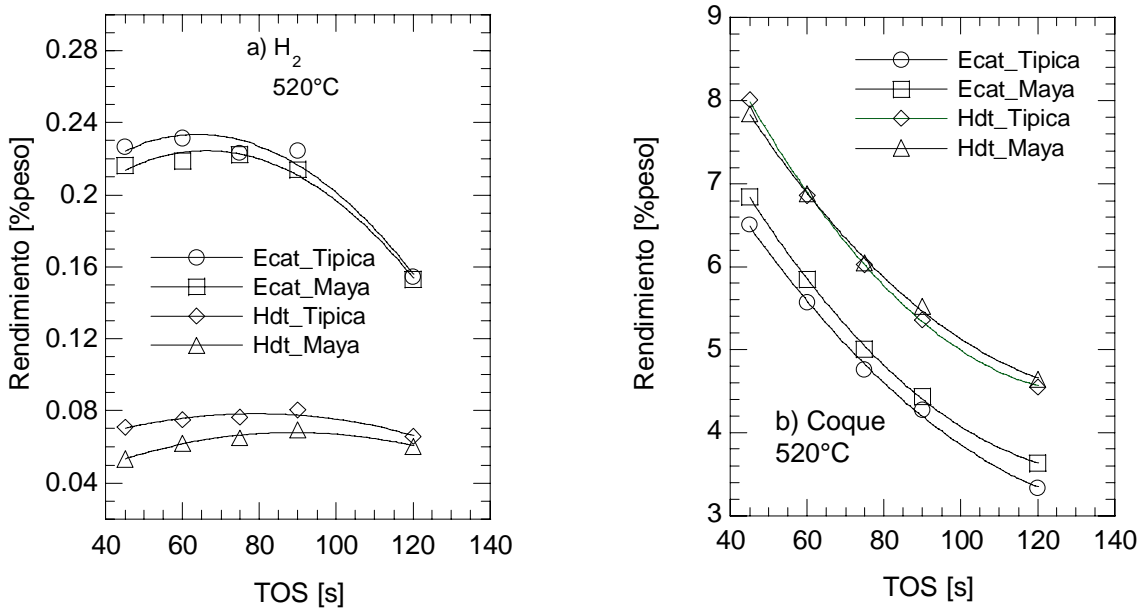


Figura 3.7 Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), para cada sistema carga-catalizador a una temperatura de 520°C. a) H₂, b) Coque.

De la Figura 3.5a se advierte que los mayores rendimientos de aceite cíclico ligero se obtienen con la carga Maya, lo cual era un resultado esperado, ya que de acuerdo a sus propiedades, esta carga es menos reactiva y por lo tanto menos factible a ser desintegrada, además esta carga tiene una mayor contenido de coque Conradson, lo que ocasiona una pérdida de actividad importante durante los primeros segundos de reacción, con lo cual disminuye la posibilidad de que los compuestos que forman especies como el aceite cíclico ligero reaccionen para formar productos de menor peso molecular. La mayor producción de aceite cíclico ligero con la carga Maya, refleja su mayor aromaticidad con respecto a la carga Típica, debido a que este también es altamente aromático. Un mayor rendimiento de éste, impacta de manera importante en el rendimiento de productos de menor peso molecular como gasolina, gas LP y gas seco, tal como se observa en la Figuras 3.5b, 3.6 (a y b).

Para el caso de la gasolina los menores rendimientos de ésta, son precisamente los asociados con la carga Maya independientemente del catalizador empleado, sin embargo es importante destacar que con el catalizador de equilibrio y la carga Típica se alcanza un máximo en el rendimiento de gasolina aproximadamente a los 60 segundos de reacción. De la misma manera que con la gasolina, con la carga Maya se tienen los menores rendimientos de gas LP y de gas seco, sin embargo en este caso es más evidente el efecto del tipo de catalizador empleado. Por otro lado en la Figura 3.7a se observa, que con el catalizador de equilibrio se alcanzan rendimientos de hidrógeno tres veces mayores a los alcanzados con el catalizador desactivado hidrotérmicamente independientemente de la carga empleada. La diferencia en el rendimiento de hidrógeno debida al tipo de carga no es tan grande comparada con las diferencias debidas al catalizador (40% con el Hdt y 10% con el Ecat).

Por otro lado, a excepción del aceite cíclico ligero y del coque, los rendimientos obtenidos con la carga Maya son menores a los respectivos obtenidos con la carga Típica, con lo que se evidencia su carácter refractario. Sin embargo, aunque la diferencia es pequeña, la carga Maya tiende a generar más coque, como se observa en la Figura 3.7, aproximadamente 2% más, cuando se emplea el catalizador Hdt y 4% con el Ecat. Este resultado está asociado con el contenido de coque en la carga y con el coque del carbón Conradson, el cual es casi el doble en la Carga Maya. Una manera analítica de distinguir el coque de carbón Conradson de los otros tipos de

coque es mediante la extrapolación del rendimiento de coque a una relación catalizador-aceite igual a cero ($C/O=0$), aunque mediante el procedimiento empleado la relación C/O cambia para cada TOS (Time on stream), este procedimiento nos puede dar un valor aproximado del coque de carbón Conradson que se encuentra en el coque total^[10]. En la Figura 3.8 se muestra la extrapolación del coque total, para obtener la fracción de coque Conradson.

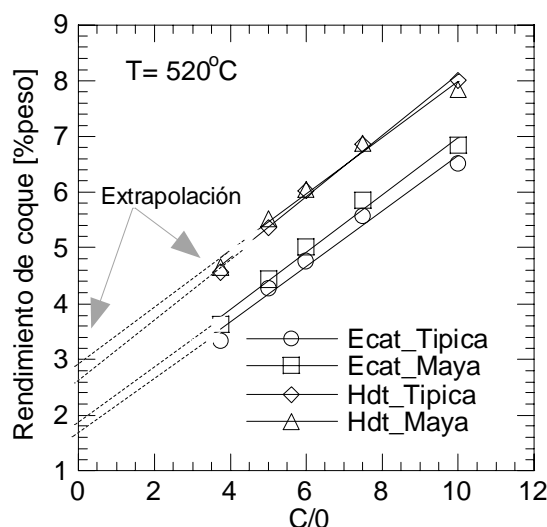


Figura 3.8 Determinación gráfica del coque de carbón Conradson en el coque total producido, para los diferentes sistemas carga-catalizador a una temperatura de 520°C.

Como se puede observar en la extrapolación el mayor impacto en el coque Conradson se debe al tipo de catalizador ya que la diferencia del coque entre ambos independientemente de la carga empleada es de casi el 50%, mientras que las diferencias en cuanto a cargas son menores, 15% cuando se emplea el catalizador desactivado hidrotérmicamente y 11% con el catalizador de equilibrio, lo cual coincide con el contenido de coque inicial en la carga. Es importante destacar que el rendimiento de coque disminuye con el tiempo, como consecuencia de una menor conversión debida a una mayor desactivación del catalizador al incrementarse el tiempo de contacto, es decir, la carga estará en contacto con un catalizador cada vez más desactivado conforme se incremente el tiempo de inyección y por lo tanto, el gasóleo no reaccionara con la misma facilidad con que lo hacia al inicio de la inyección del gasóleo. No se debe perder de vista que los rendimientos reportados experimentalmente corresponden a rendimientos promedio con respecto al tiempo de inyección de la carga.

Por otro lado se observa que con el catalizador Hdt se consiguen menores porcentajes de aceite cíclico ligero que con el ECAT. Este resultado está asociado con la actividad del catalizador como se ha venido diciendo, la mayor actividad del catalizador desactivado hidrotérmicamente puede asociarse con las diferentes propiedades texturales lo cual permite que se mantenga una mayor actividad con respecto al catalizador de equilibrio así como con la presencia de metales en el catalizador de equilibrio, los cuales cambian de manera sustancial las selectividades de productos. Esta mayor actividad permite que compuestos pesados como aceite cíclico ligero también contribuyan en la producción de compuestos de menor peso molecular, como lo son los que forman la gasolina. Comparando los resultados de las Figura 3.5, podemos notar que entre menor es el rendimiento de aceite cíclico ligero, mayor es el rendimiento de gasolina, con lo que se establece que un importante porcentaje del ACL producido, contribuye en la producción de gasolina. Es importante notar que con la carga Típica, un menor rendimiento de ACL no implica un mayor rendimiento de gasolina, como se advierte en la Figura 3.5, a diferencia de lo que ocurre con la carga Maya, el mayor rendimiento de gasolina se obtiene con el ECAT, sin embargo conforme el tiempo transcurre, el rendimiento comienza a disminuir de manera importante, hasta que llega a ser menor al rendimiento del catalizador Hdt. Por otro lado el impacto del catalizador empleado, es más evidente en el rendimiento de Gas LP, debido a que con el catalizador Hdt se obtienen mayores rendimientos –independientemente de la carga empleada, que los obtenidos con el catalizador de equilibrio, esto se observa en la Figura 3.6b. Entre las mayores diferencias esperadas entre ambos catalizadores, se encuentran los rendimientos de gas seco y de coque.

De acuerdo a la comparación de las propiedades de ambos catalizadores, la principal diferencia radica en el contenido metálico. Como ya se ha visto, los metales promueven las reacciones de deshidrogenación y de condensación, las que a su vez generan una mayor cantidad de coque y de gas seco esencialmente hidrógeno el cual es removido de los hidrocarburos estables. De acuerdo a la Figura 3.6b, la mayor producción de gas seco se alcanza con el catalizador desactivado hidrotérmicamente, sin embargo, con este catalizador la producción de hidrógeno es casi tres veces menor que la cantidad generada por el catalizador de equilibrio, como se muestra en la Figura 3.7a. La Figura 3.9 muestra la distribución promedio de compuestos que constituyen al gas seco, para cada sistema empleado.

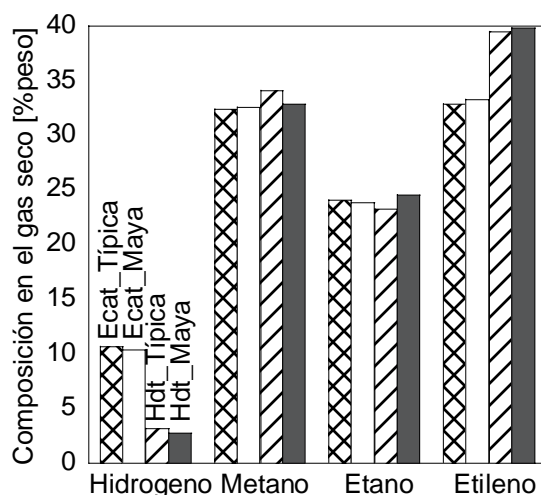


Figura 3.9 Distribución promedio en TOS, de compuestos en el gas seco para los dos catalizadores empleados a una temperatura de 520°C.

Es importante notar que el gas seco está constituido de hidrógeno, metano, etano y etileno¹, por lo que aun cuando el rendimiento de hidrógeno en el catalizador Ecat es mayor que en el catalizador Hdt, su efecto no se ve reflejado en el total de gas seco, debido a la contribución de los demás productos gaseosos. En esta Figura se puede observar que con el catalizador desactivado hidrotérmicamente se genera una mayor producción de coque que aquella generada en el catalizador de equilibrio. En este caso el efecto de los metales en el catalizador Ecat, no es tan notable como el impacto de la mayor actividad del catalizador Hdt, la cual se refleja en las conversiones alcanzadas.

a) Análisis en función de la temperatura de reacción para cada sistema carga-catalizador.

Como se ha observado anteriormente, el efecto de un cambio de 30°C en las temperaturas de reacción, no es muy evidente en los niveles de conversión alcanzados para cada sistema catalizador-carga, sin embargo esta variación de la temperatura puede tener un importante impacto en la distribución de rendimientos de productos. Para analizar estos efectos, en las Figuras 3.10 a 3.12 se presenta una comparación entre rendimientos a las diferentes temperaturas utilizadas, para cada sistema carga-catalizador. En este caso también se incluye el gasóleo no convertido (ó residual).

¹ Para mayor información acerca de la distribución en el gas seco ver Apéndice A.

• Ecat_Típica

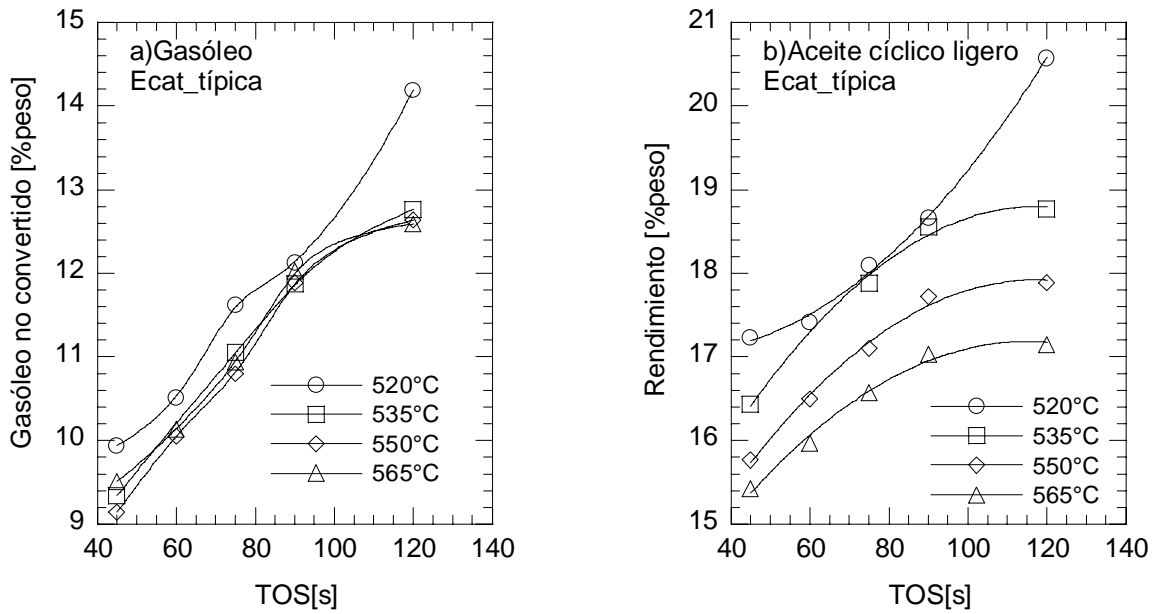


Figura 3.10 Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura, para el sistema Ecat_Típica. a) Gasóleo no reaccionado, b) Aceite cíclico ligero.

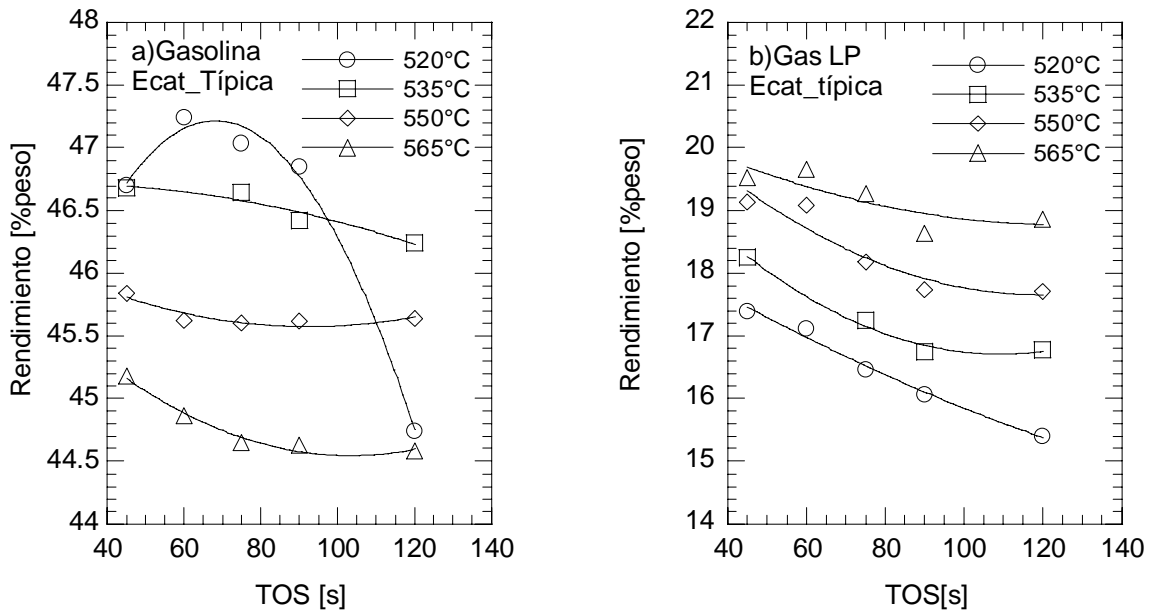


Figura 3.11 Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura, para el sistema Ecat_Típica. a) Gasolina, b) Gas LP.

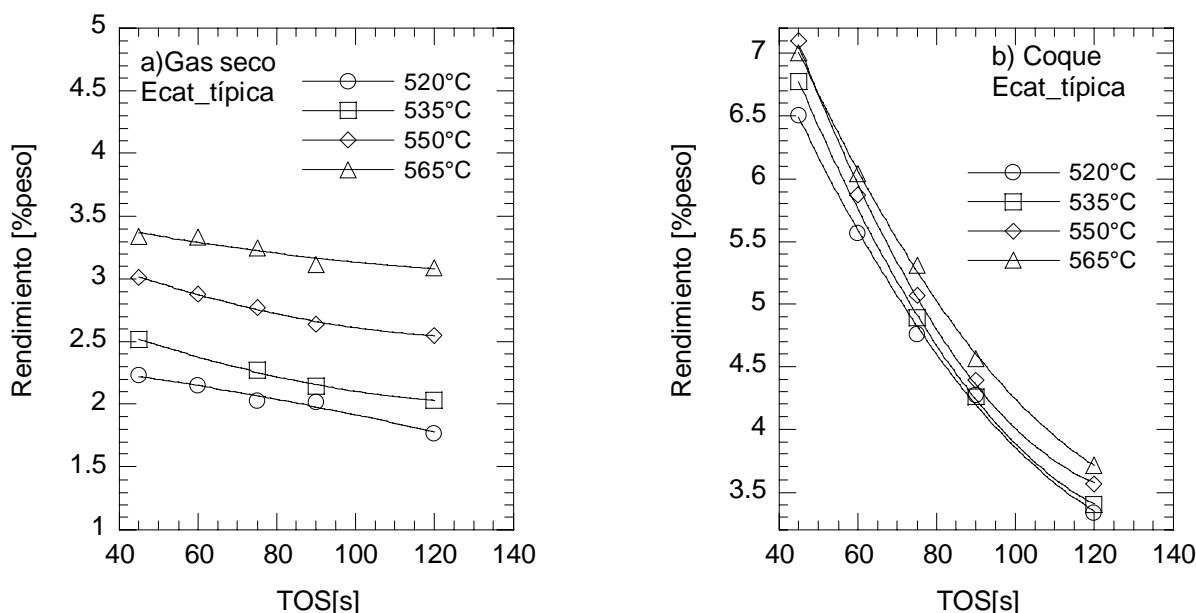


Figura 3.12 Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura, para el sistema Ecat_Típica. a) Gas seco, b) Coque.

De la Figura 3.10a se observa que entre mayor es la temperatura de reacción, la conversión del gasóleo aumenta ligeramente, esto es debido a que al incrementarse la temperatura se favorecen las reacciones de desintegración, por lo tanto aumenta la conversión y disminuyen los rendimientos de compuestos más pesados como lo son el gasóleo y el aceite cíclico ligero (Figura 3.10b). El comportamiento del rendimiento de gasolinas es muy similar al observado para la carga y el aceite cíclico. A excepción de la temperatura de 520°C, el rendimiento de gasolina tiende a disminuir al incrementarse la temperatura y el tiempo de contacto (TOS), como se ve en la Figura 3.11a. Como se menciono anteriormente el aumento de temperatura favorece las reacciones de desintegración sobre las reacciones de transferencia de hidrógeno, las cuales usualmente incrementan el rendimiento de gasolina y su estabilidad, además la desintegración térmica comienza a ser importante para las reacciones de desintegración, todo esto en conjunto ocasionan un incremento en la desintegración de la gasolina, de ahí el comportamiento mostrado en la Figura 3.11a. Caso aparte es el rendimiento de gasolina a la temperatura de 520°C, donde como ya se ha mencionado se alcanza un máximo aproximadamente a los 60 segundos de reacción, sin embargo se observa que a un TOS= 120s la gasolina disminuye de manera importante por debajo aún del rendimiento alcanzado con temperaturas mayores, lo cual se debe a

un error en la medición de este rendimiento ya que con los demás sistemas como se vera más adelante este comportamiento no se repite.

Otro de los efectos de las reacciones de transferencia de hidrógeno es la disminución de olefinas ligeras [64], por lo tanto al incrementarse la temperatura se minimizan este tipo de reacciones por lo que el rendimiento de olefinas aumenta, lo cual se refleja en los rendimientos de gas LP, tal como se muestra en la Figura 3.11b. Por otro lado, el rendimiento de gas seco se debe principalmente a la desintegración térmica, a las reacciones de deshidrogenación por el efecto de los metales en la carga y a las reacciones de desintegración catalítica no selectivas en los carbonos terminales. En este caso la presencia de la desintegración térmica, es más evidente ya que al igual que el gas LP, el rendimiento de gas seco se incrementa con la temperatura, tal como era esperado y esto se muestra en la Figura 3.12a. Finalmente con el coque se observa un comportamiento similar, sin embargo la diferencia entre rendimientos es menor que la observada con los demás productos de reacción.(Figura 3.12b).

Para las otras combinaciones carga-catalizador, se obtienen comportamientos similares en casi todos los rendimientos, por lo que solo se discuten las diferencias entre cada sistema.

- **Ecat_Maya**

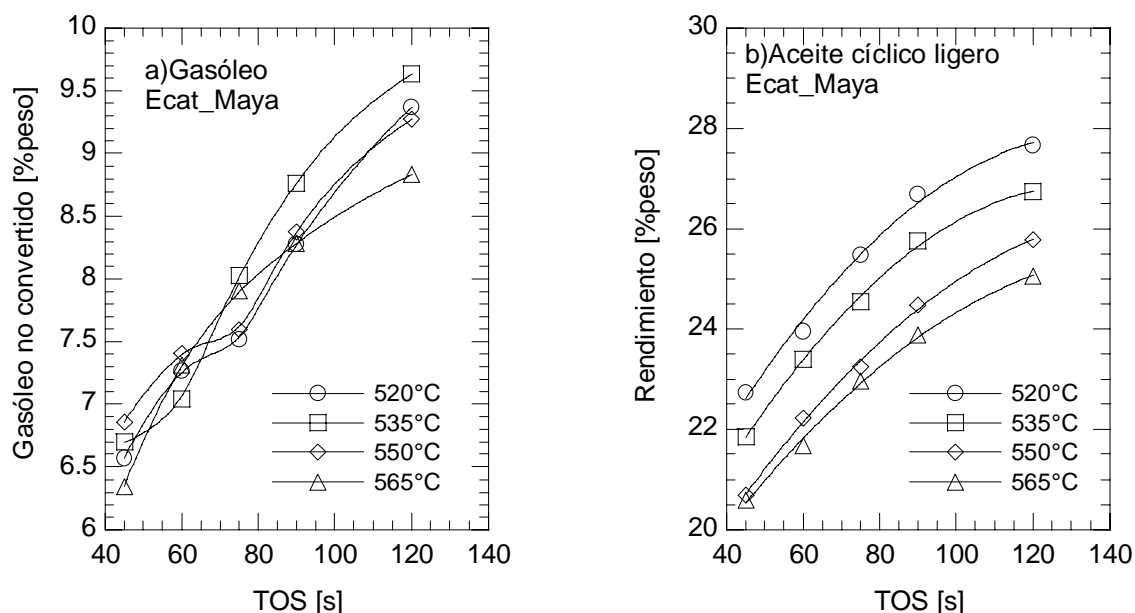


Figura 3.13 Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura para el sistema Ecat_Maya. a) Gasóleo no reaccionado, b) Aceite cíclico ligero.

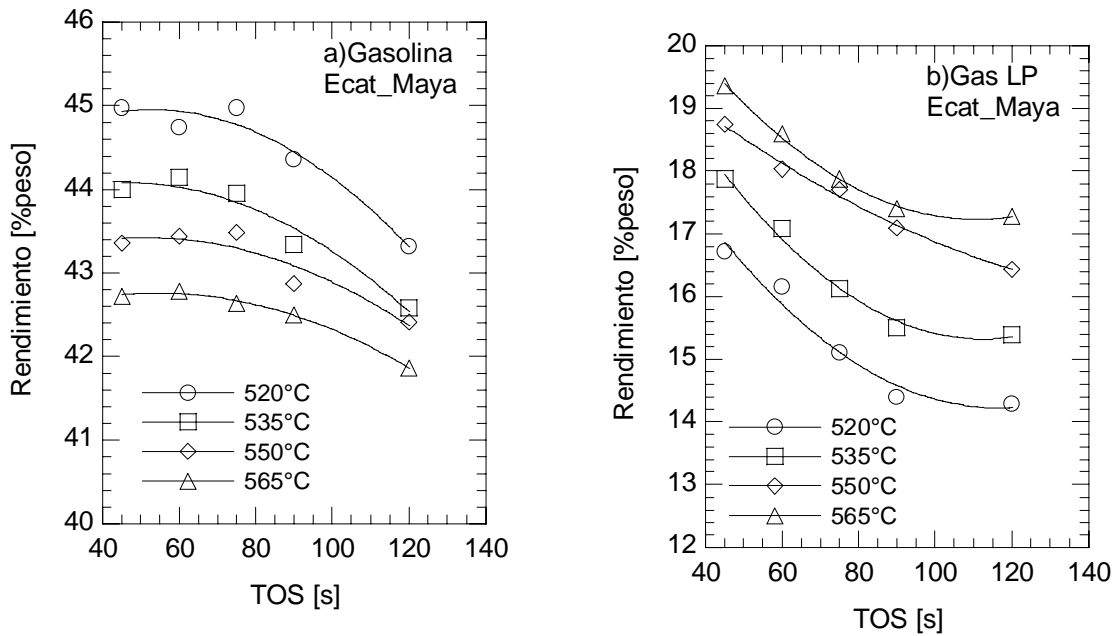


Figura 3.14 Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura, para el sistema Ecat_Maya. a) Gasolina, b) Gas LP.

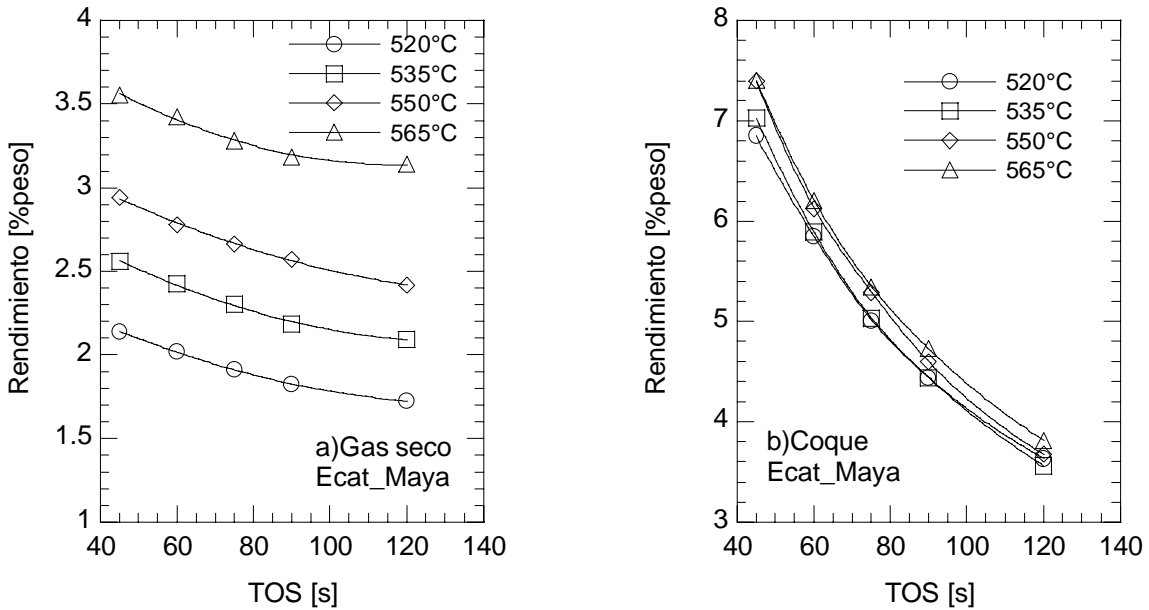


Figura 3.15 Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura, para el sistema Ecat_Maya. a) Gas seco, b) Coque.

En el caso del aceite cíclico ligero, en la Figura 3.13b se puede observar que la mayor diferencia entre ambos sistemas se da a la temperatura de 520°C, si bien en ambos casos el rendimiento de

aceite cíclico ligero aumenta con el tiempo de contacto, el tipo de comportamiento es diferente, tal como se observa en la Figura 3.13b.

• **Hdt_Típica**

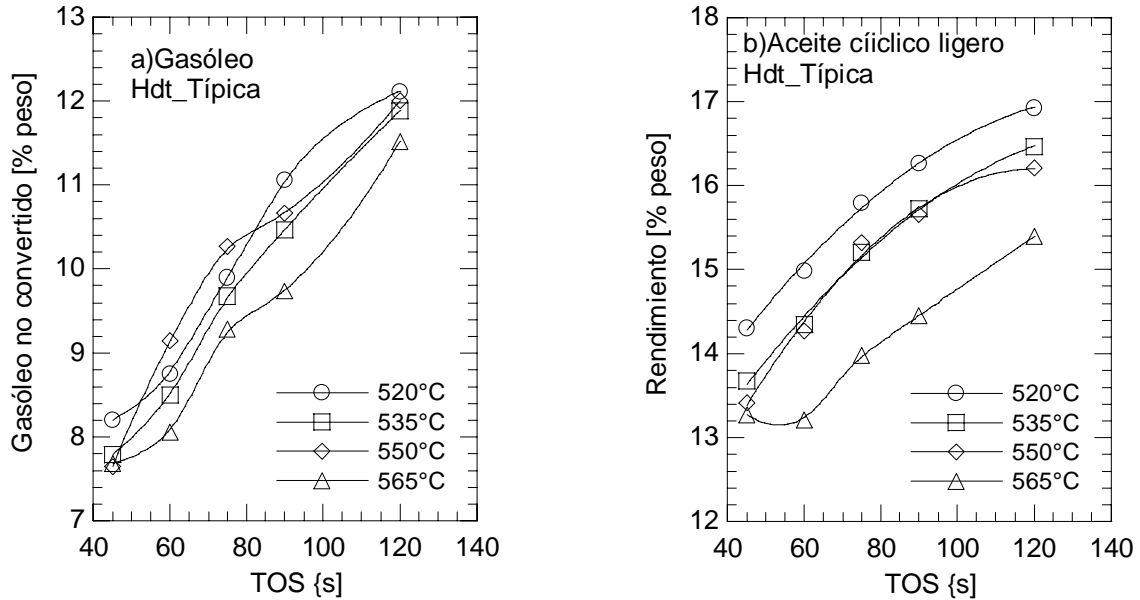


Figura 3.16 Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura para el sistema Hdt_Típica. a) Gasóleo no reaccionado, b) Aceite cíclico ligero.

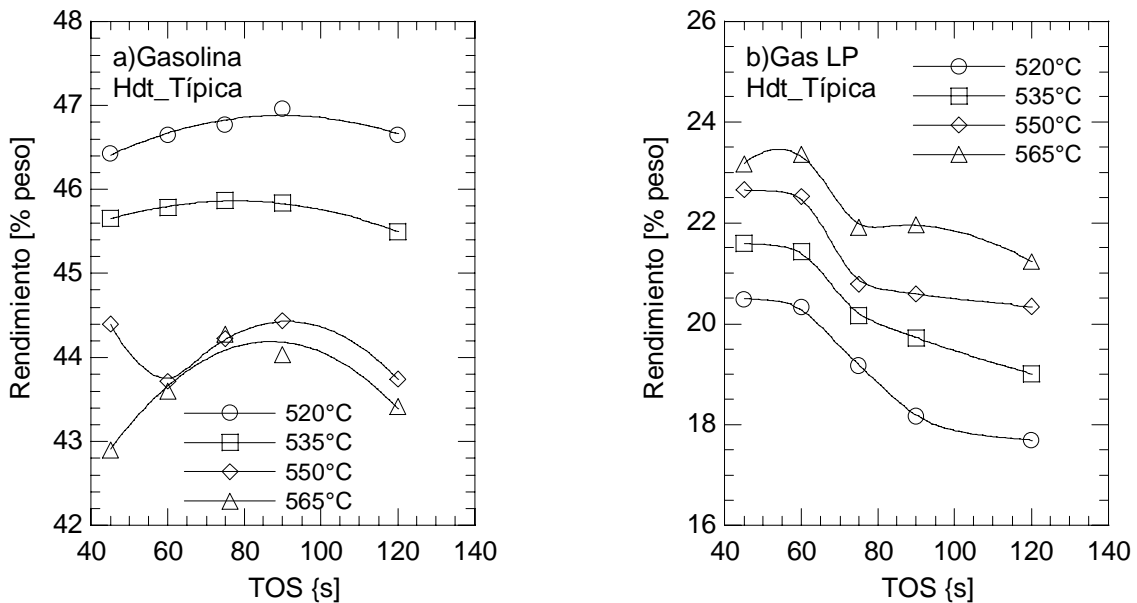


Figura 3.17 Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura, para el sistema Hdt_Típica. a) Gasolina, b) Gas LP.

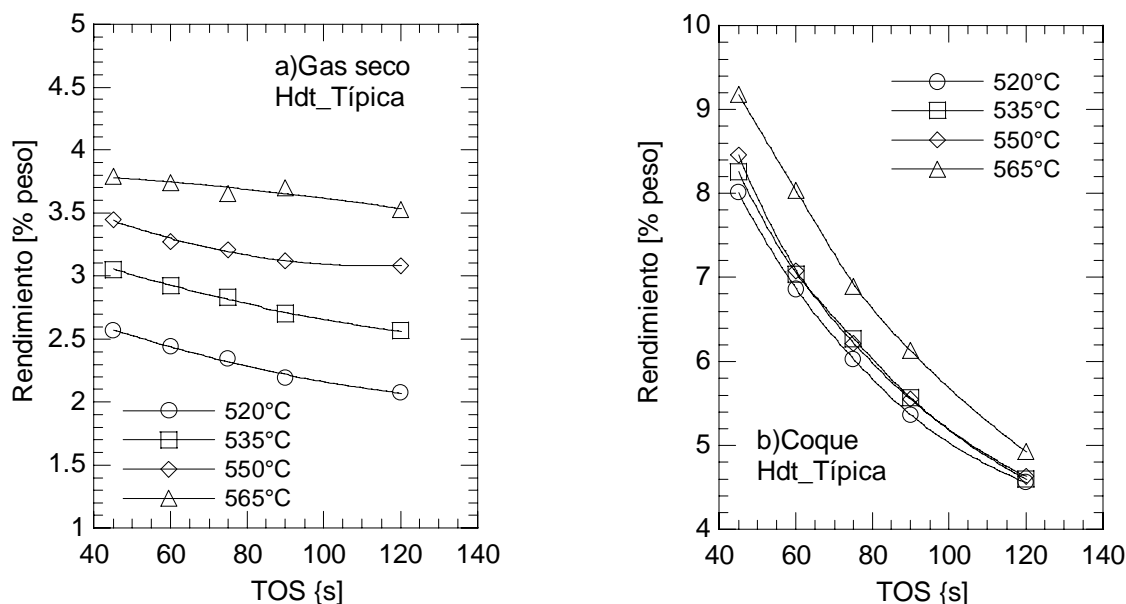


Figura 3.18 Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura, para el sistema Hdt_Típica. a) Gas seco, b) Coque.

En el caso del sistema Hdt_Típica, se tienen resultados similares a los encontrados con los dos sistemas anteriores, a excepción del rendimiento de gasolina. En este caso, el rendimiento de gasolina (Figura 3.17a) alcanza un máximo aproximadamente a un TOS de 90 segundos, este máximo es más evidente en las temperaturas de 550 y 565°C, además es muy evidente que para estas temperaturas el rendimiento de gasolina disminuye considerablemente con respecto al rendimiento a temperaturas menores, lo que sugiere que en este sistema el impacto de la temperatura en las reacciones del proceso, es más importante.

Por otro lado en este sistema, las diferencias en el rendimiento de coque en función de la temperatura (Figura 3.18b) son más notorias, sobre todo al usar una temperatura de 565°C, lo cual también muestra el mayor impacto de la temperatura en este sistema catalizador-carga.

• Hdt_Maya

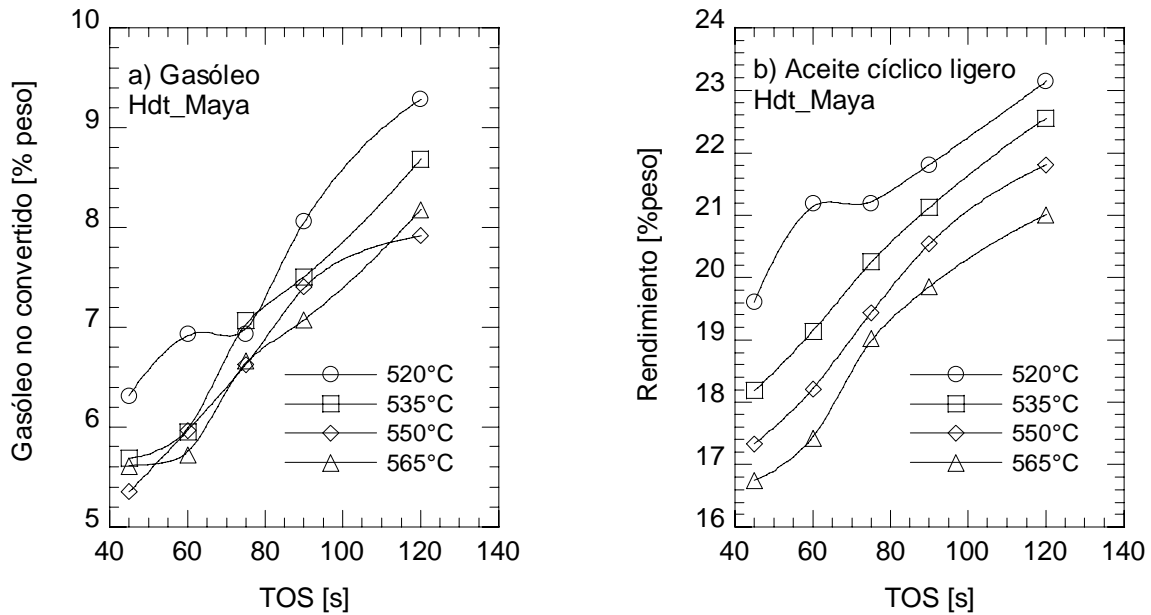


Figura 3.19 Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura para el sistema Hdt_Maya. a) Gasóleo no reaccionado, b) Aceite cíclico ligero.

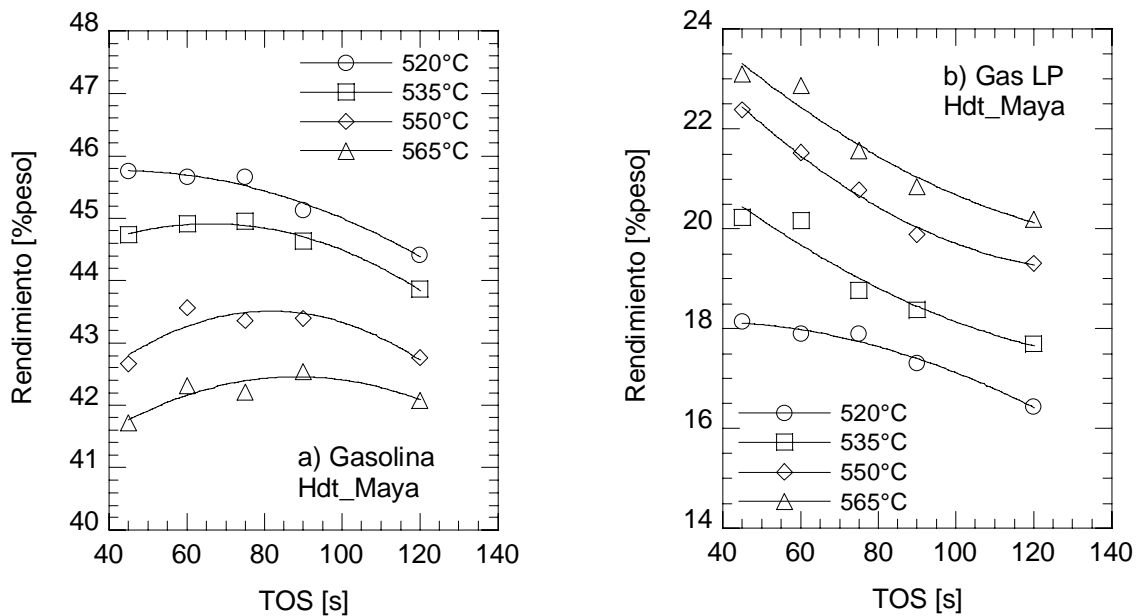


Figura 3.20 Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura, para el sistema Hdt_Maya. a) Gasolina, b) Gas LP.

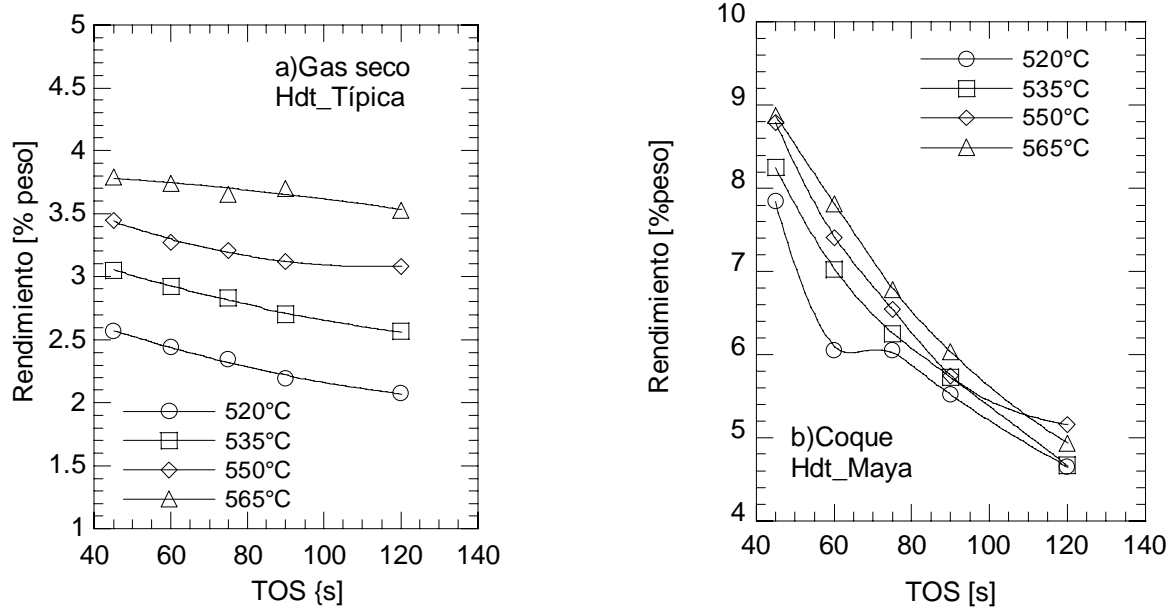


Figura 3.21 Rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos de inyección (TOS), en función de la temperatura, para el sistema Hdt_Maya) Gas seco, b) Coque.

Finalmente en el sistema Hdt_Maya, se tienen comportamientos similares a los encontrados con el sistema Ecat_Maya, aunque en este caso la diferencia en el rendimiento de coque por efecto de la temperatura es más evidente. Todos los resultados experimentales que han sido reportados en este capítulo se presentan en el apéndice B.

Capítulo 4

MODELO DEL REACTOR

En este capítulo se presenta el modelo empleado en la simulación del reactor ACE-RTM, así como las suposiciones tomadas y los principales parámetros supuestos.

4.1 Introducción

Como se ya se ha mencionado, en este trabajo se estudia la cinética las reacciones de desintegración catalítica de un gasóleo de vacío en un micro-reactor de lecho fluidizado, para lo cual se propone un modelo de éste reactor, en donde el esquema cinético estará basado en la técnica de agrupamientos, de manera que se puedan predecir los rendimientos de productos en términos de aglomerados, tal y como se obtuvieron experimentalmente.

Basándose en lo anterior el modelo cinético considera la desintegración de Gasóleo de vacío (A) en términos de otros 5 agrupamientos: Aceite cíclico ligero (B), Gasolina (G), Gas LP (D), Gas seco (E) y Coque (C), donde cada uno de éstos esta constituido por los grupos de compuestos que son obtenidos experimentalmente en los cortes de acuerdo con la Tabla 4.1. La elección de estos agrupamientos en el modelo cinético, está basada principalmente en los diferentes cortes obtenidos tanto en las refinerías como en los reactores de laboratorio (micro-reactores: MAT ó ACE-R), las consideraciones para establecer estos cortes se basan en los diferentes rangos de puntos de ebullición y en los pesos moleculares.

TABLA 4.1

Agrupamientos empleados en el modelo cinético y su equivalencia con los compuestos obtenidos experimentalmente en los reactores de microactividad.

	Agrupamiento	Compuestos presentes
A	Gasóleo	GOV (Gasóleo de vacío) y fondos
B	Aceite cíclico ligero	ACL (Aceite cíclico ligero)
G	Gasolina	Gasolina C ₅ -C ₁₂
D	GLP(C _{3s} , C ₃₌ /C _{3s} , C _{4s} , C ₄₌ /C _{4s} y C ₅ en gas)	Propano, Propileno, Isobutano, n- Butano 1-Buteno, Isobutileno, c-2-Buteno, t-2-Buteno y Butadieno
E	Gases Ligeros (C ₁ -C ₂)	Hidrógeno, H ₂ S, Metano, Etano, Etileno
C	Coque	Coque catalítico (Únicamente el coque proveniente de las reacciones de desintegración catalítica)

El modelo que se propone supone la adsorción y desorción del gasóleo de vacío sobre un mismo tipo de sitios activos (S), el cual después de interactuar con estos reacciona para dar diferentes productos, los cuales a su vez se adsorben y reaccionan nuevamente. El esquema de reacción propuesto se presenta en la Figura 4.1.

Se considera que en las reacciones de desintegración solo se genera coque catalítico el cual se encuentra adsorbido en el catalizador.

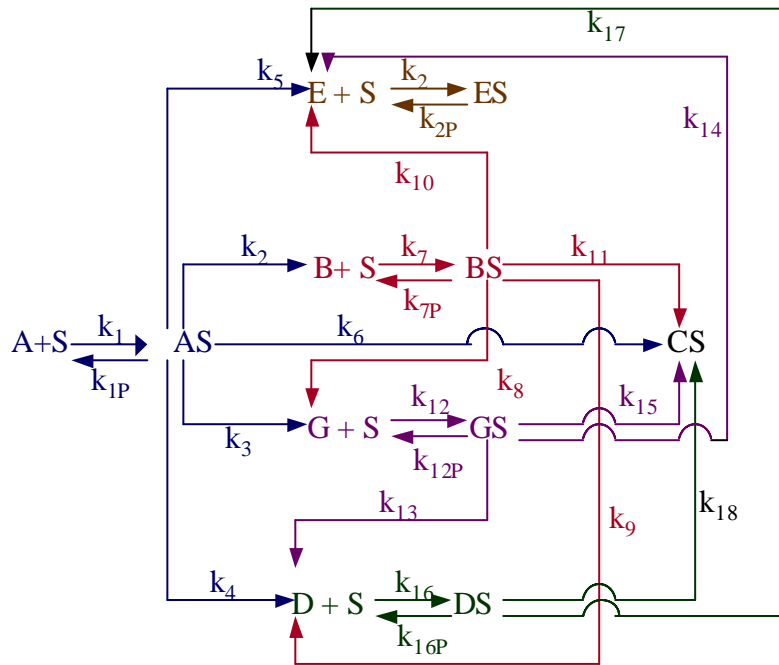


Figura 4.1. Esquema cinético de reacción-adsorción-desorción para el esquema de 6 agrupamientos.

El modelo propuesto describe el balance de materia de un sistema complejo de reacción en un reactor de lecho fluidizado confinado a través de la modelación como un reactor de flujo mezclado que opera isotérmicamente basado en principios teóricos fundamentales como los balances de materia. Se ha supuesto una vaporización instantánea y completa de la carga a la entrada del reactor por lo cual el sistema consiste solo de dos fases: gas y sólido. La fase gas la componen la carga (gasóleo de vacío) y los productos de reacción con excepción del coque, al cual hemos considerado como especie adsorbida sobre el catalizador; mientras que la fase sólida la constituye el catalizador dentro del cual durante la etapa de reacción se encuentran adsorbidas especies como gasóleo, aceite cíclico ligero, gasolina y gas licuado, dichas especies son

desorbidas durante la etapa de agotamiento o desorción del catalizador. Únicamente el coque permanece adsorbido durante esta etapa ^[53] ya que este solamente es removido por una combustión durante la regeneración del catalizador.

a) Fase gas

Como fue descrito en el capítulo 2, el sistema está constituido por un reactor de lecho fluido confinado. Las consideraciones más importantes en el modelado de la fase gas, se dan a continuación:

- El reactor se modela como un tanque continuo idealmente agitado, trabajando en estado no estacionario, por lo cual se considera un término de acumulación de reactivos y productos, las entradas y salidas de los mismo, así como la cantidad de masa que se transfiere entre la fase sólida a través de la interfase gas-sólido.
- El volumen de la fase gas es menor al volumen total del reactor, debido a la existencia de la fase sólida (masa total de catalizador, por lo que se toma en cuenta la fracción volumétrica ocupada por el gas, ϵ_L).
- Se considera que el gasóleo de vacío se alimenta al reactor completamente vaporizado.
- El reactor opera de manera isotérmica.

b) Fase sólida

La actividad de un catalizador depende, en gran medida, de su área superficial pues permite medir de manera indirecta la proporción de zeolita y por ende la cantidad de sitios ácidos. El área superficial en su mayoría es interna, por lo que es deseable conocer la distribución del volumen de espacios vacíos en el catalizador, en base al tamaño y radio de estos. Sin embargo, es poco probable que se cuente con descripciones detalladas de la estructura de los espacios vacíos en los catalizadores de desintegración, ya que éstos no son uniformes en cuanto a tamaño, forma y longitud. Por consiguiente, para explicar en forma cuantitativa las variaciones en la velocidad de reacción con respecto a la localización en una partícula catalítica porosa, es necesario utilizar un modelo simplificado de la estructura porosa. Este modelo debe permitir la evaluación de las velocidades de difusión de los reactantes a través de los espacios vacíos de la superficie exterior. Al igual que en la mayoría de los estudios sobre el tema, en este trabajo los espacios vacíos se

representan como poros cilíndricos dentro de los cuales se llevan a cabo las reacciones de desintegración.

Suposiciones:

- El catalizador se considera como una partícula esférica de $70\mu\text{m}$ de diámetro promedio, con una distribución de poros cilíndricos regulares de $35\mu\text{m}$ de longitud y 60 \AA de diámetro.
- Las reacciones de desintegración se llevan a cabo tanto en el área superficial dentro de los poros, como en la superficie externa de la partícula (matriz).
- La actividad del catalizador disminuye en función de la cantidad de coque adsorbido.
- Para todas las especies, la difusión tiene lugar en el régimen de Knudsen, debido a que el radio promedio de poro de las partículas catalíticas es pequeño (30 \AA), por lo cual se puede considerar que las colisiones ocurrirán principalmente entre las moléculas del gas y las paredes del poro, y en mucho menor proporción, entre moléculas^[25]. En la Figura 4.2 se muestra un estimado de los órdenes de magnitud de la difusividad efectiva en función del radio de poro. En esta Figura se puede observar que para un radio de poro de 30 \AA la difusión controlante es de tipo Knudsen^[25].

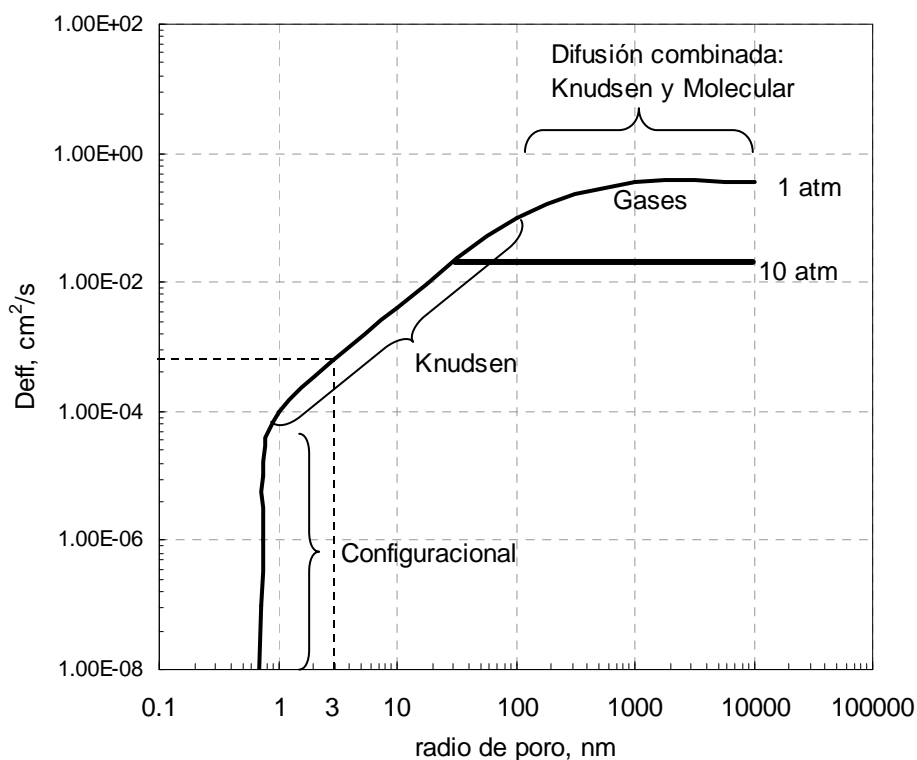


Figura 4.2 Difusividad en función del radio de poro. Regiones clásicas de régimen configuracional, Knudsen y global. Adaptados por Weisz^[25].

En esta misma Figura se observa que para radios de poro de 30 Å (3nm), un valor aproximado para la difusividad predominantemente tipo Knudsen, se encuentra entre 3×10^{-4} y 5×10^{-4} cm^2/s . Sin embargo el modelo de Weizs no considera el tamaño de las moléculas, por lo cual considerando que no hay variaciones de presión, un valor aproximado de la difusividad efectiva de cada pseudoespecie, estará dado por la siguiente relación^[25].

$$D_{\text{effn}} = (D_k)_n = 9.70 \times 10^3 r_p \left(\frac{T}{M_n} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ [cm}^2/\text{s]} \quad (4.1)$$

donde T es la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción en °K y M_n , es el peso molecular de cada pseudoespecie, y en este caso r_p esta dado en cm.

TABLA 4.2

Valores de difusividades calculados mediante la Ecuación 4.1 para cada pseudoespecies a $T=520^\circ\text{C}$.

Pseudoespecies	M_n , g/mol ^[53]	D_{eff} , m^2/s	$D_{\text{effn}}/ D_{\text{effA}}$
Gasóleo de vacío (A)	494-368	3.60×10^{-3}	1
Aceite cíclico ligero (B)	183-200	5.8×10^{-3}	1.6
Gasolina (G)	98.5-104	8.10×10^{-3}	2.3
Olefinas (D)	60-50	10.20×10^{-3}	2.84
Gases ligeros (E)	30-35	15.00×10^{-3}	4.2

- Un modelo simplificado del proceso de adsorción-reacción-desorción esta ilustrado en la Figura 4.3. Es importante señalar que en este trabajo solo se considera un solo tipo de sitios activos distribuidos uniformemente a lo largo del poro catalítico, como se menciona anteriormente.

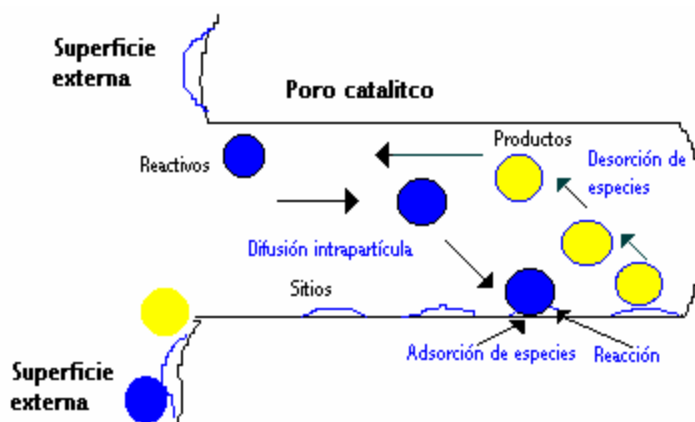


Figura 4.3 Esquema del poro catalítico con la adsorción-reacción-desorción de especies dentro de la partícula del catalizador de FCC.

4.2 Modelo del reactor

El modelo del reactor se basa en principios fundamentales como lo es el balance de materia, y dado que el reactor opera de manera isotérmica el modelo no incluye balances de energía.

Básicamente el modelo esta constituido por dos módulos: el balance de masa en la fase gas del reactor, lo cual permitirá conocer los rendimientos de productos globales, y el balance en el sólido en este caso dentro de un poro catalítico, con lo cual a su vez se podrá conocer la distribución de productos en la fase gas dentro del poro catalítico. Sin embargo ya que el modelo cinético considera adsorción y desorción de pseudocomponentes, también es posible determinar la fracción de sitios ocupados por la adsorción de cada agrupamiento propuesto. En la Figura 4.4 se presentan estos módulos que constituyen las partes del modelo.

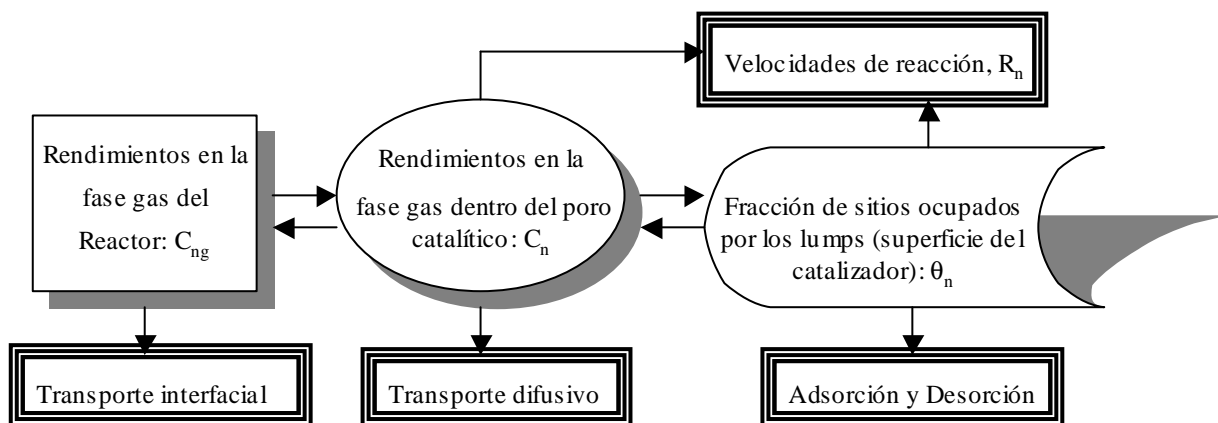


Figura 4.4 Esquema del modelo del reactor y su interacción con los fenómenos de transporte y la adsorción y desorción.

4.2.1 Ecuaciones que representan el sistema catalítico

- En la fase gas se ha supuesto que el reactor opere como un reactor continuo de tanque agitado, por lo que el balance de masa considera la entrada y salida de productos y reactivos y la interacción entre el gas y el sólido mediante el transporte interfacial, de acuerdo a la Ecuación 4.2.

Fase gas:

$$\varepsilon_L V \frac{dC_{n_g}}{dt} = F(C_{n_g^o} - C_{n_g}) - \varepsilon_L a_v V k_g (C_{n_g} - C_n) \quad (4.2)$$

El modelo considera que al tiempo inicial ($t=0$) solo existe el gasóleo de vacío con una concentración inicial C_{A0} , por lo que la concentración de las demás especies en este punto es cero, de acuerdo a las siguientes expresiones:

Condiciones iniciales: @ $t=0$ $C_{Ag}(0) = C_{A0}$; $C_{ng}(0) = 0$ para $n \neq A$

- El balance de materia en el sólido se lleva a cabo dentro del poro catalítico, donde se considera que en este existe difusión tanto radial como axial. El balance para cualquier agrupamiento en la fase gas dentro del poro esta dada por la Ecuación 4.3.

Fase sólida:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_n}{\partial t} = \varepsilon_p D_{eff_n} \left(\frac{\partial^2 C_n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_n}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_n}{\partial z^2} \right) \quad (4.3)$$

La Figura 4.5 muestra el esquema del poro catalítico así como la convención tomada para llevar a cabo los balances de materia.

Se ha supuesto que la difusión se lleva a cabo en el régimen de Knudsen, por lo que el flux se describe en forma similar a la ley de Fick.

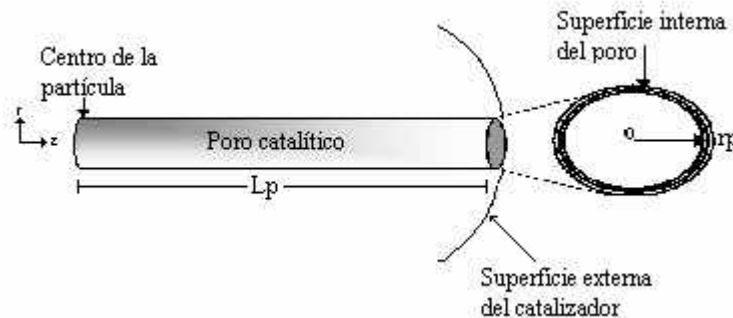


Figura 4.5 Convención tomada para la longitud y radio de poro.

En este caso, para el tiempo inicial no hay especies dentro de los poros, esto se puede observar en las siguientes expresiones para las condiciones iniciales.

$$\text{Condiciones iniciales: @ } t=0 \quad C_n(0, z, r) = 0$$

Condiciones a la frontera:

En el centro de partícula se considera, que las reacciones son despreciables, y dado que hay simetría axial en los perfiles de concentración, de tal forma que en $z=0$ se tiene una pared impermeable. De esta forma la condición de frontera en ese punto esta expresada de acuerdo a la Ecuación 4.4.

$$\text{en } z = 0 \quad \frac{\partial C_n}{\partial z} = 0 \quad (4.4)$$

También se considera que existe simetría radial en el poro catalítico, de manera que el flux neto de transporte masa en este punto ($r=0$) es nulo y la condición de frontera en la dirección radial esta expresada de acuerdo a la Ecuación 4.5.

$$\text{en } r = 0 \quad \frac{\partial C_n}{\partial r} = 0 \quad (4.5)$$

En la superficie externa del catalizador equivalente a $z=L_p$ para el poro catalítico, la condición de frontera relaciona el transporte de masa interfacial con la reacción en la superficie externa y el flux difusivo de masa del agrupamiento n , de acuerdo a la expresión dada en la Ecuación 4.6.

$$\text{en } z = L_p \quad -\varepsilon_p D_{\text{eff}_n} \frac{\partial C_n}{\partial z} + (1 - \varepsilon_p) R_n = k_g(C_n - C_{ng}) \quad (4.6)$$

En la pared interna del poro ($r=R_p$) se establece que el flux de masa es igual a la reacción superficial tal como se muestra en la Ecuación 4.7.

$$\text{en } r = r_p \quad -D_{\text{eff}_n} \frac{\partial C_n}{\partial r} = R_n \quad (4.7)$$

La velocidad de reacción se expresa por la ley de acción masas, así como el modelo de Langmuir que describen la adsorción y desorción de los agrupamientos. Por otro lado se considera que todos los agrupamientos solo interactúan con un solo sitio es decir no hay disociación de especies. Las expresiones para las velocidades de reacción en la fase gas, así como las tasas de

reacción de las especies adsorbidas de acuerdo al esquema individual de cada agrupamiento (Figura 4.6), se presenta en las Ecuaciones 4.8.1 a 4.9.5.

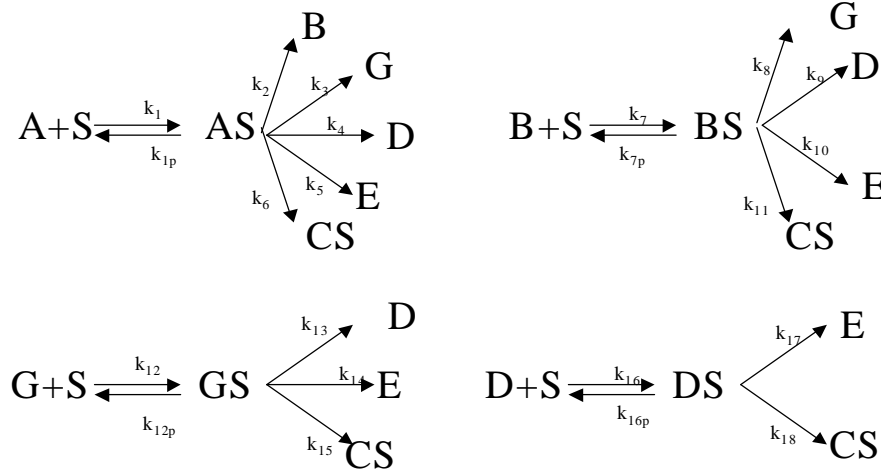


Figura 4.6 Esquema de adsorción-reacción-desorción individual para cada uno de los agrupamientos empleados en el modelo.

Agrupamientos en la fase gas:

$$R_A = (-k_1 C_A \theta_s + k_{1P} \theta_A) Ns \quad (4.8.1)$$

$$R_B = (k_2 \theta_A - k_7 C_B \theta_s + k_{7P} \theta_B) Ns \quad (4.8.2)$$

$$R_G = (k_3 \theta_A + k_8 \theta_B - k_{12} C_G \theta_s + k_{12P} \theta_G) Ns \quad (4.8.3)$$

$$R_D = (k_4 \theta_A + k_9 \theta_B + k_{13} \theta_G - k_{16} C_D \theta_s + k_{16P} \theta_D) Ns \quad (4.8.4)$$

$$R_E = (k_5 \theta_A + k_{10} \theta_B + k_{14} \theta_G + k_{17} \theta_D) Ns \quad (4.8.5)$$

Agrupamientos adsorbidos:

$$R_{\theta_A} = [-(k_{1P} + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \theta_A + k_1 \theta_s C_A] Ns \quad (4.9.1)$$

$$R_{\theta_B} = [-(k_{7P} + k_8 + k_9 + k_{10} + k_{11}) \theta_B + k_7 \theta_s C_B] Ns \quad (4.9.2)$$

$$R_{\theta_G} = [-(k_{12P} + k_{13} + k_{14} + k_{15}) \theta_G + k_{12} \theta_s C_G] Ns \quad (4.9.3)$$

$$R_{\theta_D} = [-(k_{16P} + k_{17} + k_{18}) \theta_D + k_{16} \theta_s C_D] Ns \quad (4.9.4)$$

$$R_{\theta_C} = [k_6\theta_A + k_{11}\theta_B + k_{15}\theta_G + k_{18}\theta_D]Ns \quad (4.9.5)$$

Donde θ_n representa la fracción de sitios ocupados por la especie n , C_n representa la concentración másica de la especie n en la fase gas dentro del poro y Ns es la concentración total de sitios activos. Las velocidades de reacción están dadas como gramos por cm^2 de área superficial y por unidad de tiempo.

Finalmente ya que el coque es el causante principal de la desactivación temporal reversible de los catalizadores de FCC, el modelo considera una función de desactivación exponencial de acuerdo con Froment (Froment y Bischoff, 1990) la cual esta expresada en términos de la fracción de sitios ocupados por coque θ_c (Ecuación 4.10), y la fracción de sitios con actividad remanente esta dada por la Ecuación 4.11.

$$\Phi = e^{(-\alpha\theta_C)} \quad (4.10)$$

$$\theta_s = 1 - (\theta_A + \theta_B + \theta_G + \theta_D + \theta_C) \quad (4.11)$$

4.2.2 Ecuaciones adimensionales

Como podemos observar, este es un sistema de ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden (porque hay derivadas segundas), no lineal (hay términos de productos de funciones) con tres funciones del tiempo como incógnitas: $C_n(t)$, $C_{ng}(t)$ y $\theta_n(t)$. Este sistema es resuelto numéricamente, el primer paso para resolverlo, no del todo necesario pero conveniente por una cuestión de claridad, es adimensionalizar las ecuaciones. Esto lo haremos con cambios de variable adecuados.

En la Tabla 4.3 se muestran las principales variables adimensionales empleadas en la resolución del sistema de ecuaciones, así como los números adimensionales obtenidos en la adimensionalización.

Mayor detalle sobre las variables y los números adimensionales se da en la lista de símbolos de este trabajo.

TABLA 4.3

VARIABLES ADIMENSIONALES EMPLEADAS EN LA ADIMENSIONALIZACIÓN DEL SISTEMA DE ECUACIONES, Y NÚMEROS ADIMENSIONALES OBTENIDOS.

Variables adimensionales	Números adimensionales
Concentración adimensional de la especie n en el gas dentro del poro: $X_n = \frac{C_n}{C_A^o}$	Biot de masa: $Bim = \frac{k_g L_p}{Def_A}$
Concentración adimensional de la especie n en el gas del lecho: $X_{n_g} = \frac{C_{n_g}}{C_A^o}$	Numero de Damkhöler: $Da_1 = \frac{k_1 N_s L_p}{Def_A}$
Relación de difusividades: $\gamma_n = \frac{Def_n}{Def_A}$	Número de Damkhöler modificado: $Da_{II} = \frac{k_1 N_s r_p}{Def_A} = a_L^{-1} Da_1$
Tiempo adimensional: $\tau = \frac{t}{t_{ref}}$ donde: Tiempo de referencia: $t_{ref} = \frac{L_p^2}{Def_A}$	Tiempo de residencia promedio en la fase gas: $\Gamma = \frac{FL_p^2}{V Def_A}$
Coordenada axial adimensional: $\xi = \frac{z}{L_p}$	Relación entre el transporte de masa interfacial y el transporte de masa difusional para el <i>lump</i> A: $\delta = \frac{k_{ga} L_p^2}{Def_A}$
Coordenada radial adimensional: $\varsigma = \frac{r}{r_p}$	Relación de espacios sólido y espacios vacíos: $\epsilon = \frac{1 - \epsilon_p}{\epsilon_p}$

Las ecuaciones adimensionales resultantes se dan a continuación:

Fase gas interpartícula:
$$\frac{dX_n}{d\tau} = \Gamma (X_{n_g}^o - X_{n_g}) - \delta (X_{n_g} - X_n) \tag{4.12}$$

Condiciones iniciales: @ $\tau = 0$ $X_{A_g}(0) = 1; X_{n_g}(0) = 0$ para $n \neq A$

Fase gas intrapartícula:
$$\frac{\partial X_n}{\partial \tau} = \gamma_n \left\{ \frac{\partial^2 X_n}{\partial \xi^2} + a_L^2 \left(\frac{\partial^2 X_n}{\partial \varsigma^2} + \frac{1}{\varsigma} \frac{\partial X_n}{\partial \varsigma} \right) \right\} \tag{4.13}$$

Condiciones iniciales: @ $\tau = 0$ $X_n(0, \xi, \varsigma) = 0$

Condiciones de frontera:

$$\text{en } \xi = 0 \quad \frac{\partial X_n}{\partial \xi} = 0 \quad (4.14)$$

$$\text{en } \zeta = 0 \quad \frac{\partial X_n}{\partial \zeta} = 0 \quad (4.15)$$

$$\text{en } \xi = 1 \quad -\frac{\partial X_n}{\partial \xi} = \frac{\text{Bi}_{\text{in}}}{\varepsilon_p} (X_n - X_{n_g}) - \frac{\varphi \text{Da}_I}{\gamma_n \varepsilon} \mathfrak{R}_n \quad (4.16)$$

$$\text{en } \zeta = 1 \quad -\frac{\partial X_n}{\partial \zeta} = \frac{\text{Da}_I}{a_L \gamma_n} \varphi \mathfrak{R}_n \quad (4.17)$$

Las expresiones para las velocidades de reacción en la fase gas, así como las velocidades de reacción de las especies adsorbidas son las siguientes:

Pseudo-especies en la fase gas:

$$\mathfrak{R}_A = -K_1 X_A \theta_s + K_{1P} \theta_A \quad (4.18.1)$$

$$\mathfrak{R}_B = K_2 \theta_A - K_7 X_B \theta_s + K_{7P} \theta_B \quad (4.18.2)$$

$$\mathfrak{R}_G = K_3 \theta_A + K_8 \theta_B - K_{12} X_G \theta_s + K_{12P} \theta_G \quad (4.18.3)$$

$$\mathfrak{R}_D = K_4 \theta_A + K_9 \theta_B + K_{13} \theta_G - K_{16} X_D \theta_s + K_{16P} \theta_D \quad (4.18.4)$$

$$\mathfrak{R}_E = K_5 \theta_A + K_{10} \theta_B + K_{14} \theta_G + K_{17} \theta_D \quad (4.18.5)$$

Pseudo-especies adsorbidas:

$$\mathfrak{R}_{\theta_A} = -(K_{1P} + K_2 + K_3 + K_4 + K_5 + K_6) \theta_A + K_1 \theta_s X_A \quad (4.19.1)$$

$$\mathfrak{R}_{\theta_B} = -(K_{7P} + K_8 + K_9 + K_{10} + K_{11}) \theta_B + K_7 \theta_s X_B \quad (4.19.2)$$

$$\mathfrak{R}_{\theta_G} = -(K_{12P} + K_{13} + K_{14} + K_{15}) \theta_G + K_{12} \theta_s X_G \quad (4.19.3)$$

$$\mathfrak{R}_{\theta_D} = -(K_{16P} + K_{17} + K_{18}) \theta_D + K_{16} \theta_s X_D \quad (4.19.4)$$

$$\mathfrak{R}_{\theta_C} = K_6 \theta_A + K_{11} \theta_B + K_{15} \theta_G + K_{18} \theta_D \quad (4.19.5)$$

4.2.3 Solución del modelo.

El sistema de ecuaciones diferenciales parciales que describen al fluido intrapartícula, se resolvió numéricamente, empleando el método de colocación ortogonal, para discretizar el sistema de ecuaciones diferenciales parciales a un sistema de ecuaciones ordinarias no lineales^[70,23]. Para el poro catalítico se empleó el método de colocación ortogonal, usando 7 puntos interiores de colocación en la dirección axial empleando polinomios desplazados de Legendre, y un punto interior de colocación en la dirección radial ya que se considera que en esta dirección los gradientes de concentración de especies en la fase gaseosa son mínimos. Se comprobó que el empleo de 14 puntos interiores de colocación ortogonal, dan resultados en cuanto a predicción de rendimientos, prácticamente iguales que con 7 puntos de colocación^[40]. Una vez que las ecuaciones han sido discretizadas, están son integradas mediante uno de los métodos de Runge-Kutta de cuarto orden. En el Apéndice C se presenta un mayor detalle de la solución del modelo.

4.3 Aplicabilidad del modelo

El modelo desarrollado una vez validado servirá como herramienta para determinar rendimientos de productos (aglomerados propuestos en el modelo cinético) en función del tiempo de contacto, para cada tipo de carga y de catalizador empleado. Además permitirá conocer concentraciones a tiempos cortos (<45s) semejantes a los empleados a nivel industrial, los cuales no han sido determinados experimentalmente en esta unidad de micro-reacción. Por otro lado ya que se considera la adsorción y desorción de especies, el modelo puede predecir la distribución de productos dentro de las partículas catalíticas, lo cual a su vez permite llevar a cabo la desorción de productos lo que permite simular el agotamiento del catalizador.

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA SIMULACIÓN

En este capítulo se presenta la simulación de la operación del reactor de microactividad resaltándose principalmente la desintegración de la carga y el agotamiento del catalizador.

5.1 Introducción

Mediante el modelo desarrollado en el capítulo previo se llevó a cabo la simulación del reactor experimental ACE-RTM. El modelo de la desintegración catalítica se validó mediante la comparación de los rendimientos obtenidos con la simulación y los rendimientos experimentales. Los productos obtenidos son GOV: gasóleo de vacío, ACL: aceite cíclico ligero, GNA: gasolina, GLP: gas licuado, GS: gas seco y Coque: Coque catalítico. Los resultados de la simulación del modelo se obtuvieron usando los valores de los parámetros dados en la Tabla 5.1. Algunos de los parámetros fueron medidos experimentalmente, y otros fueron obtenidos de datos reportados en la literatura ^[53].

TABLA 5.1
Valores de parámetros usados en la simulación del micro-reactor

Parámetro	Valor de referencia
Difusividad efectiva de referencia ^a	$1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
Concentración de sitios activos ^a	$5.0 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$
Coefficiente de transferencia de masa ^a	$5.0 \times 10^{-1} \text{ cm/s}$
Longitud de poro ^b	$3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}$
Radio de poro ^b	30 Å
Radio de partícula ^b	$7.0 \times 10^{-3} \text{ cm}$
Densidad de partícula ^c	$8.9 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$
Volumen del reactor ^c	100 cm^3
Flujo de gasóleo alimentado ^c	$2 \times 10^{-2} \text{ g/s}$
Concentración inicial de Gasóleo ^c	$1.16 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$

a: Valores aproximados ^[53]

b: Valores promedio medidos

c: Datos medidos

5.2 Estimación de parámetros

Para llevar a cabo la simulación de la operación del micro-reactor, es necesaria la obtención de parámetros cinéticos para cada sistema catalizador-carga. En este caso la estimación de parámetros se realizó mediante el método de optimización de mínimos cuadrados no lineales de

Marquardt^[22], lo cual nos permitió obtener ordenes de magnitud de las energías de activación y de los factores de frecuencia. Como parámetros iniciales en la estimación, se emplearon parámetros cinéticos obtenidos con un modelo del reactor más sencillo que el propuesto, en donde no se consideraba la adsorción de los agrupamientos en la fase sólida. Estos valores fueron obtenidos con el programa de optimización no lineal UWHAUS^[46] y se muestran en la Tabla 5.2; es importante señalar que se empleo como base el sistema catalizador de equilibrio-carga Típica (ECAT-TÍPICA).

TABLA 5.2

Parámetros cinéticos preliminares, obtenidos mediante estimación para la carga Típica y el catalizador de equilibrio, empleando un modelo de reactor simple. Intervalo de confianza de 95%.

Reacción ^a	Constantes de reacción [cm ³ /s mol]	Energías de activación, cal/gmol	Factores de frecuencia
GOV → ACL	k ₂	10000	1.18E+06
GOV → GNA	k ₃	10500	9.93E+05
GOV → GLP	k ₄	11000	5.92E+02
GOV → GS	k ₅	11500	1.15E+00
GOV → COQUE	k ₆	11900	9.02E+01
ACL → GNA	k ₈	11850	7.56E+05
ACL → GLP	k ₉	12000	4.90E+05
ACL → GS	k ₁₀	12200	5.48E+00
ACL → COQUE	k ₁₁	12300	3.10E+02
GNA → GLP	k ₁₃	12450	3.52E+02
GNA → GS	k ₁₄	12900	1.85E+02
GNA → COQUE	k ₁₅	13000	5.00E+02
GLP → GS	k ₁₇	13250	1.56E-02
GLP → COQUE	k ₁₈	13300	1.00E+00

Para obtener los parámetros cinéticos para cada uno de los sistemas catalizador-carga con el modelo original, planteado en el capítulo 4, se llevo a cabo un ajuste de parámetros usando como primera aproximación las energías de activación dadas en la Tabla 5.2, las cuales se fijan y solo se estiman los factores de frecuencia, aunque cabe mencionar que en algunos casos fue necesario ajustar también algunas energías de activación.

^a GOV: gasóleo de vacío, ACL: aceite cíclico ligero, GNA: gasolina, GLP: gas licuado, GS: gas seco

En las secciones 5.2.1 a 5.2.4 se presentan los valores de los parámetros cinéticos, obtenidos mediante el ajuste de rendimientos experimentales y calculados, así como la predicción de la distribución de productos que se obtiene mediante éstos, para los diferentes sistemas catalizador-carga. *El análisis de resultados y la comparación entre cargas y catalizadores se llevara a cabo en el apartado 5.3.*

5.2.1 La carga Típica y el catalizador de equilibrio

En la Tabla 5.3 se presentan las energías de activación (EA) y los factores de frecuencia (A_o) para cada una de las reacciones consideradas en el modelo, estos valores fueron obtenidos mediante el ajuste de datos experimentales de rendimientos, empleado como una primera aproximación los valores dados en la Tabla 5.2, y siguiendo un procedimiento iterativo.

TABLA 5.3
Parámetros cinéticos obtenidos para la carga Típica y el catalizador de equilibrio.

Reacción	Constantes de reacción [cm ³ /s mol]	Energías de activación, cal/gmol	Factores de frecuencia
GOV → ACL	k ₂	10000	4.77E+05
GOV → GNA	k ₃	10500	4.21E+05
GOV → GLP	k ₄	11000	3.62E+04
GOV → GS	k ₅	11500	2.42E+04
GOV → COQUE	k ₆	11900	1.11E+04
ACL → GNA	k ₈	11850	6.86E+05
ACL → GLP	k ₉	12000	4.29E+04
ACL → GS	k ₁₀	12200	2.02E+04
ACL → COQUE	k ₁₁	12300	1.87E+03
GNA → GLP	k ₁₃	12450	1.52E+04
GNA → GS	k ₁₄	12900	6.73E+03
GNA → COQUE	k ₁₅	13000	7.15E+03
GLP → GS	k ₁₇	13250	1.43E+03
GLP → COQUE	k ₁₈	13300	9.46E+01

Los valores de las constantes cinéticas para cada temperatura empleada se obtuvieron usando el modelo de Arrhenius (Ecuación 5.1), y son reportadas en la Tabla 5.4. $k_n = A_o \exp\left(\frac{EA_n}{RT}\right)$

(5.1)

Los valores de los parámetros en la Tabla 5.4, muestran que la gasolina se forma principalmente por el gasóleo de vacío y de manera secundaria por el aceite cíclico ligero, lo cual coincide con lo reportado en la literatura^[2,15]. Por otro lado, de acuerdo a la comparación entre los valores de las constantes k_6 , k_{11} y k_{15} , el modelo predice una mayor producción de coque a partir del gasóleo y de las gasolinas; esta producción se va incrementando cuando la temperatura aumenta lo cual sugiere una sobredesintegración de la gasolina. El valor de k_{18} es más pequeño que los valores de las constantes k_6 , k_{11} y k_{15} sugiriendo que la producción de coque a partir de Gas LP, es menor que la que se obtiene con los compuestos de mayor tamaño.

TABLA 5.4

Constantes cinéticas estimadas para cada temperatura empleada, para la combinación carga Típica-catalizador de equilibrio.

Reacción	Constantes de reacción [cm ³ /s mol]	793° K	808° K	823° K	838° K
GOV → ACL	k_2	8.34E+02	9.38E+02	1.05E+03	1.17E+03
GOV → GNA	k_3	5.35E+02	6.05E+02	6.82E+02	7.65E+02
GOV → GLP	k_4	3.35E+01	3.81E+01	4.32E+01	4.87E+01
GOV → GS	k_5	1.63E+01	1.87E+01	2.13E+01	2.41E+01
GOV → COQUE	k_6	5.82E+00	6.70E+00	7.67E+00	8.74E+00
ACL → GNA	k_8	3.70E+02	4.26E+02	4.87E+02	5.55E+02
ACL → GLP	k_9	2.11E+01	2.43E+01	2.78E+01	3.17E+01
ACL → GS	k_{10}	8.73E+00	1.01E+01	1.16E+01	1.32E+01
ACL → COQUE	k_{11}	7.60E-01	8.79E-01	1.01E+00	1.16E+00
GNA → GLP	k_{13}	5.60E+00	6.48E+00	7.47E+00	8.56E+00
GNA → GS	k_{14}	1.86E+00	2.17E+00	2.51E+00	2.89E+00
GNA → COQUE	k_{15}	1.69E+00	2.17E+00	2.51E+00	2.90E+00
GLP → GS	k_{17}	3.17E-01	3.71E-01	4.31E-01	4.98E-01
GLP → COQUE	k_{18}	2.03E-02	2.38E-02	2.77E-02	3.20E-02

En la Tabla 5.5 se presentan los valores de los parámetros de adsorción y desorción empleados en la simulación del modelo, estos valores también fueron obtenidos mediante un ajuste de parámetros, por el método de prueba y error. Como se puede observar la constante k_1 (constante de adsorción del gasóleo) es aproximadamente 5 veces mas grande que la constante k_2 (constante de adsorción del aceite cíclico ligero), lo cual se supone que las especies de mayor tamaño tienden a ser adsorbidas con mayor facilidad que las especies de menor tamaño. Lo cual en este caso no significa que las especies de mayor tamaño tienen más facilidad de entrar a los poros y depositarse sobre los sitios activos del catalizador, ya que en este modelo no se ha hecho una

separación entre sitios activos de la zeolita y de la matriz, además es importante recordar que el modelo está tratando con *lumps* ficticios, los cuales no necesariamente reflejan lo que sucedería con especies verdaderas. Teóricamente se sabe que las especies de mayor tamaño tendrían menor capacidad de ser adsorbidas en los sitios activos de la zeolita, principalmente por el tamaño de aquellas y por su ubicación dentro de la estructura catalítica, lo cual las hace de difícil acceso para hidrocarburos pesados como lo son el gasóleo y el aceite cíclico ligero^[61].

TABLA 5.5

Coefficientes de adsorción y desorción para la combinación carga Típica-catalizador de equilibrio.

Pseudoespecies	Coefficientes de adsorción [cm ³ /s mol]	Coefficientes de desorción [cm ³ /s mol]
GOV	$k_1 = 77.56$	$k_{1p} = 9.67E-3$
ACL	$k_7 = 19.60$	$k_{7p} = 1.93E-2$
GNA	$k_{12} = 6.67$	$k_{12p} = 2.90E-2$
GLP	$k_{16} = 4.42$	$k_{16p} = 3.87E-2$

En la Figura 5.1 se muestran una comparación entre los valores calculados (líneas continuas) y los experimentales (símbolos), para los rendimientos de productos para el sistema Ecat_Típica. La distribución de productos se presenta como función del tiempo de inyección de la carga (TOS: *Time on stream*) para cada temperatura empleada. Los rendimientos graficados incluyen tanto la producción durante la etapa de reacciones de desintegración, como la recuperación de productos durante la etapa de desorción de hidrocarburos del catalizador. Es importante remarcar que los rendimientos experimentales son rendimientos promedio a lo largo del tiempo de inyección de la carga y el tiempo de agotamiento del catalizador (un mayor análisis de esta etapa se presenta en la sección 5.4).

Como se puede notar, existe una buena aproximación de los rendimientos experimentales en el rango de temperaturas consideradas. Sin embargo se puede observar que en el intervalo de TOS manejado experimentalmente (45 a 120s) se observa que los perfiles de distribución de productos tanto experimentales como calculados mediante el modelo, no varían mucho comparados con los cambios que el modelo predice a TOS < 40s. En la sección 5.4 se presenta un análisis de los resultados obtenidos a tiempos cortos.

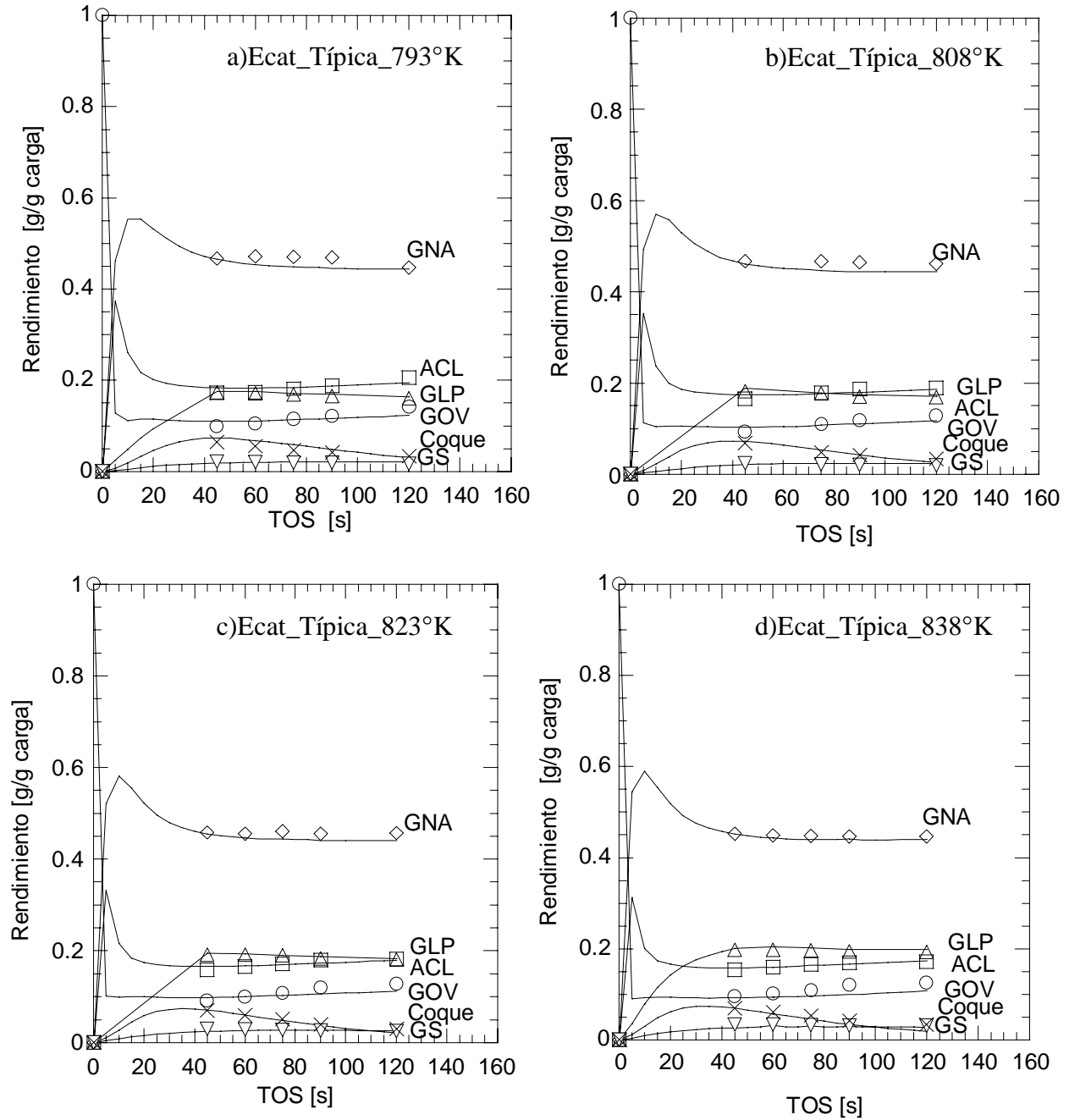


Figura 5.1 Comparación de rendimientos entre datos experimentales (símbolos) y datos calculados (líneas continuas). Para la carga Típica y el catalizador de equilibrio a las diferentes temperaturas empleadas a)793°K, b)808°K, c)823°K y d) 838°K.

El error promedio entre los datos experimentales y los datos obtenidos con el modelo para este caso (Ecat-Típica) es del 6%, esta comparación se muestra en la Figuras 5.2.

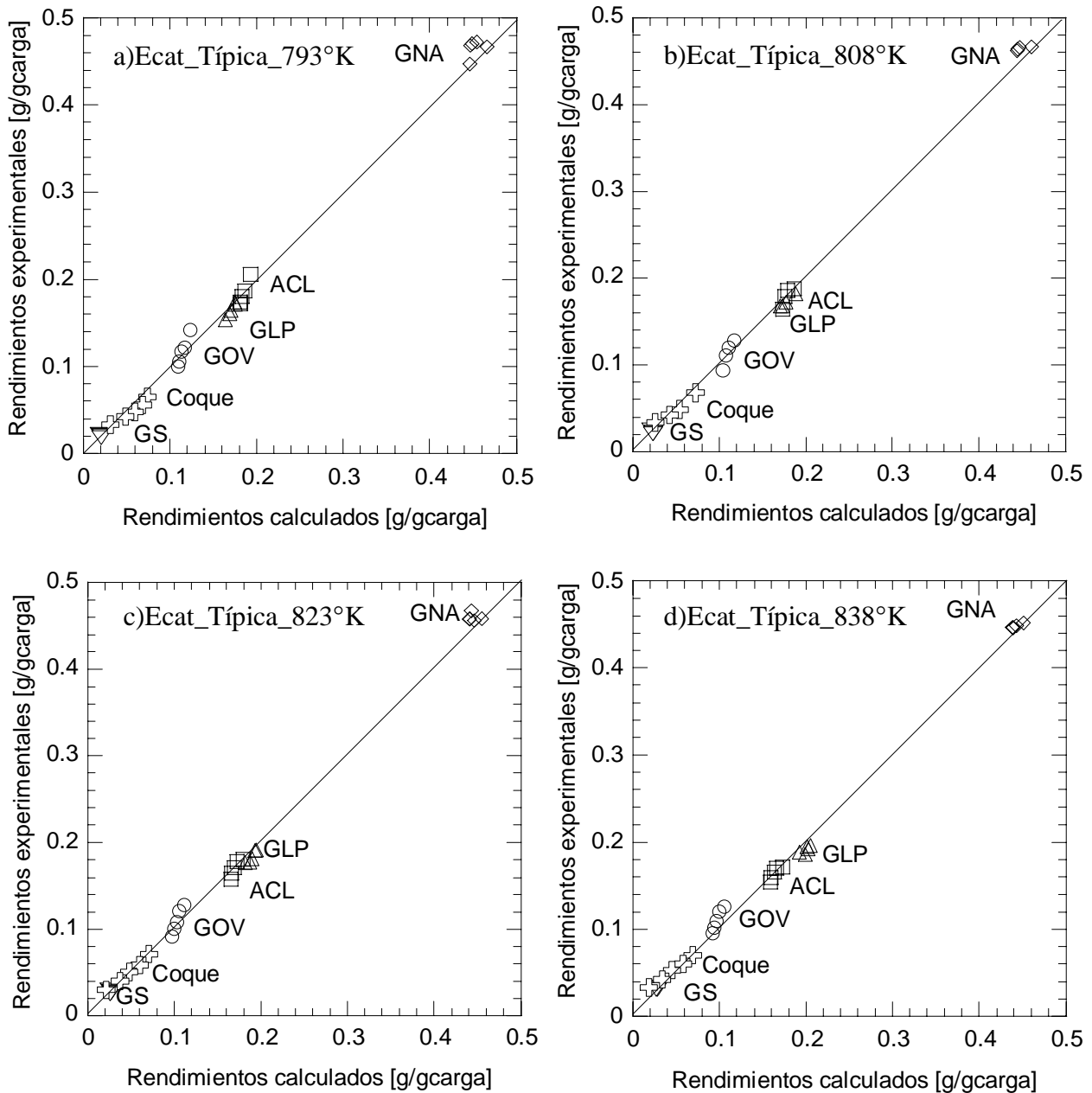


Figura 5.2 Graficas de paridad del ajuste del modelo cinético para el catalizador de equilibrio y la carga Típica, a las diferentes temperaturas empleadas a)793°K, b)808°K, c)823°K y d) 838°K.

5.2.2 La carga Maya y el catalizador de equilibrio.

Los parámetros cinéticos para la carga Maya y el catalizador de equilibrio, se evaluaron mediante ajuste de parámetros, empleando como base los parámetros cinéticos dados en la Tabla 5.2. La tarea consistió en fijar algunos valores de energías de activación, y estimar los nuevos factores

de frecuencia, y en algunas reacciones también las energías de activación; los valores obtenidos se presentan en la Tabla 5.6.

TABLA 5.6
Parámetros cinéticos obtenidos para la carga Maya y el catalizador de equilibrio.

Reacción	Constantes de reacción [cm ³ /s mol]	Energías de activación, cal/gmol	Factores de frecuencia
GOV → ACL	k ₂	10000	8.84E+05
GOV → GNA	k ₃	10500	8.51E+05
GOV → GLP	k ₄	11500	2.18E+05
GOV → GS	k ₅	12300	1.54E+05
GOV → COQUE	k ₆	8312	9.25E+03
ACL → GNA	k ₈	11850	1.73E+06
ACL → GLP	k ₉	12400	3.38E+05
ACL → GS	k ₁₀	12750	6.06E+04
ACL → COQUE	k ₁₁	9526	1.25E+03
GNA → GLP	k ₁₃	12850	4.32E+04
GNA → GS	k ₁₄	12980	7.06E+03
GNA → COQUE	k ₁₅	13000	1.28E+04
GLP → GS	k ₁₇	13550	1.52E+03
GLP → COQUE	k ₁₈	13300	7.50E-02

Los parámetros de adsorción y desorción para este sistema catalizador-carga están dados en la Tabla 5.7.

TABLA 5.7
Coeficientes de adsorción y desorción para la combinación carga Maya-catalizador de equilibrio.

Pseudoespecies	Coeficientes de adsorción [cm ³ /s mol]	Coeficientes de desorción [cm ³ /s mol]
GOV	k ₁ = 168.30	k _{1p} = 1.80E-2
ACL	k ₇ = 17.30	k _{7p} = 4.48E-2
GNA	k ₁₂ = 8.50	k _{12p} = 5.82E-2
GLP	k ₁₆ = 8.72	k _{16p} = 6.09E-3

En la Figura 5.3 se muestra la comparación entre los rendimientos obtenidos con el modelo (líneas continuas) y los rendimientos experimentales (símbolos) para cada temperatura empleada. Al igual que en la sección previa, los rendimientos graficados incluyen tanto la producción durante la etapa de reacción como la cantidad de productos recuperados en la etapa de desorción del catalizador.

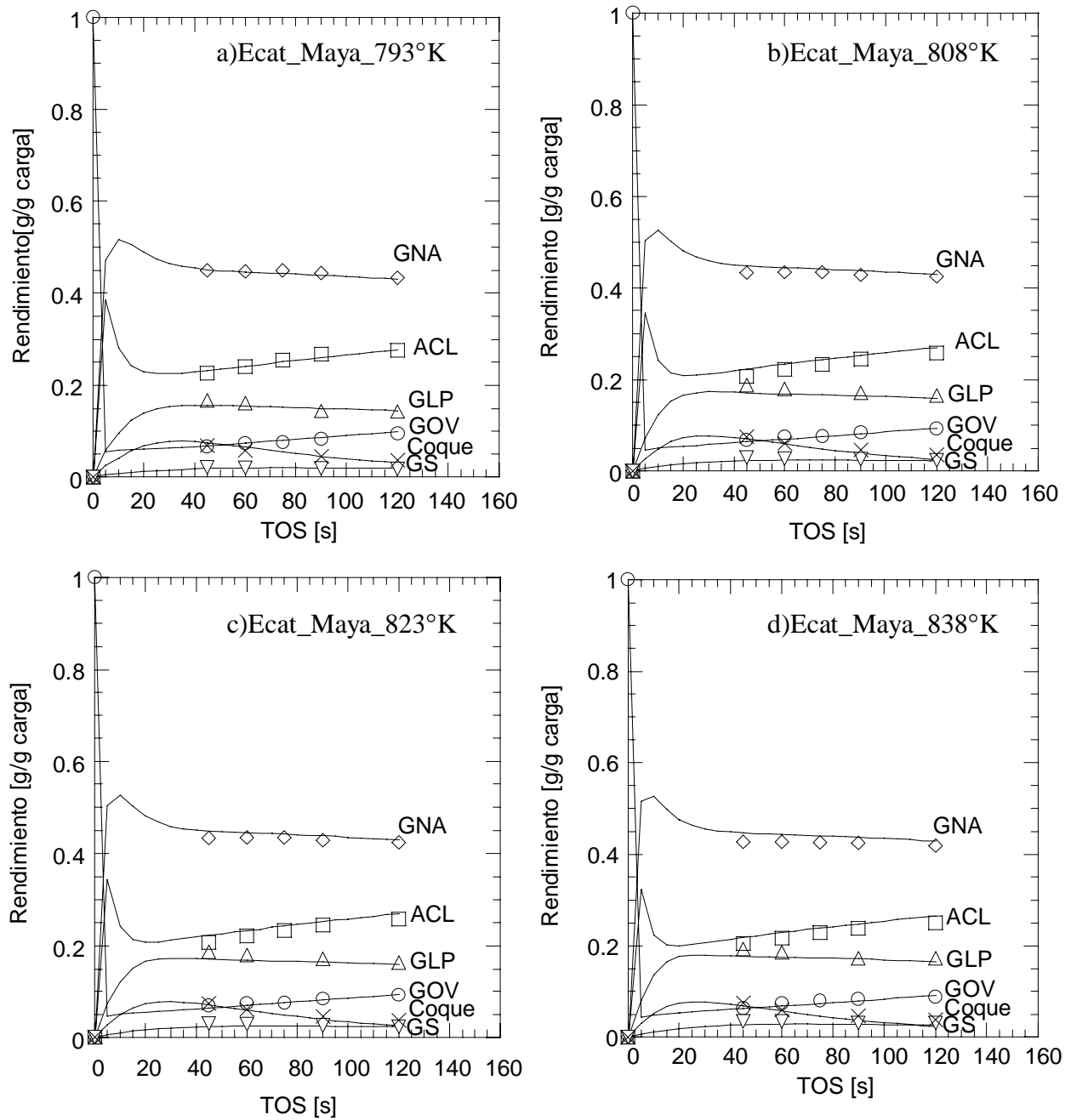


Figura 5.3 Comparación de rendimientos entre datos experimentales (símbolos) y datos calculados (líneas continuas). Para la carga Maya y el catalizador de equilibrio a las diferentes temperaturas empleadas a)793°C, b)808°C, c)823°C y d) 838°C.

Las gráficas de paridad entre los datos calculados y los datos experimentales se muestran en la Figura 5.4. La desviación máxima en este sistema que usa al catalizador de equilibrio con la carga Maya es de 5.4%.

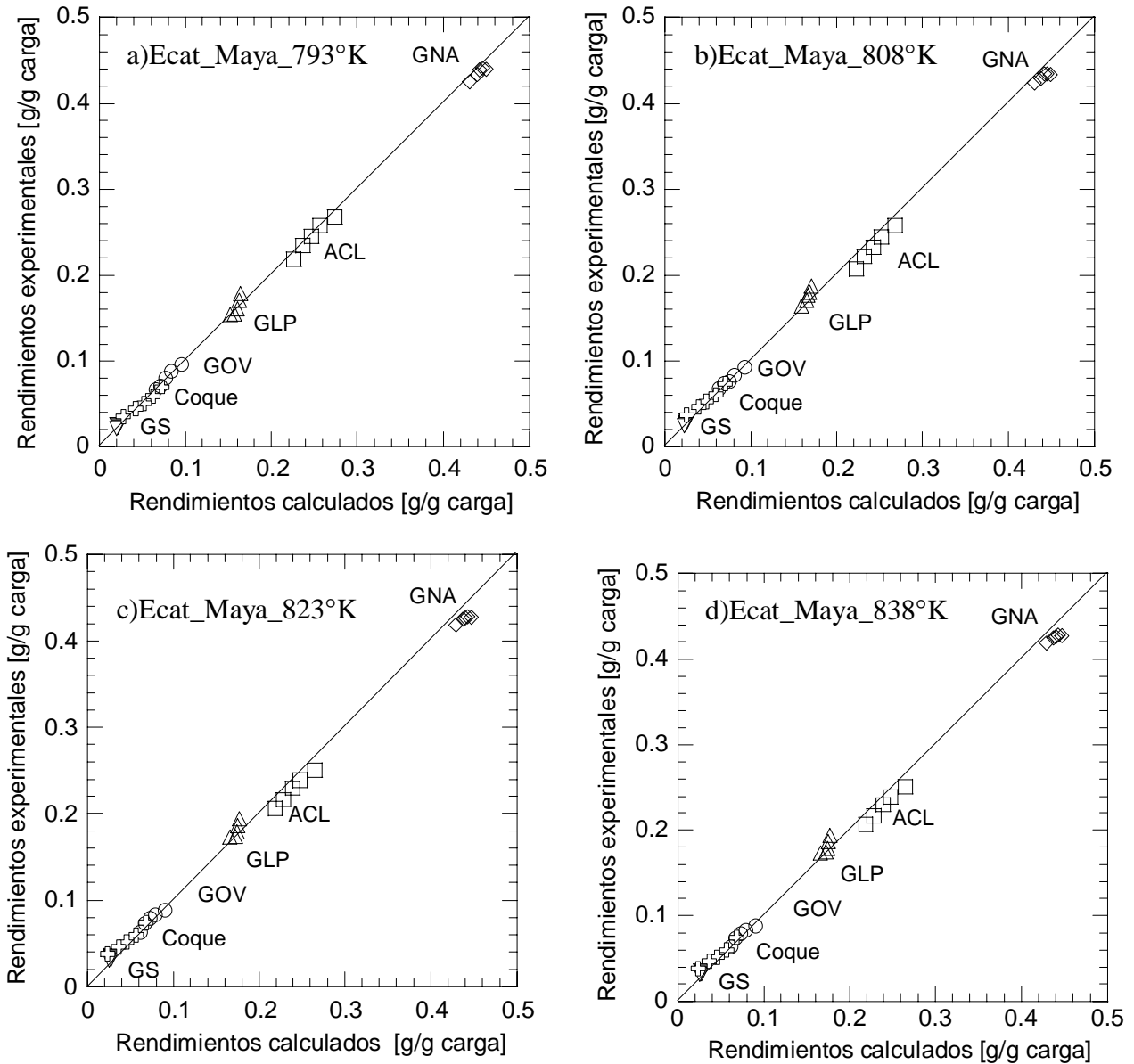


Figura 5.4 Graficas de paridad del ajuste del modelo cinético para el catalizador de equilibrio y la carga Maya, a las diferentes temperaturas empleadas a) 520°C, b) 535°C, c) 550°C y d) 565°C.

5.2.3 La carga Típica y el catalizador desactivado hidrotérmicamente

Para obtener los parámetros cinéticos para este sistema, se emplearon nuevamente como valores iniciales, los parámetros estimados. Es importante notar que en este caso, no solo los efectos de la

carga están asociados con los factores de frecuencia, sino también el efecto del catalizador. En la Tabla 5.8 se presentan los valores de los parámetros obtenidos para la carga Típica y el catalizador desactivado hidrotérmicamente.

TABLA 5.8
Parámetros cinéticos obtenidos para la carga Típica y el catalizador desactivado hidrotérmicamente.

Reacción	Constantes de reacción [cm ³ /s mol]	Energías de activación, cal/gmol	Factores de frecuencia
GOV → ACL	k ₂	10000	6.55E+05
GOV → GNA	k ₃	10500	6.31E+05
GOV → GLP	k ₄	11000	1.18E+05
GOV → GS	k ₅	11950	9.16E+04
GOV → COQUE	k ₆	11900	6.69E+04
ACL → GNA	k ₈	11850	1.28E+06
ACL → GLP	k ₉	12000	1.94E+05
ACL → GS	k ₁₀	12280	3.36E+04
ACL → COQUE	k ₁₁	12300	5.39E+03
GNA → GLP	k ₁₃	12450	7.76E+04
GNA → GS	k ₁₄	13250	2.40E+04
GNA → COQUE	k ₁₅	13000	1.13E+04
GLP → GS	k ₁₇	13450	1.05E+03
GLP → COQUE	k ₁₈	13300	5.55E-02

Las constantes de adsorción y desorción en este sistema catalizador-carga están dadas en la Tabla 5.9.

TABLA 5.9
Coeficientes de adsorción y desorción para la combinación carga Típica-catalizador desactivado hidrotérmicamente.

Pseudoespecies	Coeficientes de adsorción [cm ³ /s mol]	Coeficientes de desorción [cm ³ /s mol]
GOV	k ₁ =124.706	k _{1p} = 9.67E-3
ACL	k ₇ = 29.88	k _{7p} = 2.42E-2
GNA	k ₁₂ = 7.04	k _{12p} = 3.142E-2
GLP	k ₁₆ = 6.46	k _{16p} = 3.29E-3

La comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos por simulación para cada temperatura empleada se muestra en la Figura 5.5. Los rendimientos graficados incluyen tanto la

producción en la etapa de reacción como la recuperación de productos en el agotamiento del catalizador.

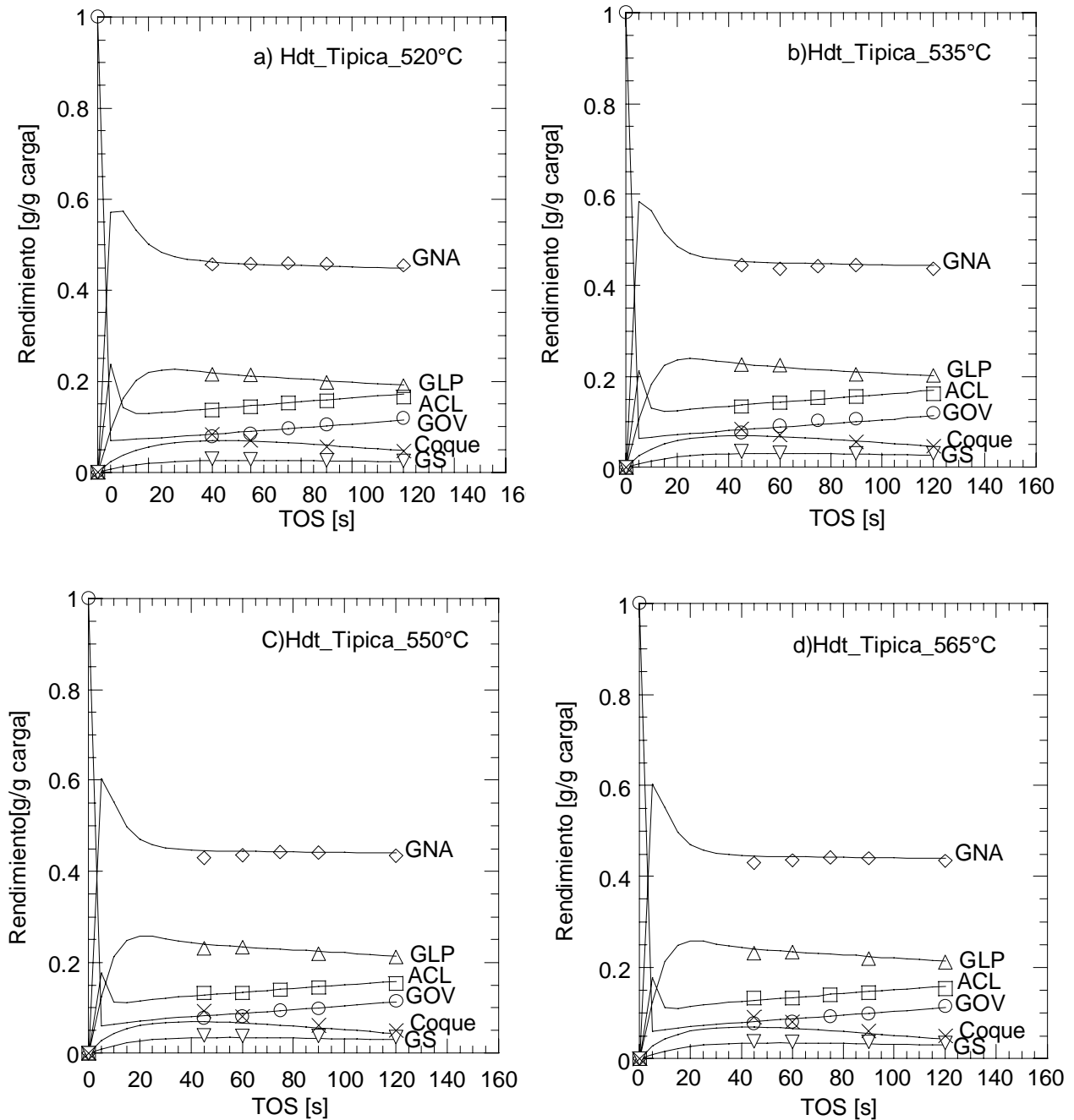


Figura 5.5 Comparación de los rendimientos entre los datos experimentales (símbolos) y los datos calculados (líneas continuas). Para la carga Típica y el catalizador desactivado hidrotérmicamente a las diferentes temperaturas empleadas a) 520°C, b) 535°C, c) 550°C y d) 565°C.

En las Figuras 5.6a a 5.6d. se muestran las gráficas de paridad entre datos experimentales y simulados, en este caso el error experimental promedio fue de 4.5%.

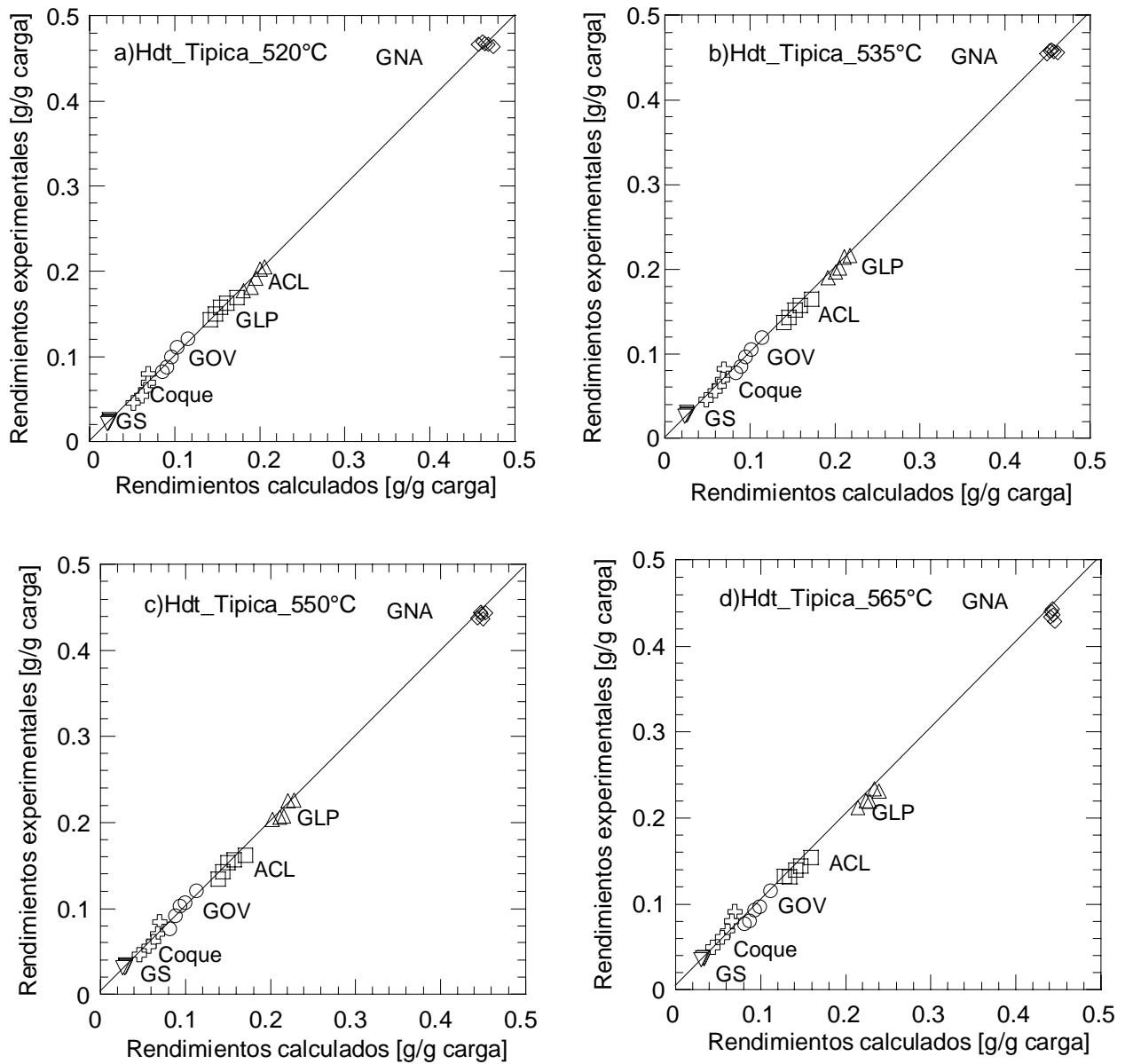


Figura 5.6 Graficas de paridad del ajuste del modelo cinético para el catalizador desactivado hidrotérmicamente y la carga Maya, a las diferentes temperaturas empleadas a)520°C, b)535°C, c)550°C y d) 565°C.

5.2.4 La carga Maya y el catalizador desactivado hidrotérmicamente.

Finalmente para obtener los valores de los parámetros cinéticos de este sistema, a diferencia de las secciones anteriores, se utilizaron como base los parámetros cinéticos obtenidos con la carga

Maya y el catalizador de equilibrio. En la Tabla 5.10, se presentan los valores obtenidos para este sistema catalizador-carga.

TABLA 5.10.
Parámetros cinéticos obtenidos para la carga Maya y el catalizador desactivado hidrotérmicamente.

Reacción	Constantes de reacción [cm ³ /s mol]	Energías de activación cal/gmol	Factores de frecuencia
GOV → ACL	k ₂	10000	9.72E+05
GOV → GNA	k ₃	10500	9.36E+05
GOV → GLP	k ₄	11200	1.98E+05
GOV → GS	k ₅	12350	1.80E+05
GOV → COQUE	k ₆	11900	9.93E+04
ACL → GNA	k ₈	11850	1.90E+06
ACL → GLP	k ₉	12750	4.80E+05
ACL → GS	k ₁₀	13100	8.40E+04
ACL → COQUE	k ₁₁	12300	6.33E+03
GNA → GLP	k ₁₃	12650	4.19E+04
GNA → GS	k ₁₄	13550	1.12E+04
GNA → COQUE	k ₁₅	13000	1.28E+04
GLP → GS	k ₁₇	13450	1.56E+03
GLP → COQUE	k ₁₈	13300	8.24E-02

Las constantes de adsorción y desorción para este sistema carga Maya- catalizador desactivado hidrotérmicamente están dadas en la Tabla 5.11.

TABLA 5.11.
Coeficientes de adsorción y desorción para la combinación carga Maya-catalizador desactivado hidrotérmicamente.

Pseudoespecies	Coeficientes de adsorción [cm ³ /s mol]	Coeficientes de desorción [cm ³ /s mol]
GOV	k ₁ : 254.68	k _{1p} : 2.48E-3
ACL	k ₇ : 33.60	k _{7p} : 6.20E-2
GNA	k ₁₂ : 14.55	k _{12p} : 8.06E-2
GLP	k ₁₆ : 12.09	k _{16p} : 8.44E-3

Los resultados obtenidos con la carga Maya y el catalizador desactivado hidrotérmicamente para cada una de las temperaturas empleadas se muestran en las Figuras 5.7a a 5.7d.

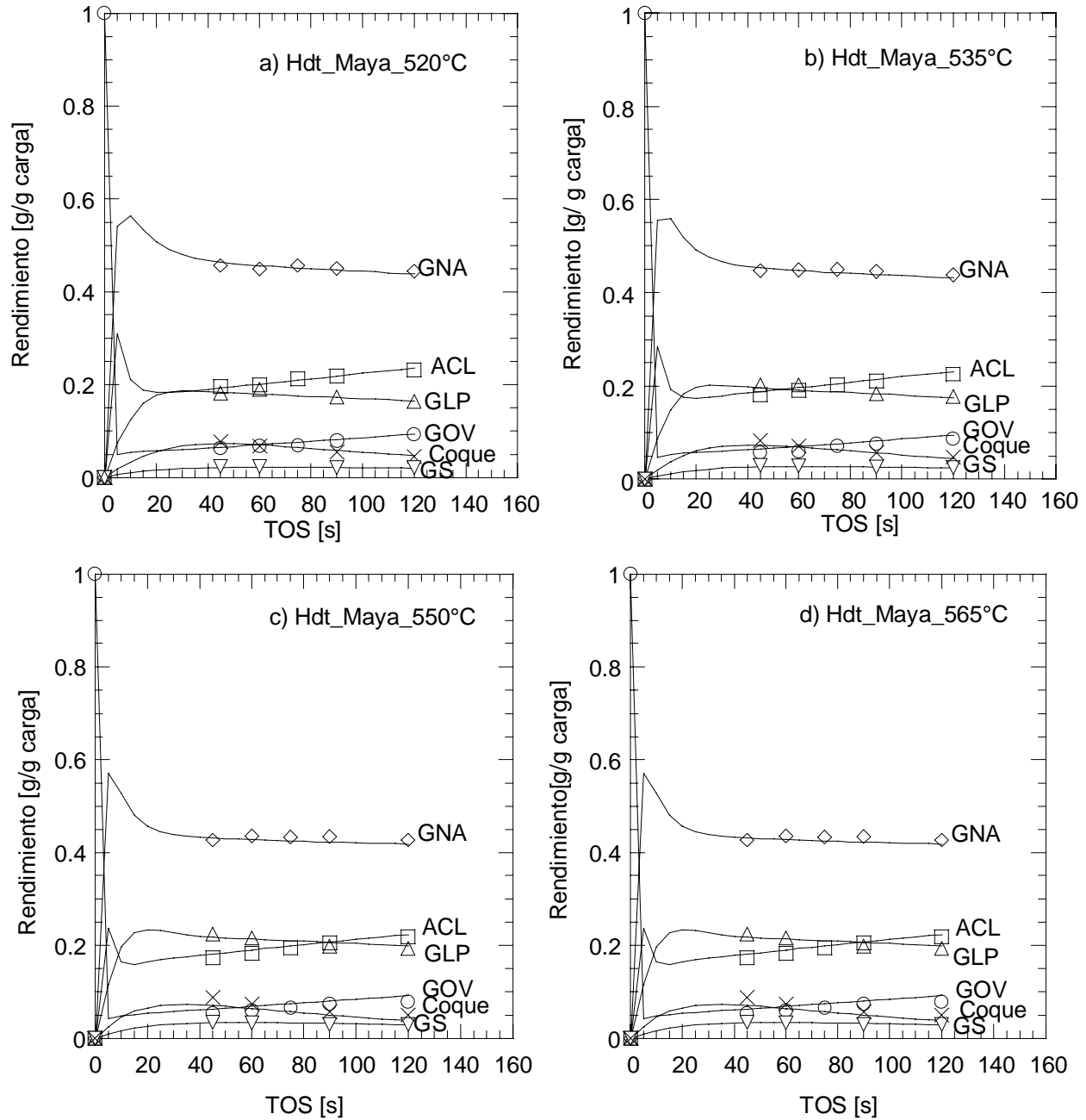


Figura 5.7 Comparación de los rendimientos entre datos experimentales (símbolos) y datos simulados (líneas continuas). Para la carga Típica y el catalizador desactivado hidrotérmicamente a las diferentes temperaturas empleadas a) 520°C, b) 535°C, c) 550°C y d) 565°C.

En la Figura 5.8 se presentan las gráficas de paridad entre datos experimentales y los simulados para el caso en cuestión. El error experimental promedio entre datos experimentales y calculados fue del 5.5 %.

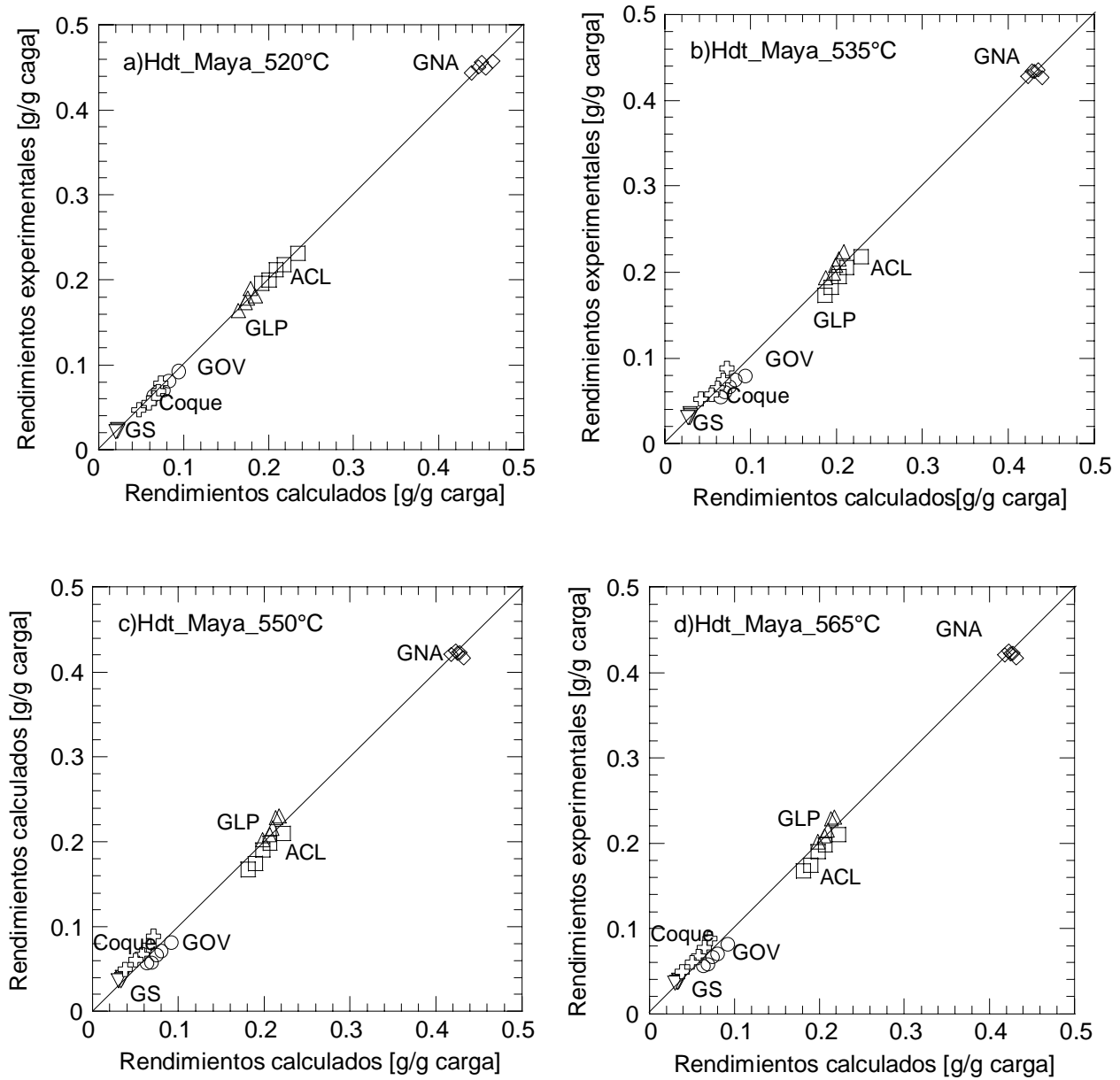


Figura 5.8 Graficas de paridad del ajuste del modelo cinético para el catalizador desactivado hidrotérmicamente y la carga Maya, a las diferentes temperaturas empleadas a)520°C, b)535°C, c)550°C y d) 565°C.

5.3 Comparación entre las cargas y los catalizadores

En la Tabla 5.12, se muestra una comparación entre las constantes cinéticas para todos los sistemas catalizador-carga empleados, a las temperaturas de 520°C y 565°C. Estos valores fueron determinados a partir de las energías de activación y factores de frecuencia dados en las secciones anteriores.

TABLA 5.12
Parámetros cinéticos obtenidos mediante estimación para la carga Maya y el catalizador desactivado hidrotérmicamente^b.

Reacción	Constantes cinéticas 520° C				Constantes cinéticas 565° C			
	Ecat_Típica	Ecat_Maya	Hdt_Típica	Hdt_Maya	Ecat_Típica	Ecat_Maya	Hdt_Típica	Hdt_Maya
GOV $\xrightarrow{k_2}$ ACL	834	1523.09	1128.53	1674.71	1156.65	2143.56	1588.27	2356.95
GOV $\xrightarrow{k_3}$ GNA	535	1066.64	790.89	1173.17	755.44	1527.03	1132.26	1679.55
GOV $\xrightarrow{k_4}$ GLP	33.5	144.60	107.59	158.96	48.07	214.21	156.69	233.08
GOV $\xrightarrow{k_5}$ GS	16.3	61.40	45.63	69.51	23.78	93.47	68.64	106.01
GOV $\xrightarrow{k_6}$ COQ	5.82	46.66	34.40	51.06	8.57	61.99	51.67	76.69
ACL $\xrightarrow{k_8}$ GNA	370	918.40	679.51	1008.64	545.98	1376.88	1018.73	1512.18
ACL $\xrightarrow{k_9}$ GLP	21.1	126.44	93.61	143.71	31.19	193.16	141.07	222.18
ACL $\xrightarrow{k_{10}}$ GS	8.73	18.14	13.57	20.13	13.02	28.05	20.64	31.49
ACL $\xrightarrow{k_{11}}$ COQ	0.80	2.91	2.15	2.52	1.14	4.03	3.27	3.84
GNA $\xrightarrow{k_{13}}$ GLP	5.60	12.14	28.12	13.37	8.43	18.83	43.03	20.60
GNA $\xrightarrow{k_{14}}$ GS	1.86	1.83	5.23	2.02	2.85	2.85	8.22	3.20
GNA $\xrightarrow{k_{15}}$ COQ	1.69	3.27	2.89	3.27	2.85	5.10	4.50	5.10
GLP $\xrightarrow{k_{17}}$ GS	0.32	0.27	0.20	0.30	0.49	0.43	0.32	0.47
GLP $\xrightarrow{k_{18}}$ COQ	2.03E-02	1.58E-05	1.17E-05	1.74E-05	3.14E-02	2.49E-05	1.84E-05	2.74E-05

Como se puede ver en esta Tabla, los valores de constantes cinéticas correspondientes a la carga Maya son mayores a los de la carga Típica, lo que sugiere mayor reactividad, sin embargo es importante apuntar que esta “mayor reactividad aparente”, puede no necesariamente verse reflejada en una mayor conversión o en mayores rendimientos de compuestos de valor agregado, como lo son las gasolinas y el gas LP. Si se comparan, por ejemplo, las constantes cinéticas que producen la mayor cantidad de coque (k_6 , k_{11} y k_{15}), resulta evidente que la mayor reactividad de la carga Maya, también genera una mayor producción de coque, lo que a su vez disminuirá la actividad catalítica y repercutirá en los niveles de conversión y en los rendimientos de productos. Debido a que estas constantes siguen la ecuación de Arrhenius, es claro que al aumentar la temperatura, se incrementan los valores de las constantes cinéticas, con lo cual aumenta la reactividad, sin embargo nuevamente la producción de coque será una limitante en las reacciones de desintegración ya que con el incremento de éste el catalizador es mayormente desactivado.

^b Las unidades de las constantes se presentan en la sección de nomenclatura.

Para analizar estos efectos, en las siguientes secciones se presenta una comparación de las cargas y los catalizadores en base a los rendimientos obtenidos de las simulaciones con el modelo. Es importante destacar que los rendimientos y conversiones que se presentaran en las siguientes secciones, solo corresponden a las respuestas que se obtuvieron mediante la simulación, salvo que se mencione que son datos experimentales, además los rendimientos que a continuación se presentan están dados como la fracción peso con respecto a la carga.

5.3.1 Comparación de conversiones.

En esta sección se lleva a cabo una comparación entre los niveles de conversión y los rendimientos de productos, para las cargas: la Típica y la Maya, con los catalizadores: el de equilibrio y el desactivado hidrotérmicamente. Para resaltar mejor las diferencias entre las cargas la comparación se realizó usando el catalizador de equilibrio, mientras que en la comparación de catalizadores solo se empleó la carga Típica.

5.3.1.1 Comparación de las cargas.

En la Figura 5.9a se presentan los niveles de conversión, estimados por la simulación, como una función del tiempo sobre la corriente (TOS) para las 2 cargas empleadas con el catalizador de equilibrio.

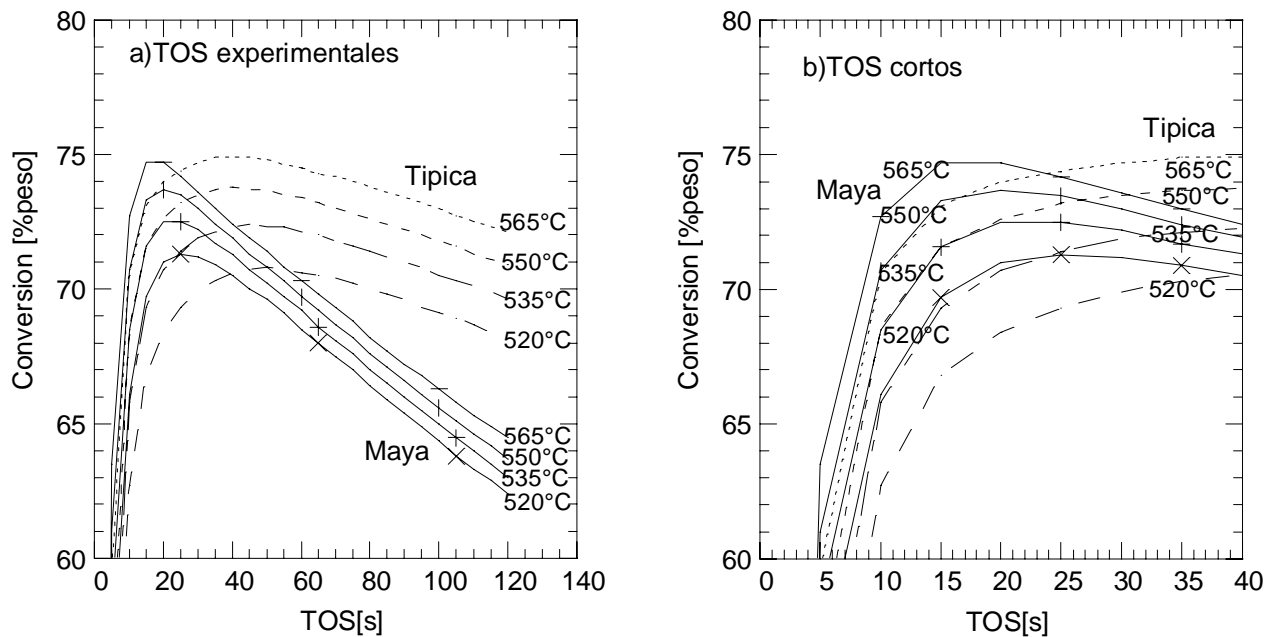


Figura 5.9 Conversión alcanzada con el catalizador de equilibrio para las dos cargas usadas: Típica (-----), Maya (———). a) TOS experimentales, b) TOS cortos.

De los resultados obtenidos en la simulación del reactor, en tiempos de contacto similares a los experimentales (TOS>40s), se encontró que la carga Maya es menos reactiva que la carga Típica, ya que los niveles de conversión^c alcanzados esta última son considerablemente mayores a los de la carga Maya a TOS>40S, tal como se muestra en la Figura 5.9a. Este resultado concuerda con lo obtenido experimentalmente (Sección 2.4.1), donde se estableció que con la carga Típica se alcanzan los más altos niveles de conversión lo cual está asociado con el mayor carácter parafínico de la carga Típica, y con un menor contenido de coque Conradson. Como se apuntó anticipadamente, los valores de las constantes cinéticas encontrados para la carga Maya, son mayores a los de la carga Típica, particularmente las constantes cinéticas de producción de coque, con lo cual aumenta la producción de este y por consiguiente aumenta la desactivación del catalizador, reflejándose en un menor nivel de conversión alcanzado.

Es importante destacar, que existe una ligera diferencia en las predicciones del modelo entre las cargas a tiempos cortos (TOS<40s). Este efecto muestra una mayor reactividad inicial de la carga Maya, sin embargo como ya se ha mencionado, después de los primeros segundos el impacto del coque en la actividad del catalizador, es mayor, y esto finalmente es lo que domina el proceso restante a TOS mayores. De estos resultados se puede ver que el efecto de la carga en la conversión se vuelve importante cuando se emplean tiempos de del orden de los empleados experimentalmente.

Para analizar el impacto del coque en la conversión, en la Figura 5.10a, se presentan los niveles de rendimientos de coque alcanzados con cada una de las cargas, a las diferentes temperaturas usadas y empleando el catalizador de equilibrio en función del tiempo de reacción. Estos niveles de coque fueron obtenidos a partir de la simulación del reactor. Es importante destacar que también reproducen lo que se observa experimentalmente (Sección.3.4.2).

^c Conversión [% peso]= 100 [% peso] – GOV [% peso] – ACL [% peso]

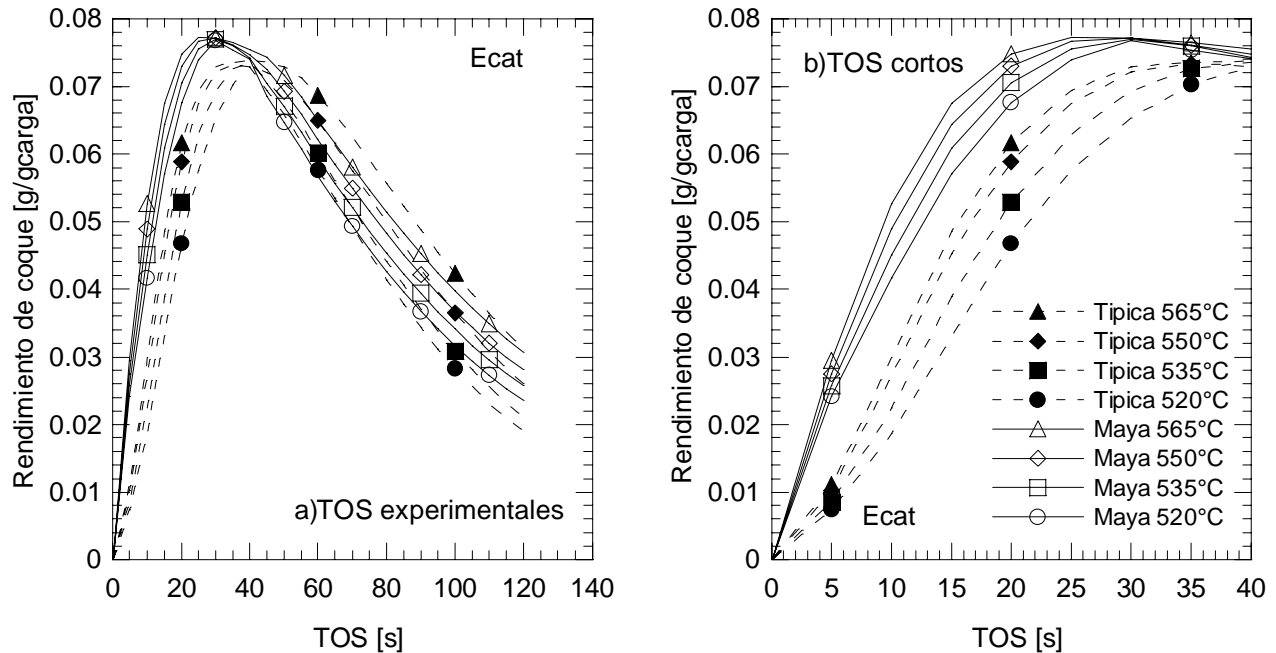


Figura 5.10 Comparación del rendimiento de coque con el catalizador de equilibrio para las dos cargas usadas: Típica (-----), Maya (———). a) TOS experimentales, b) TOS cortos^d

Como se puede observar para tiempos de contacto similares a los empleados experimentalmente (>45s), los rendimientos de coque estimados por el modelo para cada una de las dos cargas no son muy diferentes entre sí. Además, estos resultados reproducen de manera adecuada los resultados obtenidos experimentalmente, así como las tendencias al aumentar la temperatura de reacción lo cual aumenta la producción de coque. Sin embargo a un tiempo corto de reacción (<40s), se puede observar que en el caso de la carga Maya se produce más coque durante los primeros segundos de reacción, como consecuencia de una mayor reactividad, de acuerdo a los parámetros cinéticos correspondientes con las reacciones k_6 , k_{11} y k_{15} . En el modelo, la desactivación se incluye directamente en la velocidad global de reacción, además dicha desactivación es una función de la cantidad de coque que se deposita sobre el catalizador, la cual se incrementa más rápidamente en el caso de la carga Maya, durante los primeros 40 segundos de reacción. Esto modifica la magnitud de las velocidades de reacción de los hidrocarburos de la mezcla y por lo tanto los niveles de conversión y los rendimientos de productos. También, es importante destacar que la simulación a un tiempo corto de reacción predice una tendencia en el

^d Los símbolos en las Figuras 5.10a y 5.10b, **no representan datos experimentales** solo se emplean para identificar los rendimientos de coque en la carga típica a las diferentes temperaturas empleadas.

rendimiento, similar a la encontrada experimentalmente, al variar la temperatura de reacción. Las Figuras 5.11 a la 5.14 muestran el rendimiento de productos obtenidos por la simulación en función del tiempo sobre la corriente, utilizando el catalizador de equilibrio.

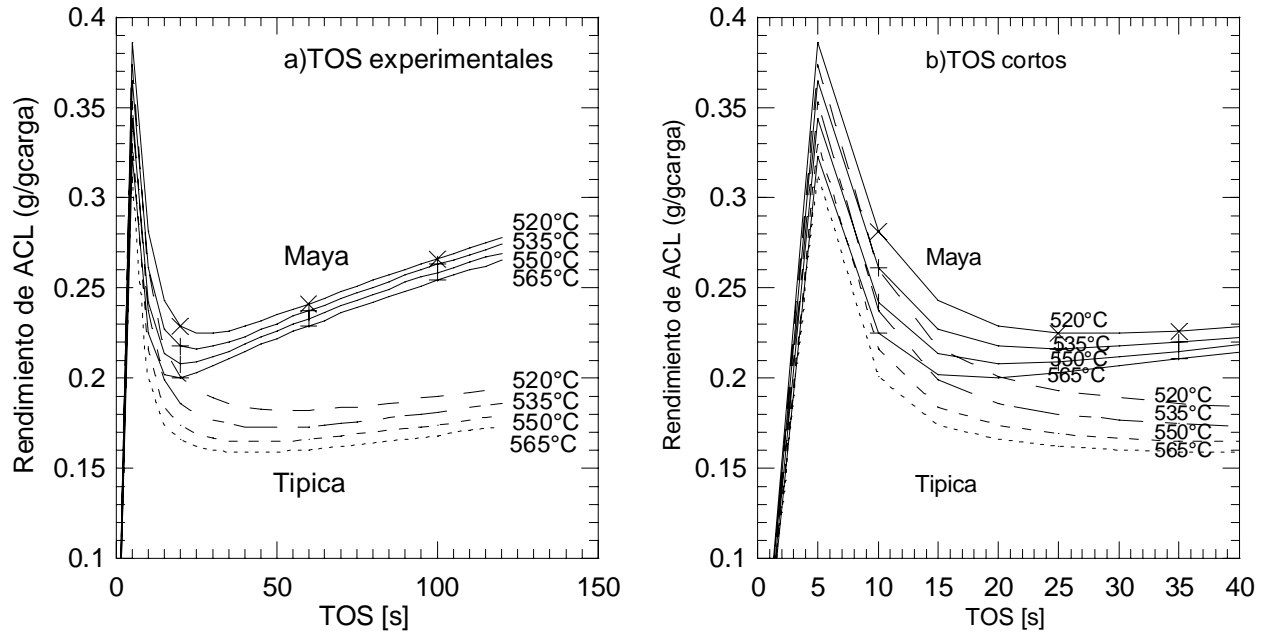


Figura 5.11 Comparación del rendimiento de ACL con el catalizador de equilibrio para las dos cargas usadas: Típica (-----), Maya (———). a) TOS experimentales, b)TOS cortos.

Como es evidente en la Figura 5.11a, la carga Maya permite mayores rendimiento de aceite cíclico ligero comparado con los alcanzados con la carga Típica y esta diferencia se incrementa al incrementarse el tiempo de contacto es decir para la carga Maya, el gasóleo no alcanza a reaccionar lo suficiente por la inherente formación de carbón en el catalizador. Estos resultados también reproducen el comportamiento observado experimentalmente. De esta manera un aumento de temperatura favorece las reacciones de desintegración. Debido a esto, las reacciones del aceite cíclico ligero hacia productos de menor peso, como la gasolina y el gas LP, se favorecen lo que explica la disminución de aceite cíclico ligero y el aumento del rendimiento de estos últimos productos. Por otro lado de manera similar a lo que se predice para la conversión, en un tiempo de reacción corto. La diferencia en el rendimiento de aceite cíclico ligero para las dos cargas no es significativa comparada con las diferencias observadas a tiempos mayores, además la carga Maya produce un mayor rendimiento de aceite cíclico ligero desde los primeros segundos.

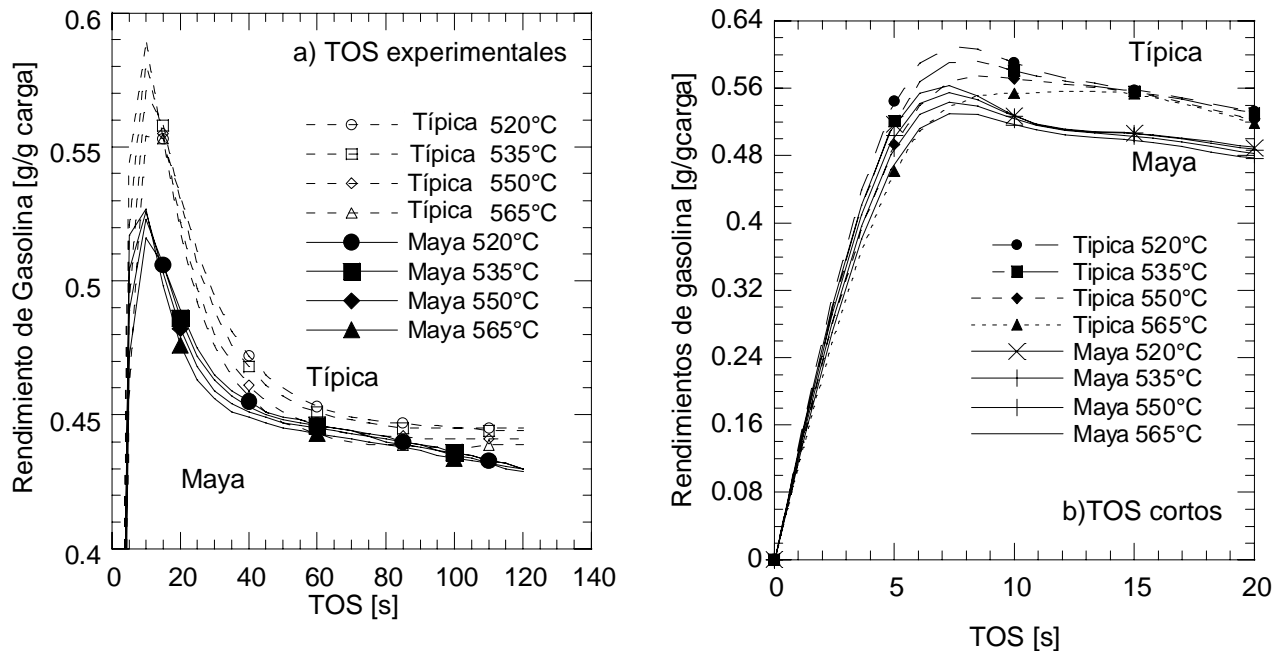


Figura 5.12 Comparación de los rendimientos de gasolina obtenidos con el catalizador de equilibrio para las dos cargas usadas: Típica (-----), Maya (———). a) TOS experimentales y b) TOS cortos.

En la Figura 5.12a se muestra que la diferencia en el rendimiento de gasolina entre ambas cargas, a tiempos semejantes a los empleados experimentalmente ($>40s$) es pequeña, sin embargo se puede observar que con la carga Típica se alcanza un mayor rendimiento de gasolina. También se observa que al aumentar la temperatura se aumenta la desintegración de la gasolina, reduciendo así el rendimiento de ésta, independientemente de la carga empleada. De acuerdo a los valores de parámetros cinéticos dados en la Tabla 5.12, las constantes de reacción que producen gasolina, son mayores en la carga Maya, sin embargo nuevamente el efecto de la desactivación por el depósito de coque en los primeros segundos de reacción se hace evidente, de ahí que la carga Típica alcance mayores rendimientos de gasolina. Es importante destacar que el modelo predice un máximo en el rendimiento de gasolina, aproximadamente a los 10 segundos de reacción tal como se observa en la Figura 5.12b, donde se presenta el rendimiento de gasolina para un tiempo de reacción corto ($<20s$).

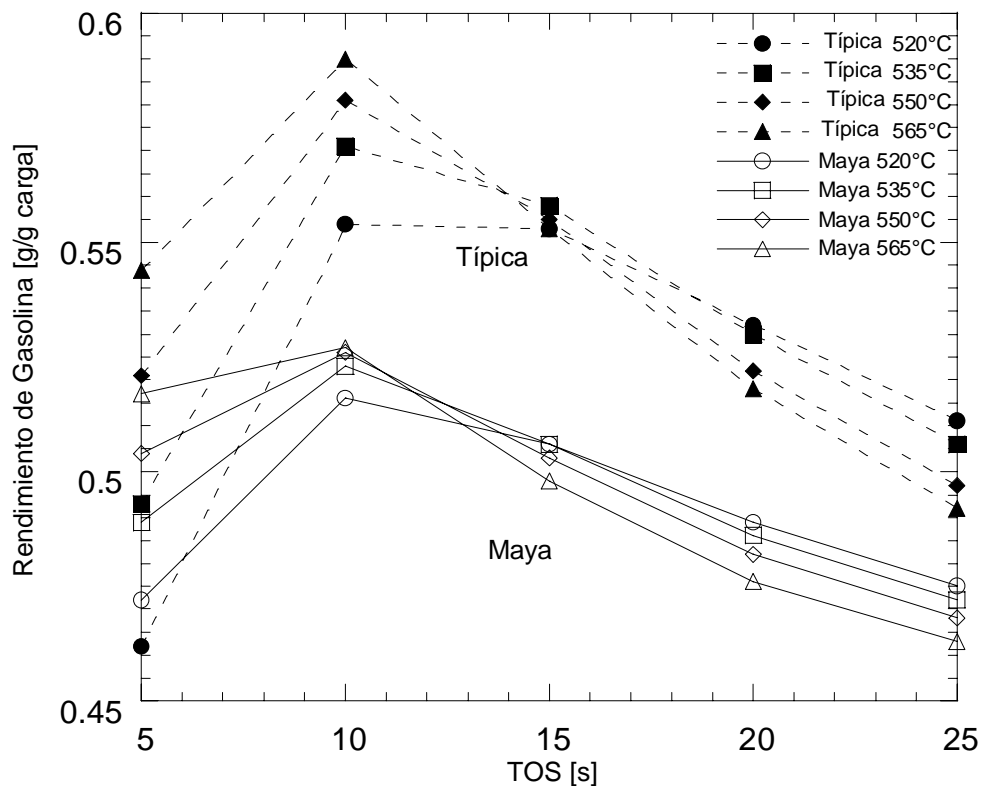


Figura 5.13 Comparación de rendimientos de gasolina obtenidos con el catalizador de equilibrio para las dos cargas usadas: Típica (-----), Maya (———), en el intervalo de tiempo en el cual se alcanza un máximo en el rendimiento.

Como se puede observar en la Figura 5.13, la simulación predice que el valor del rendimiento de gasolina alcanza un máximo aproximadamente a los 10 segundos de reacción, sin embargo el efecto más importante de los datos de esta Figura corresponde al cambio (incremento) de la temperatura. En este intervalo el aumento de temperatura favorece el rompimiento de compuestos más pesados, en este caso gasóleo y aceite cíclico ligero, hacia gasolina, lo que ocasiona este aumento de temperatura. Sin embargo de acuerdo a los datos de la Figura 5.13, entre los 10 y 15 segundos de reacción, el efecto de la temperatura se invierte, es decir después de los 15 segundos, al aumentar la temperatura, el rendimiento de gasolina empieza a disminuir, lo que indica que la gasolina empieza a reaccionar (desintegración secundaria) para producir gas LP, gas seco y coque.

La Figura 5.14a muestra los resultados obtenidos con la simulación para el rendimiento de gas LP en función del tiempo sobre la corriente, a diferentes temperaturas y con los dos tipos de cargas.

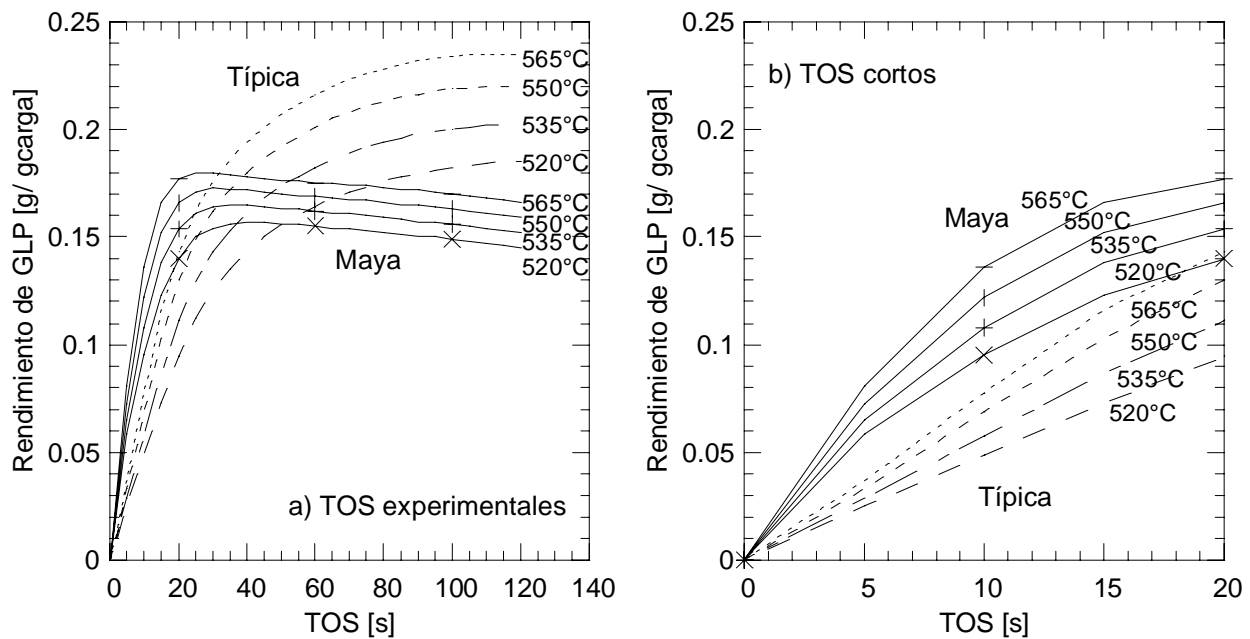


Figura 5.14 Comparación de los rendimientos de gas LP obtenidos con el catalizador de equilibrio para las dos cargas usadas: Típica (-----), Maya (———). a) TOS experimentales y b) TOS cortos.

Al igual que en la gasolina, en el gas LP se observa que a tiempos similares a los empleados experimentalmente (>40s), con la carga Típica se alcanzan mayores rendimientos, además, al incrementarse la temperatura aumenta también el rendimiento de gas LP, lo cual se debe a una mayor contribución hacia este de las reacciones de desintegración del gasóleo, del aceite cíclico ligero y de la gasolina. Estos resultados coinciden con lo reportado experimentalmente (Cap. 2, sección 3.4.2). Por otro lado a diferencia de lo encontrado con la gasolina y con el coque a tiempos cortos, el modelo predice que la carga Maya, generara mas gas LP que el producido con la carga Típica, durante los primeros segundos de reacción (Figura 5.14b). Este comportamiento solo se relaciona con el hecho de que en la carga Maya las constantes cinéticas de gasóleo y aceite cíclico hacia gas LP son considerablemente mayores comparadas con la carga Típica. Este resultado sugiere que el gas LP produce de manera paralela al coque, por lo que su rendimiento no se ve afectado en los primeros segundos, sin embargo una vez que el catalizador se ha desactivado, el rendimiento de gas LP comienza a disminuir, como se observa en la Figura 5.14a.

Finalmente en la Figura 5.15a se muestra el rendimiento de gas seco obtenido mediante la simulación del reactor para diferentes temperaturas y con las dos cargas consideradas. De estos datos se observa un rendimiento de gas seco ligeramente mayor con la carga Típica lo cual concuerda con lo que se encontró experimentalmente a un TOS similar. También en esta Figura se puede observar el efecto de la temperatura, ya que un incremento en esta provoca un incremento en el rendimiento de gas seco.

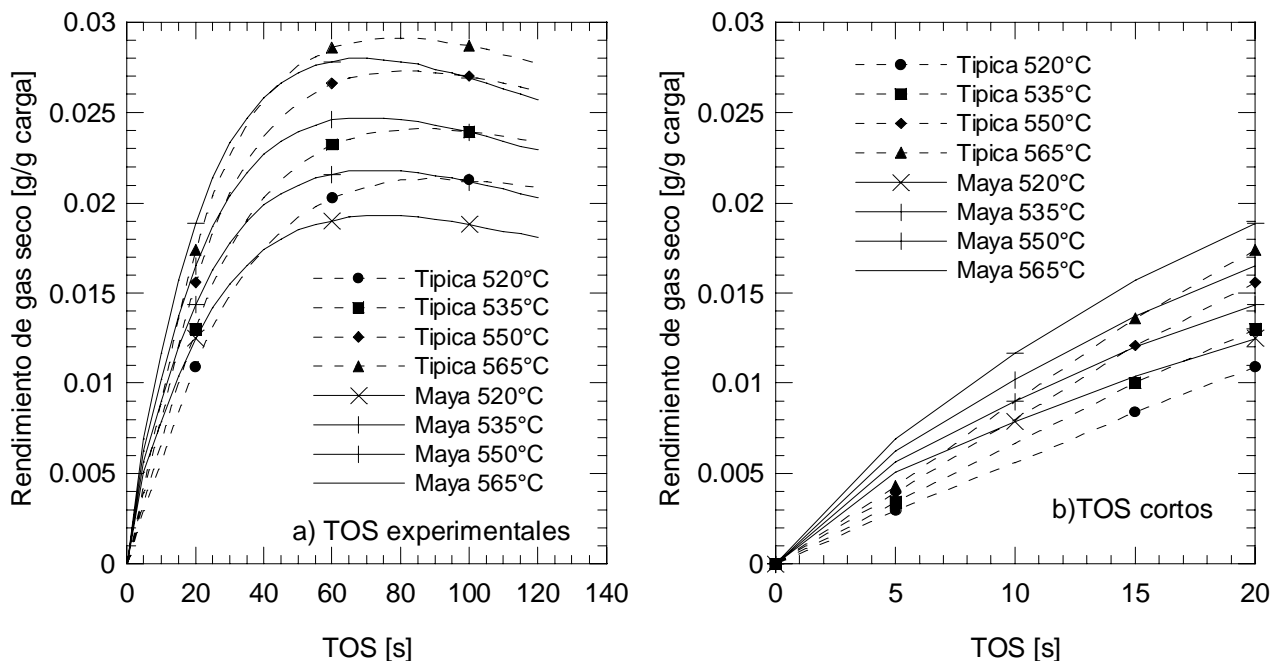


Figura 5.15 Comparación de los rendimientos de gas seco obtenidos con el catalizador de equilibrio para las dos cargas usadas: Típica (-----), Maya (———). a) TOS experimentales, b) TOS cortos.

Para tiempos cortos (TOS < 40s) la Figura 5.15b muestra el comportamiento del rendimiento de gas seco muy similar al del gas LP. No se observa una diferencia significativa en la producción de ésta fracción, lo que sugiere que a un tiempo de reacción corto el efecto de la desactivación del catalizador por el deposito de coque, no impacta de manera importante en las reacciones de producción de gas seco.

5.3.1.2 Comparación de los catalizadores.

Como hemos señalado en capítulos previos, las principales diferencias entre los catalizadores empleados en el programa experimental es el contenido de metales los cuales afectan

directamente la actividad y selectividad del catalizador y la distribución de poros debido a las condiciones de desactivación. El efecto de esta diferencia se analiza en base a los resultados obtenidos en la simulación del reactor. En la Figura 5.16a, se presentan los valores de la conversión como una función del tiempo sobre la corriente (TOS) para los dos catalizadores empleados, utilizando la carga Típica.

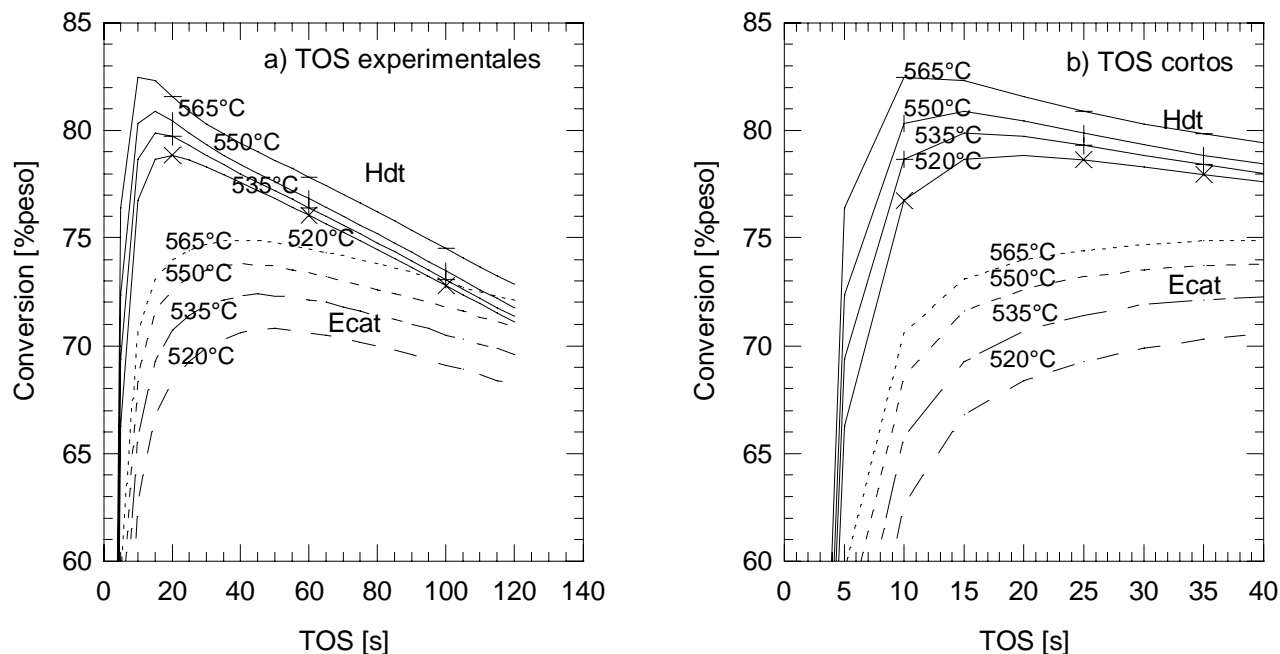


Figura 5.16 Conversión alcanzada con la carga Típica para los dos catalizadores usados: catalizador de equilibrio (-----), catalizador desactivado hidrotérmicamente (———). a) TOS experimentales, b) TOS cortos.

Como se observa en la Figura 5.16a, los niveles de conversión alcanzados con el catalizador desactivado hidrotérmicamente son superiores a los niveles de conversión alcanzados con el catalizador de equilibrio. Este resultado reproduce apropiadamente lo encontrado experimentalmente. El catalizador desactivado hidrotérmicamente no contiene metales, los cuales desactivan al catalizador principalmente por dos mecanismos: la neutralización de sitios ácidos y la pérdida de éstos por el colapso de la estructura cristalina de la zeolita, además promueven las reacciones de deshidrogenación las cuales producen altos rendimientos de gases secos, principalmente hidrógeno, y en algunos casos mayor formación de coque, así como una pobre selectividad a gasolina y un incremento en la cantidad de compuestos pesados que no reaccionan. En la Tabla 5.12 se puede observar que las constantes cinéticas del catalizador desactivado hidrotérmicamente son mayores a las constantes del catalizador de equilibrio. Al mismo tiempo,

la conversión en función de la temperatura sigue la tendencia esperada, ya que como se ha venido mencionando el incremento de temperatura favorece a las reacciones de desintegración por lo tanto la conversión aumenta. Por otro lado en la Figura 5.16b, se presenta la conversión a tiempos cortos, en contraste de lo que ocurre en la comparación de cargas (Figuras 5.9a y 5.9b), la mayor diferencia en conversiones entre los dos catalizadores se da a tiempos cortos y está va disminuyendo al incrementarse el tiempo de manera opuesta a lo que se observo cuando se compararon las cargas. Esto se debe a que el catalizador desactivado hidrotérmicamente es más activo que el catalizador de equilibrio, lo cual se ve reflejado en los primeros segundos de reacción, sin embargo nuevamente esta mayor actividad, también genera una mayor producción de coque de ahí que a TOS > 40s, la conversión empieza a disminuir más rápidamente que con el catalizador de equilibrio, tal como se observa en la Figura 5.16a. De acuerdo con este análisis podemos distinguir que el modelo predice que el efecto del tipo de catalizador es más pronunciado a tiempos cortos sin embargo sucede lo contrario al impacto del tipo de carga a tiempos largos (TOS > 40s). En la Figura 5.17, se presenta el rendimiento de coque obtenido con el catalizador de equilibrio y con el catalizador desactivado hidrotérmicamente utilizando la carga Típica.

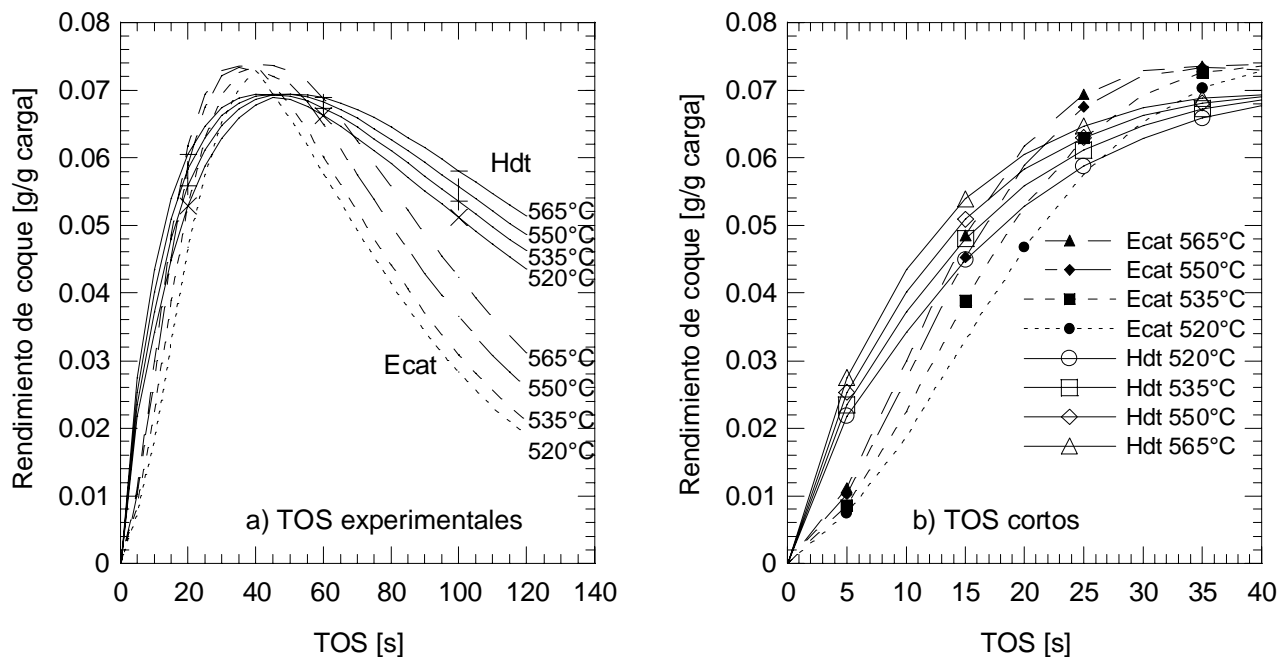


Figura 5.17 Rendimiento de coque alcanzado con la carga Típica para los dos catalizadores usados: catalizador de equilibrio (-----), catalizador desactivado hidrotérmicamente (———). a) TOS experimentales, b) TOS cortos.

Como se puede observar en la Figura 5.17a, para tiempos de contacto similares a los empleados experimentalmente, el modelo predice mayor producción de coque con el catalizador desactivado hidrotérmicamente, lo cual nuevamente concuerda con los resultados observados experimentalmente. Además es evidente que al aumentar la temperatura, las reacciones de formación de coque se favorecen y por lo tanto el rendimiento de éste aumenta. Es importante destacar que el aumento de coque, no solo bloquea los sitios activos, sino también los poros catalíticos por lo que la difusividad efectiva de las especies se vera afectada. Analizando ahora el rendimiento de coque a tiempos cortos (TOS<40s), la Figura 5.17b muestra que durante los primeros segundos de reacción, el catalizador desactivado hidrotérmicamente, comienza a generar más coque que el catalizador de equilibrio. Sin embargo aproximadamente a los 20 segundos de reacción, la producción de coque con el Ecat, comienza a ser mayor hasta alcanzar un máximo y después empieza a disminuir como efecto de la desactivación del catalizador.

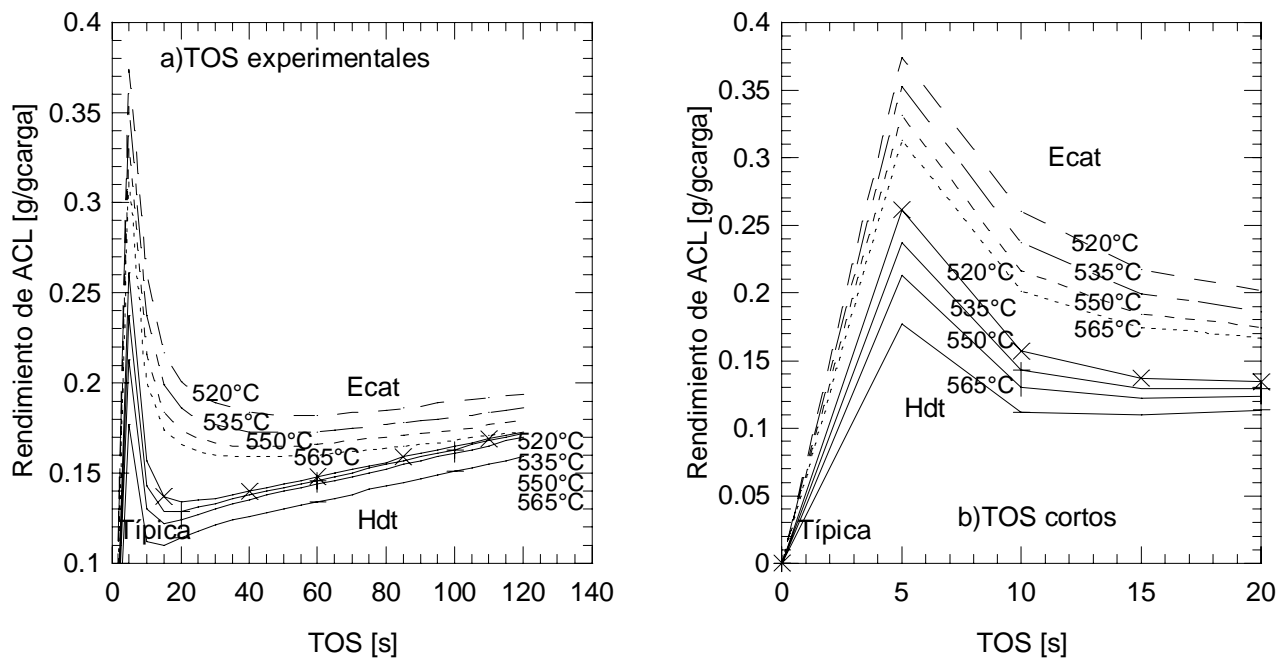


Figura 5.18 Comparación del rendimiento de ACL con la carga Típica para los catalizadores usados: catalizador de equilibrio (-----), catalizador desactivado hidrotérmicamente (———). a) TOS experimentales, b) TOS cortos.

Tal como lo observado experimentalmente, la simulación predice que los rendimientos de aceite cíclico son mayores cuando se utiliza el catalizador de equilibrio (Figura 5.18a). Esto se explica a través de las constantes cinéticas, las cuales establecen que el catalizador desactivado hidrotérmicamente es mas activo que el catalizador de equilibrio, por lo cual los compuestos pesados como el aceite cíclico tienden a reaccionar con mayor facilidad que el catalizador de

equilibrio, hacia la producción de fracciones más ligeras como lo son la gasolina y el gas LP. Por otro lado, al igual que el comportamiento observado en la conversión; las mayores diferencias de rendimientos de aceite cíclico ligero entre ambos catalizadores, se da en un tiempo corto de reacción, tal como se observa en la Figura 5.18b, lo cual sugiere que es en este intervalo de tiempos donde el impacto del tipo de catalizador es mayor. Como experimentalmente se ha observado, un mayor rendimiento de aceite cíclico ligero, afecta de manera importante los rendimientos de gasolina y gas LP, este mismo comportamiento se observa mediante la simulación del reactor. En la Figura 5.19, se presenta el rendimiento de gasolina alcanzado para ambos catalizadores empleados, utilizando la carga Típica.

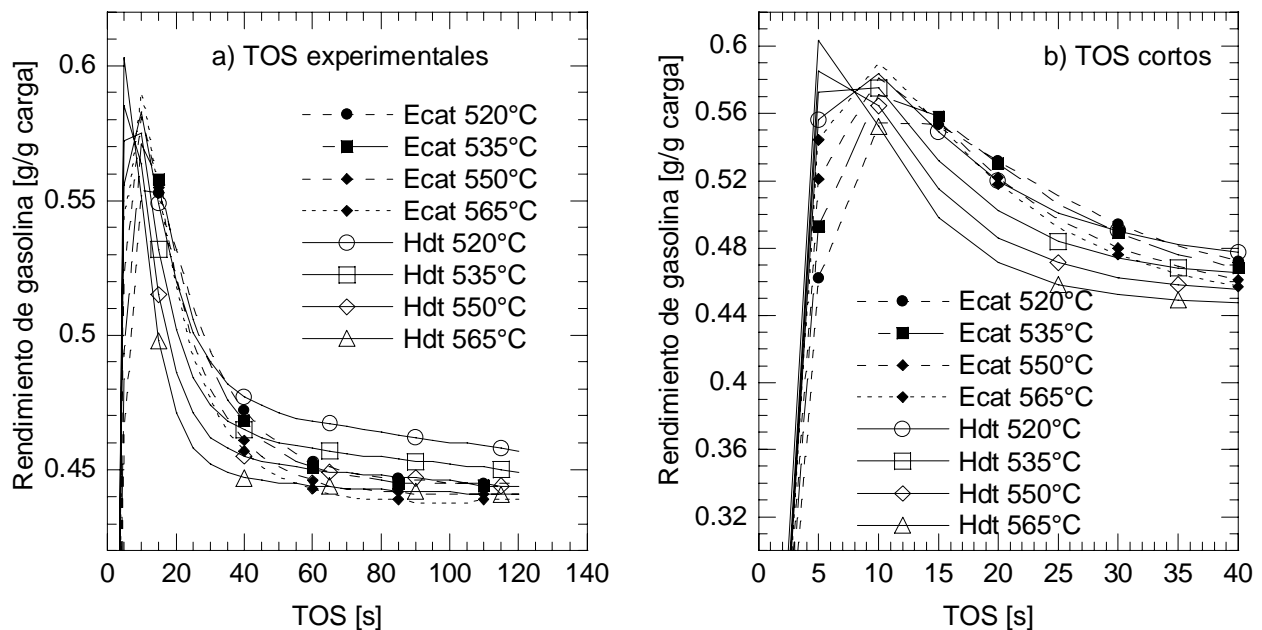


Figura 5.19 Comparación del rendimiento de gasolina con la carga Típica para los dos catalizadores usados: catalizador de equilibrio (-----), catalizador desactivado hidrotérmicamente (———). a) TOS experimentales, b) TOS cortos.

Al igual que lo observado experimentalmente las diferencias en rendimientos de gasolina entre ambos catalizadores es pequeña, sin embargo se observa que en el intervalo de tiempo en el cual se tienen datos experimentales ($TOS > 40s$), los rendimientos de gasolina con el catalizador desactivado hidrotérmicamente son ligeramente mayores a los del catalizador de equilibrio, lo cual es la consecuencia de una mayor conversión de compuesto pesados. Además, el impacto de la temperatura en los rendimientos en este intervalo de tiempo, sugiere una mayor desintegración de la gasolina. El comportamiento del rendimiento de gasolina en un tiempo corto de reacción se muestra en la Figura 5.19b, donde se observa, que el efecto de la temperatura en tiempos cortos

(TOS < 40s) es opuesto al que se observa a un tiempo de reacción mayor. En esta caso nuevamente se puede concluir que en un tiempo corto de reacción un aumento de temperatura favorece las reacciones de desintegración de compuestos más pesados como el gasóleo y el aceite cíclico, aumentando así el rendimiento de gasolina, sin embargo al aumentar el tiempo de contacto, este aumento de temperaturas también favorecerá las reacciones de desintegración de gasolina hacia producto más ligeros, con lo cual el rendimiento disminuye.

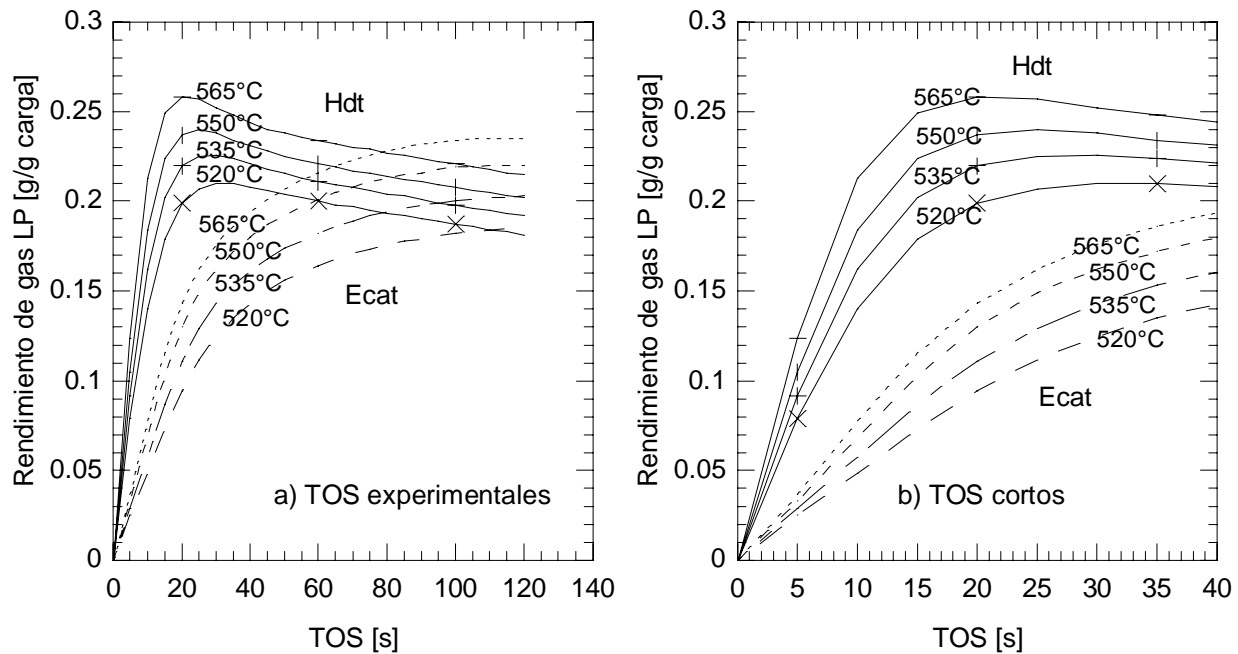


Figura 5.20 Comparación del rendimiento de gas LP con la carga Típica para los dos catalizadores usados catalizador de equilibrio (-----), catalizador desactivado hidrotérmicamente (———). a) TOS experimentales, b) TOS cortos.

Para el gas LP en la Figura 5.20a muestra el comportamiento del rendimiento de gas LP como una función del tiempo sobre la corriente. De estos datos se observa que la simulación predice un mayor rendimiento inicial con el catalizador desactivado hidrotérmicamente, lo que coincide con lo encontrado experimentalmente, sin embargo el modelo predice que con este catalizador el rendimiento de gas LP disminuirá con el tiempo más rápidamente que con el catalizador de equilibrio. Este comportamiento puede estar relacionado con un mayor depósito de coque sobre el catalizador desactivado hidrotérmicamente, debido a su mayor actividad inicial. Esto se ve reflejado en la mayor diferencia de rendimientos de gas LP durante los primeros segundos de reacción (Figura 5.20b). Por su parte, la tendencia de las curvas de rendimientos por el efecto de la temperatura, esta de acuerdo con lo que observado experimentalmente. Por otro lado, al igual que en los niveles de conversión y en el rendimiento de aceite cíclico ligero, las mayores

diferencias entre rendimientos de gas LP, se observan a un tiempo corto de reacción lo que sugiere que el efecto del tipo de catalizador es más importante en este intervalo corto de reacción, aunque también es importante notar que este efecto inicial repercutirá en los rendimientos finales. Finalmente en la Figura 5.21a, se presenta la comparación de rendimientos de gas seco en función del tiempo sobre la corriente, para ambos catalizadores utilizando la carga Típica.

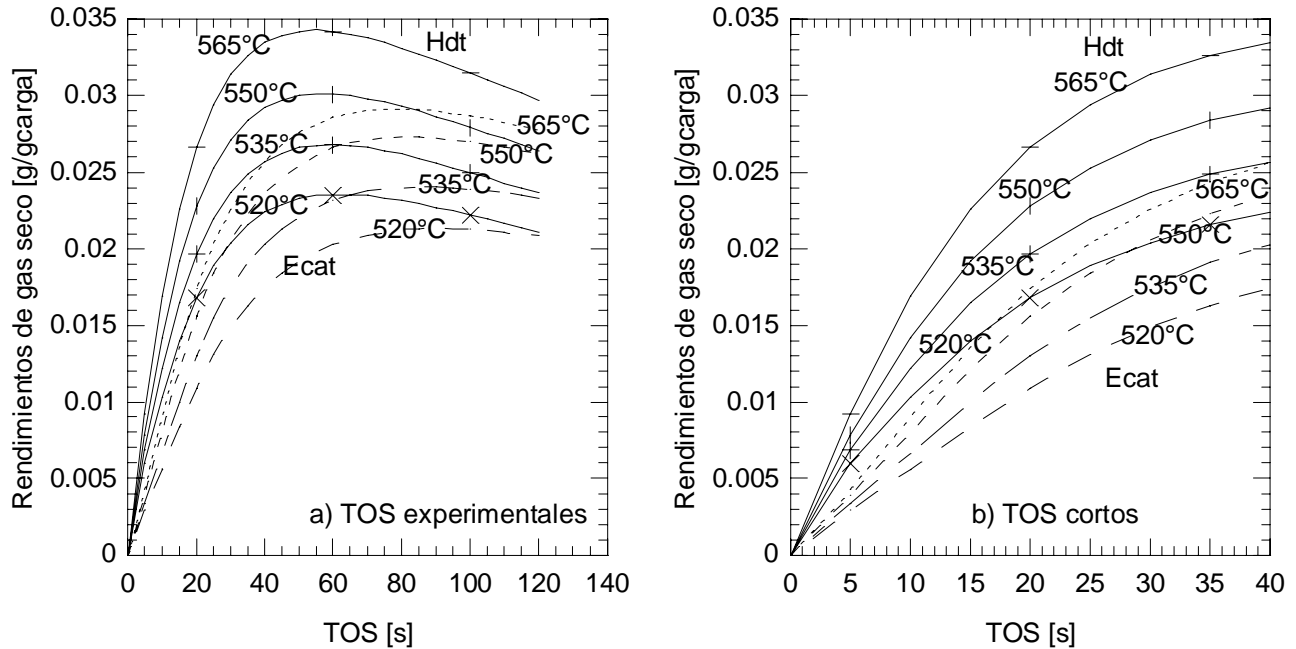


Figura 5.21 Comparación del rendimiento de gas seco con la carga Típica para los dos catalizadores usados catalizador de equilibrio (-----), catalizador desactivado hidrotérmicamente (———). a) TOS experimentales, b) TOS cortos.

Teóricamente, se esperaría obtener una mayor cantidad de gases secos con el catalizador de equilibrio, debido a que este tiene una importante cantidad de metales, como níquel y vanadio, los cuales promueven las reacciones de deshidrogenación y de condensación, que a su vez generan una mayor cantidad de coque y de gases secos. Sin embargo, como se observo experimentalmente, la presencia de estos metales en el catalizador de equilibrio aumenta esencialmente la producción de hidrógeno, la cual solo es una fracción en el gas seco el cual esta constituidos por metano, etano y etileno, de ahí que aunque experimentalmente observamos un importante incremento en el hidrógeno al emplear el catalizador de equilibrio, esto no se ve reflejado en el rendimiento total de gases secos. Por esta razón el modelo predice una mayor producción de gases secos con el catalizador desactivado hidrotérmicamente (Figura 5.21a), lo cual solamente reproduce los datos experimentales, debido a que el modelo cinético no incluye las reacciones de deshidrogenación, además de solo estar tratando con fracciones de

hidrocarburos, no se puede evaluar la producción de hidrógeno. Por último, la diferencia más grande entre rendimientos de gases secos se da a tiempos cortos (Figura 5.20b), lo que revela la mayor actividad del catalizador desactivado hidrotérmicamente, sin embargo esta misma actividad impactara en el contenido de coque sobre el catalizador, por lo que entre mayor sea el tiempo de contacto más rápidamente disminuye el rendimiento de gas seco.

5.3.2 Actividad catalítica

En las secciones previas, observamos la importancia de la actividad del catalizador en la distribución de productos. En el modelo cinético la actividad del catalizador esta relacionada con la fracción de sitios ocupados por coque mediante una expresión del tipo exponencial^[25] descrita como $\Phi = e^{(-\alpha\theta_c)}$, donde α es un parámetro que depende en general, del tipo de catalizador y de la carga empleada, y θ_c es la fracción de sitios ocupados por el coque, la cual también depende del tipo de carga y del catalizador empleado. En este caso hemos hecho la suposición de que el parámetro de desactivación α no depende de la temperatura, ya que los efectos de ésta están incluidos en la cantidad de coque que se deposita sobre el catalizador θ_c , el cual se determina por la propia cinética del modelo.

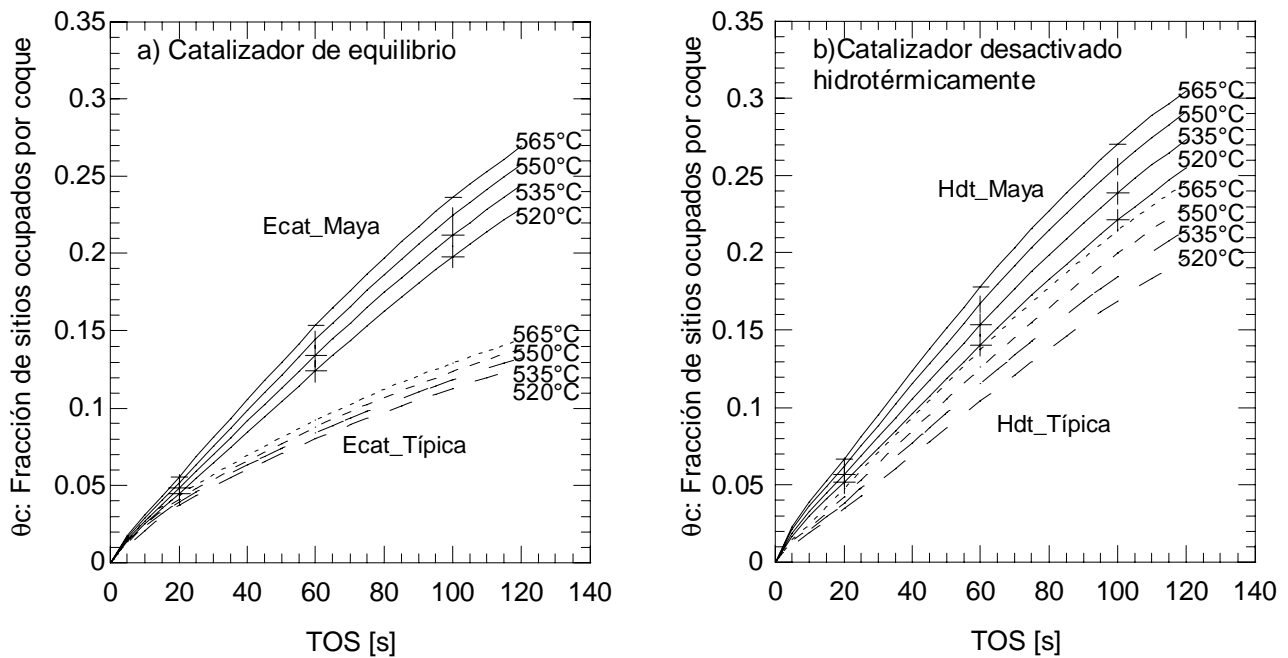


Figura 5.22 Fracción de sitios ocupados por coque con el catalizador de equilibrio para cada carga empleada. a) Maya (————), b) Típica (-----).

En las Figuras 5.22a y 5.22b, se presenta el impacto de la temperatura y el tipo de carga, en la fracción de sitios ocupados por coque. De la comparación entre estas dos Figuras podemos distinguir que el modelo predice una mayor adsorción de coque sobre el catalizador desactivado hidrotérmicamente, asimismo con la carga Maya se obtienen los niveles más altos de la fracción de sitios ocupados por coque.

Experimentalmente se observa que con la carga Maya, se produce más coque que al emplear la carga Típica, lo cual asociamos al hecho de que la carga Maya contiene especies más pesadas que las que se encuentran presentes en la carga Típica. Una de las causas más importantes que originan la mayor producción de coque, es el porcentaje de coque del carbón Conradson presente en la carga, el cual es aproximadamente el doble en la carga Maya con respecto al de la carga Típica, como ya fue discutido en el capítulo 3, la presencia de este en la carga Maya, origina una mayor producción de coque al final de las reacciones de desintegración. Por otro lado de acuerdo a la comparación de propiedades de los catalizadores, encontramos que el catalizador desactivado hidrotérmicamente es más activo que el catalizador de equilibrio, lo cual favorece a las reacciones de desintegración y con ellas la formación de coque, tal como se evidenció en la sección 3.3.2, donde experimentalmente se observó que con el catalizador desactivado hidrotérmicamente se obtiene un mayor rendimiento a coque. Si bien el modelo no incluye de manera directa todos estos fenómenos, estos pueden incluirse indirectamente a través del parámetro de desactivación α . Este parámetro fue estimado por medio del ajuste de parámetros, tomando en cuenta las observaciones antes mencionadas para el tipo de carga y de catalizador, los valores de α obtenidos para catalizador-carga se muestran en la Tabla 5.13.

TABLA 5.13.

Parámetros de desactivación obtenidos mediante un ajuste de parámetros para cada sistema catalizador-carga.

Sistema catalizador_carga	Ecat_Típica	Ecat_Maya	Hdt_Típica	Hdt_Maya
Parámetro de desactivación: α	5.0	4.75	5.30	5.15

De estos datos podemos observar que con la carga Típica, se obtienen los valores más altos de α (aproximadamente 4% en promedio) para cada uno de los catalizadores empleados, lo que corresponde a una menor desactivación de acuerdo al modelo presentado en la sección 4. Por su parte el catalizador HDT presenta los valores más altos de α , lo cual también se vera reflejado en

una mayor desactivación como se discute a continuación. Utilizando estos valores y la expresión de actividad ($\varphi = \exp(-\alpha\theta c)$), es posible determinar la actividad relativa del catalizador para cada sistema catalizador-carga. Las Figuras 5.23a a 5.23d muestran el comportamiento de la actividad del catalizador como una función del tiempo sobre la corriente (TOS), para cada sistema catalizador-carga a las diferentes temperaturas utilizadas.

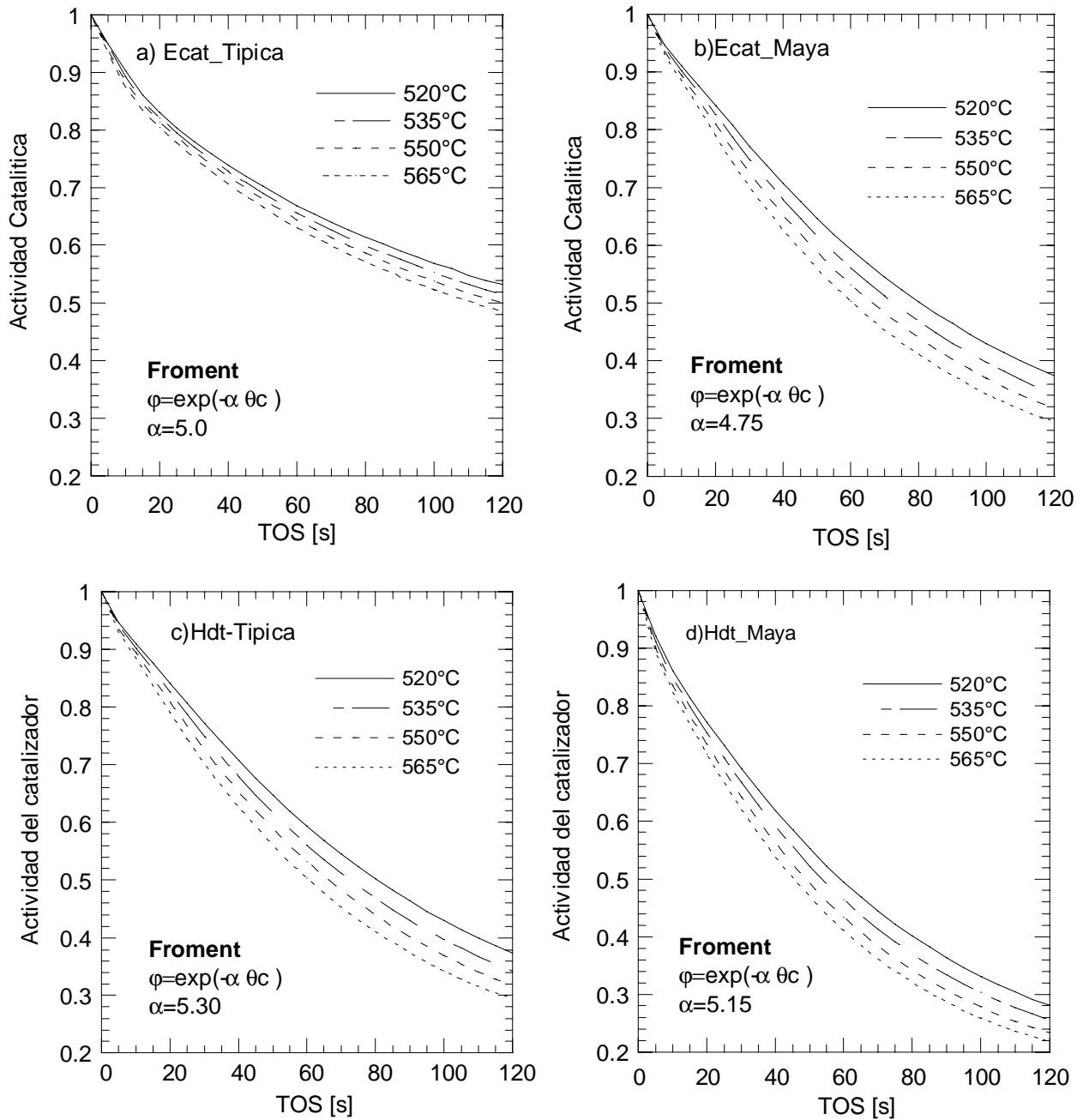


Figura 5.23 Actividad del catalizador en función del tiempo sobre la corriente para cada sistema catalizador-carga a las diferentes temperaturas empleadas a)520°C, b)535°C, c)550°C y d) 565°C.

De acuerdo a los resultados presentados en la Figura 5.23 la actividad del catalizador disminuye conforme aumenta la temperatura, este comportamiento está relacionado con el hecho, de que al aumentar la temperatura, aumenta la fracción de sitios ocupados por coque modificando la actividad del catalizador. Este resultado establece que en la función de desactivación el efecto de la temperatura únicamente recae en la cantidad de coque adsorbido dentro del catalizador. El valor del parámetro de desactivación α varía para cada catalizador y cada carga, sin embargo puede mantenerse constante con la temperatura. Debido a que la dependencia de las temperaturas en la desactivación del catalizador recae en la fracción de sitios ocupados por coque (θ_c) solo es necesario evaluar un parámetro de desactivación para cada sistema catalizador-carga.

Por otro lado el manejar una expresión para la desactivación del catalizador del tipo $\varphi = f(\beta, t_c)$, donde t_c es el tiempo de contacto catalizador-carga, implica que la constante de desactivación β , no solo sea una función de la carga y del catalizador, sino también es una función de las condiciones de operación y por lo tanto de la temperatura de reacción. Si en el modelo cinético empleáramos una expresión para la actividad en función del tiempo de contacto, por ejemplo el modelo de Voorhies^[72] $\varphi = \exp(-\beta t_c)$, el efecto de la temperatura en la desactivación tendría necesariamente que estar incluido en el parámetro de desactivación β .

En la Figura 5.24, se muestra la actividad del catalizador como función del tiempo de contacto para el sistema catalizador de equilibrio carga Típica a las diferentes temperaturas utilizadas, en este caso la actividad está dada mediante una expresión del tipo Voorhies. Para obtener niveles de actividad similares a los encontrados con la función, es necesario determinar para cada sistema catalizador-carga cuatro parámetros de desactivación, es decir uno para cada temperatura empleada.

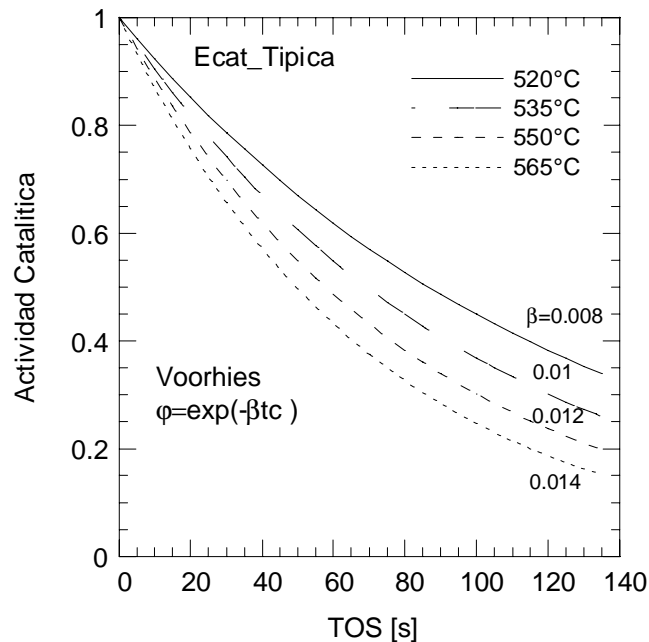


Figura 5.24 Actividad catalítica basada en el tiempo de contacto^[72].

En este caso, el evaluar estos cuatro parámetros de desactivación, fue sencillo, ya que se conocían los niveles de conversión a los cuales se quería llegar para poder comparar con la desactivación en función de la fracción ocupada por coque. Sin embargo si hubiésemos trabajado con esta función en el modelo cinético sin conocer los niveles de conversión, se tendría una mayor incertidumbre debido a la mayor cantidad de parámetros que estarían siendo ajustados además se tendría una sobre estimación de parámetros.

5.3.2.1 Comparación de la actividad en función de las cargas y el tipo de catalizador.

En la Figuras 5.25 y 5.26 se presenta una comparación entre los niveles de actividad, obtenidos mediante la simulación del modelo, para cada uno de los sistemas catalizador-carga, a las diferentes temperaturas empleadas. Como se puede observar en estas Figuras, la menor desactivación ocurre con el sistema: catalizador de equilibrio-carga Típica, mientras que la mayor desactivación se da con la carga Maya, principalmente con el catalizador desactivado hidrotérmicamente.

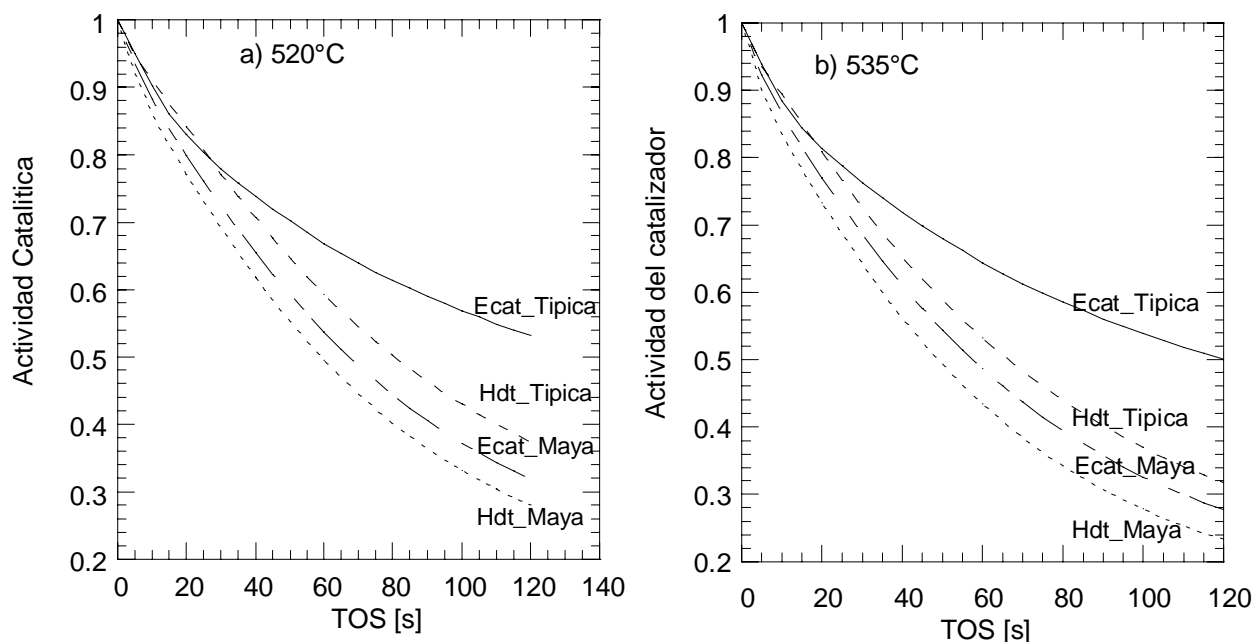


Figura 5.25 Comparación de la actividad del catalizador para cada sistema catalizador-carga, a las diferentes temperaturas empleadas a)520°C, b)535°C.

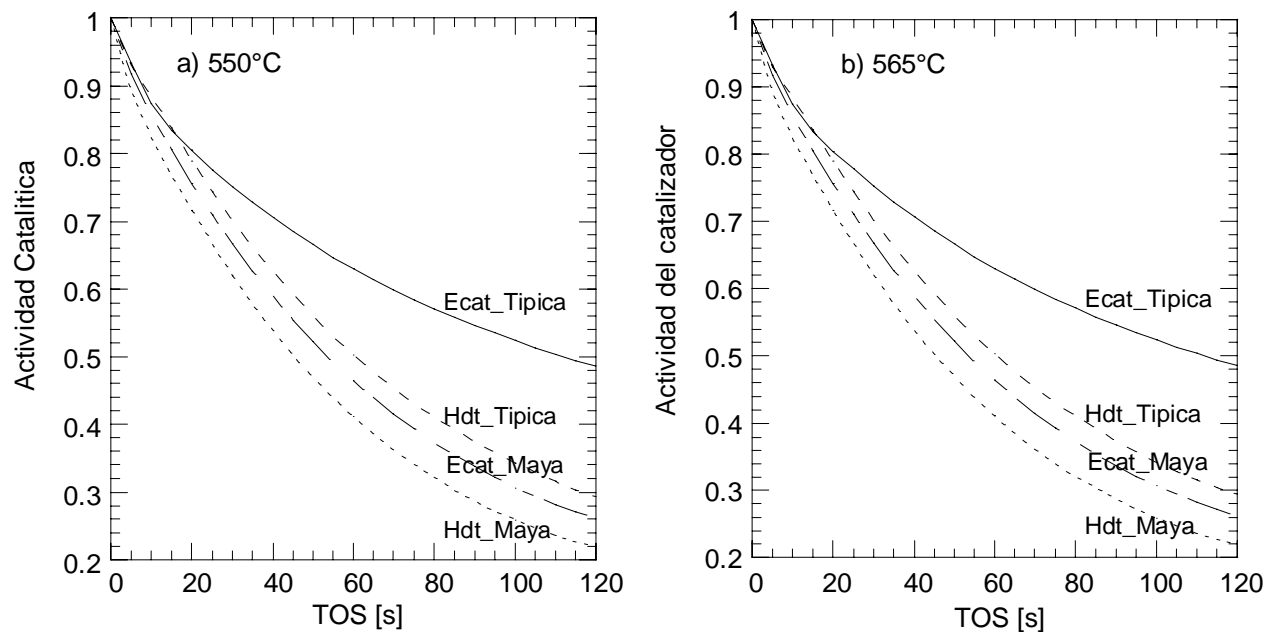


Figura 5.26 Comparación de la actividad del catalizador en función del coque adsorbido para cada sistema catalizador-carga a las diferentes temperaturas empleadas a)550°C, b)565°C.

Como podemos observar en las Figuras, la diferencia en la actividad del catalizador a tiempos cortos ($TOS < 20s$) entre cada uno de los sistemas, es menor a la que hay en tiempos similares a los empleados experimentalmente ($TOS > 40s$), lo cual nos permite establecer, que en el caso de la actividad el efecto del tipo de catalizador y sobre todo de la carga, se vuelve más importante al transcurrir el tiempo de inyección de la carga. Este resultado concuerda con lo analizado en la comparación de conversiones con respecto a la carga, donde se estableció que el impacto de la carga en la conversión se vuelve más importante cuando se emplean tiempos de contacto grandes ($TOS > 45s$).

5.4 Adsorción y desorción de reactivos y productos de reacción.

Una de las principales características novedosas de este modelo, es la incorporación de las etapas de adsorción y desorción de compuestos, acopladas a las reacciones de desintegración. En la simulación de la etapa de reacción, la adsorción de especies juega un papel muy importante; mientras que en la etapa de agotamiento del catalizador, la desorción es fundamental para poder llevar a cabo la simulación de ésta. En esta sección se presenta un análisis de la etapa de agotamiento del catalizador, la cual permite recuperar productos que se encuentran adsorbidos en éste.

El modelo cinético empleado en la simulación del reactor, supone la adsorción y desorción de las fracciones, sobre un mismo tipo de sitios activos (S), de esta manera se considera que las fracciones: gasóleo de vacío, aceite cíclico ligero, gasolina, y gas licuado se adsorben y después de interactuar con estos reaccionan para dar diferentes productos de acuerdo al esquema de la Figura 5.27. Los valores de los parámetros de adsorción y desorción, están dados en las Tablas 5.5, 5.7, 5.9 y 5.11 de este capítulo, correspondiendo a cada uno de los sistemas catalizador-carga. Una de las suposiciones hechas en este modelo, es que durante la etapa de reacción, tanto la velocidad de adsorción de hidrocarburos como la velocidad de reacción de éstos, son más rápidas que la velocidad con que se desorben. Sin embargo en la etapa de agotamiento se hace la suposición de que el único proceso que ocurre es la desorción de compuestos. El modelo considera que durante esta etapa únicamente existe desorción de hidrocarburos, es decir no consideran las reacciones que puede tener lugar por el efecto de la temperatura, aunque es importante señalar que en la práctica, el agotamiento del catalizador se lleva a cabo después de la

etapa de reacción a la misma temperatura de ésta, como es descrito en el capítulo 3, lo que puede ocasionar que las reacciones de desintegración sigan ocurriendo. De la misma manera también puede presentarse reacciones de desintegración térmica, por lo que los rendimientos de gases y coque tienden a aumentar en la etapa de agotamiento.

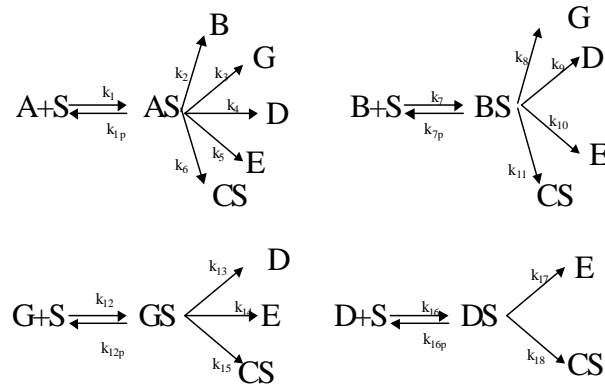


Figura 5.27 Esquema de adsorción-reacción-desorción para cada una de las fracciones (agrupamientos) utilizadas en el modelo.

Es importante mencionar, que los rendimientos que a continuación se presentan, corresponden a **rendimientos puntuales** (en el tiempo) a la salida del reactor, estos no deben confundirse con los rendimientos presentados en las secciones anteriores, ya que aquellos correspondían a **rendimientos promedio** en la etapa de reacción y en la etapa de agotamiento (a lo largo del *tiempo de inyección de la carga* y el *tiempo de agotamiento*). Además de los rendimientos puntuales a la salida del reactor, en esta sección se presenta la fracción másica de los productos dentro de los poros (fase gas) y la fracción de especies adsorbida en los sitios activos.

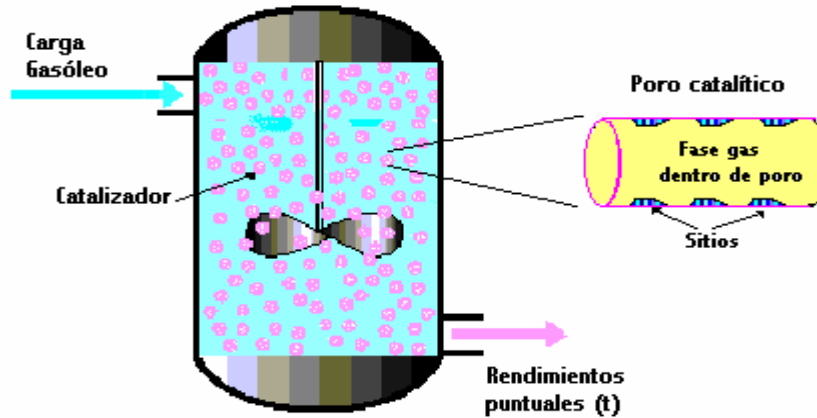


Figura 5.28 Esquema de las diferentes secciones donde se analiza la distribución de productos en la etapa de desorción. La fase gas dentro del reactor, fase gas dentro del poro, y la fase sólida (sitios activos).

5.4.1 Recuperación global de productos.

La recuperación de los productos adsorbidos en el catalizador después de la etapa de reacción juega un papel muy importante en la distribución final de estos. Durante esta etapa los hidrocarburos que permanecen adsorbidos dentro del catalizador se recuperan; esto se logra usando un flujo de nitrógeno sobre el catalizador. Industrialmente, después de la desintegración catalítica, los productos gaseosos son separados del catalizador con el propósito de minimizar la degradación térmica de productos en el regenerador, lo cual a su vez incrementa la producción de especies de mayor valor agregado como lo son la gasolina, y el gas LP. Debido a que la simulación de las reacciones de desintegración proporciona la fracción de sitios ocupados por las fracciones adsorbidas, el modelo permite predecir la cantidad de productos recuperados después de la reacción en la etapa de agotamiento la cual se lleva a cabo después de la reacción. La simulación del agotamiento del catalizador se llevo a cabo para todos los sistemas catalizador-carga y para todas las temperaturas y tiempos de contacto empleados, sin embargo, en esta sección solo se presentan los resultados obtenidos para el catalizador de equilibrio y la carga Típica con tiempos de contacto de 45s y 120s, a una temperatura de 520°C. Más adelante se hace una comparación entre cargas y catalizadores.

En la Figura 5.29, se muestran los perfiles de distribución de productos a la salida del reactor, tanto en la etapa de desintegración que corresponde al tiempo de inyección de la carga, como en la etapa de agotamiento del catalizador. Es importante recordar que los rendimientos a la salida del reactor corresponden a los encontrados en la fase gas del mismo, ya que se ha hecho la suposición de un tanque idealmente agitado. En la Figura 5.29a, se observa que después de la etapa de reacción los rendimientos de gasóleo y aceite cíclico, a la salida del reactor, siguen disminuyendo, lo cual en el modelo significa que no hay recuperación de estos productos ó bien la desorción de estas especies es muy pequeña y no contribuye al rendimiento final de la reacción. Un comportamiento similar se observa para el gas seco, sin embargo en este caso el gas seco no es recuperado, debido a que el modelo cinético no contempla la adsorción de éste en los sitios, lo cual se puede ver en el esquema cinético presentado en la Figura 5.27.

En la Figura 5.29b, se observa que después de la etapa de reacción, el rendimiento de gasolina y gas LP a la salida del reactor comienza a incrementarse, lo cual sugiere que una importante cantidad de estos compuestos se encuentra adsorbida en los sitios catalíticos, o más aún se encuentra atrapada dentro de los poros. La recuperación de estos productos ocurre aproximadamente durante los primeros 50 segundos en la etapa de agotamiento, tiempo después del cual comienza nuevamente a disminuir el rendimiento de estos, a la salida del reactor. El incremento en la gasolina y gas LP corresponden en promedio al 12 y 10% respectivamente. En esta misma Figura se observa el rendimiento de coque, el cual permanece constante en la etapa de agotamiento, ya que este solo puede eliminarse mediante la regeneración del catalizador durante la combustión en aire.

Los resultados que se obtienen con un tiempo de contacto (TOS) de 120 segundos se muestran en las Figuras 5.30a y 5.30b.

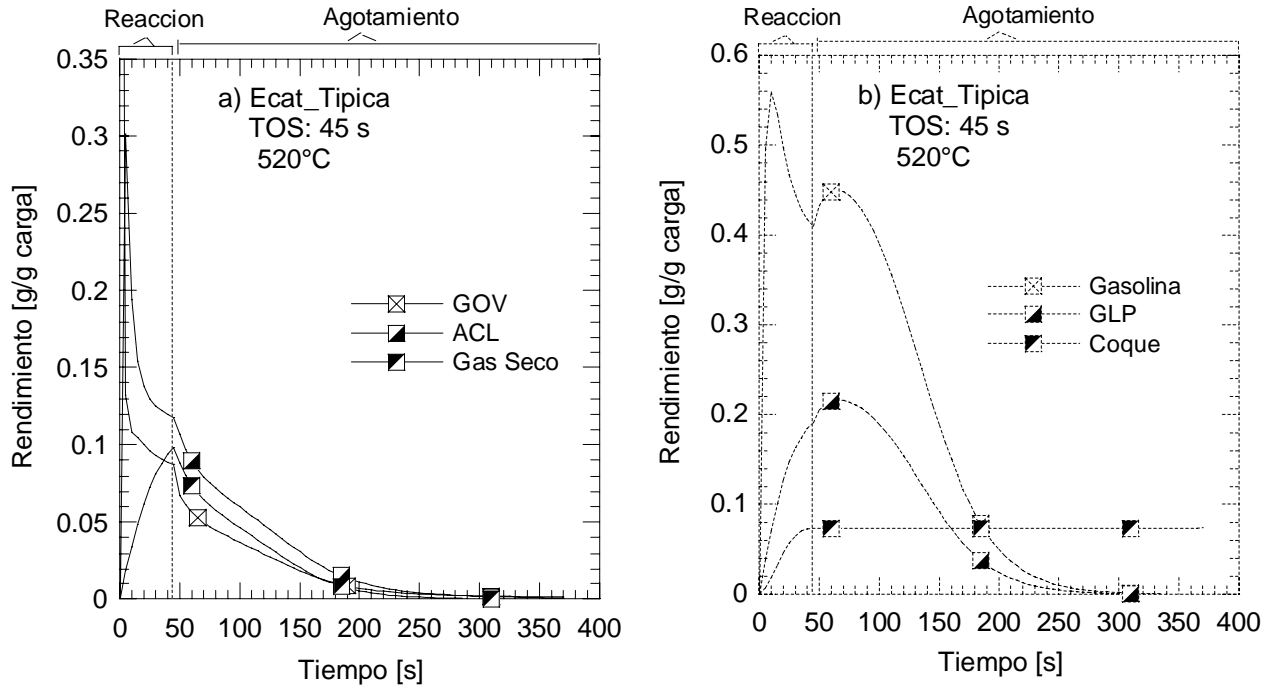


Figura 5.29 Resultados de la simulación del rendimiento global de productos durante las etapas de reacción (TOS=45) y de agotamiento, para el catalizador de equilibrio y la carga Típica. a)gasóleo, aceite cíclico ligero y gas seco. b)gasolina, gas licuado y coque.

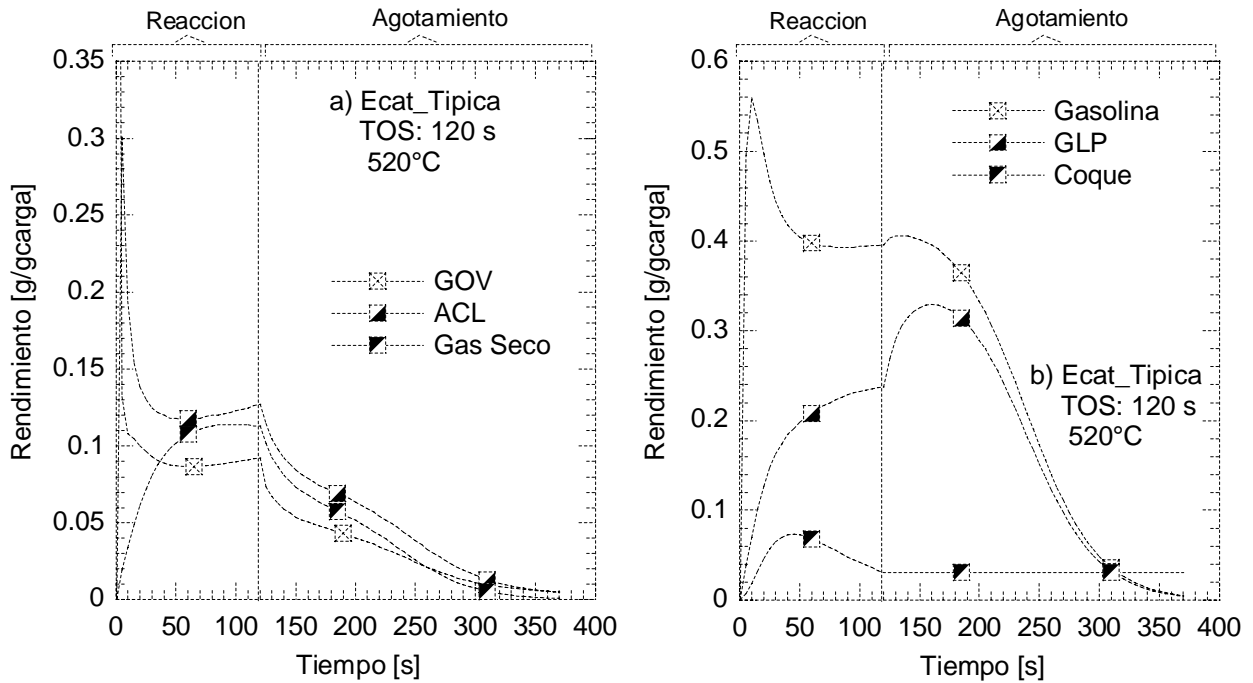


Figura 5.30 Rendimiento global de productos durante la etapa de reacción (TOS=120) y la etapa de agotamiento, para el catalizador de equilibrio y la carga Típica. a)gasóleo, aceite cíclico ligero y gas seco. b)gasolina, gas licuado y coque.

Como se puede observar en la Figura 5.30a, el comportamiento para gasóleo, aceite cíclico y gas seco es similar al que se obtuvo con un tiempo de contacto de 45 segundos (Figura 5.28a). Por otro lado, en la Figura 5.30b se observa nuevamente un incremento en el rendimiento de gasolina y de gas LP a la salida del reactor, es importante notar que en este caso la recuperación de gas LP es mayor a la recuperación encontrada con un tiempo de inyección de 45s, mientras que la recuperación de gasolina es ligeramente menor a TOS=120s, además, al igual que en el caso anterior la mayor recuperación se da alrededor de los primeros segundos de reacción. En este caso la recuperación de gasolina y gas LP, corresponden al 8 y 15% respectivamente.

Estos resultados están directamente relacionados con la cantidad de producto que es desorbida de los sitios activos. En la Figuras 5.31 se presentan los resultados obtenidos mediante la simulación de la adsorción y desorción de las fracciones de gasóleo y aceite cíclico ligero, sobre los sitios activos del catalizador, para tiempos de inyección de la carga de 45s y 120s respectivamente.

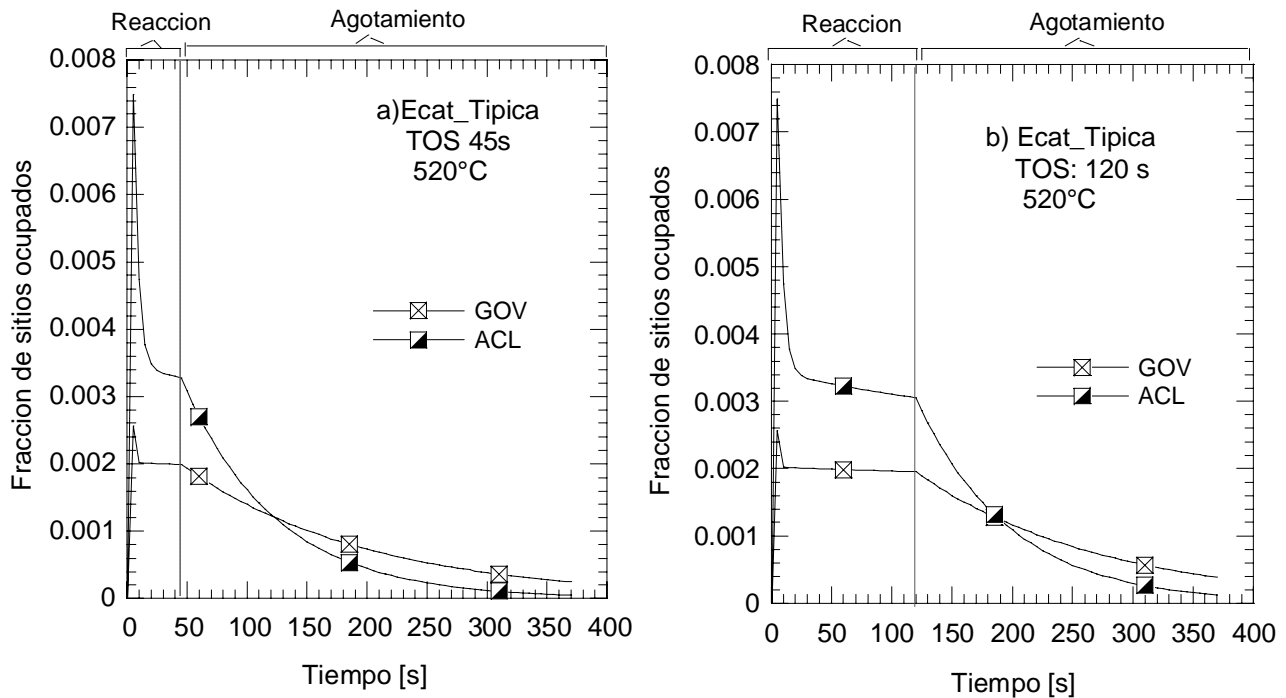


Figura 5.31 Fracción de sitios ocupados por gasóleo y aceite cíclico ligero. a)TOS=45s, b)TOS=120s.

De estos resultados podemos observar, que el modelo predice que la mayor adsorción de gasóleo y aceite cíclico ocurre durante los primeros segundos en la etapa de reacción, independientemente del tiempo de inyección de la carga. Después que se alcanza un máximo en la fracción de sitios

ocupados, se observa como esta fracción empieza a caer, lo cual evidencia a las reacciones de desintegración; sin embargo en los resultados obtenidos no hay mucha diferencia entre los dos tiempos de inyección empleados con respecto al mínimo valor que alcanza esta fracción, aunque debe recordarse que las fracciones mostradas son fracciones puntuales, por lo tanto en promedio podemos afirmar que entre mayor es el tiempo de inyección de la carga, mayor es la fracción de sitios promedio ocupadas por gasóleo y por el aceite cíclico ligero.

Para el caso de las fracciones más ligeras como gasolina y gas LP, los resultados obtenidos mediante la simulación se presentan en las Figuras 5.32a y 5.32b, las cuales corresponden a los tiempos de inyección de la carga de 45s y 120s respectivamente.

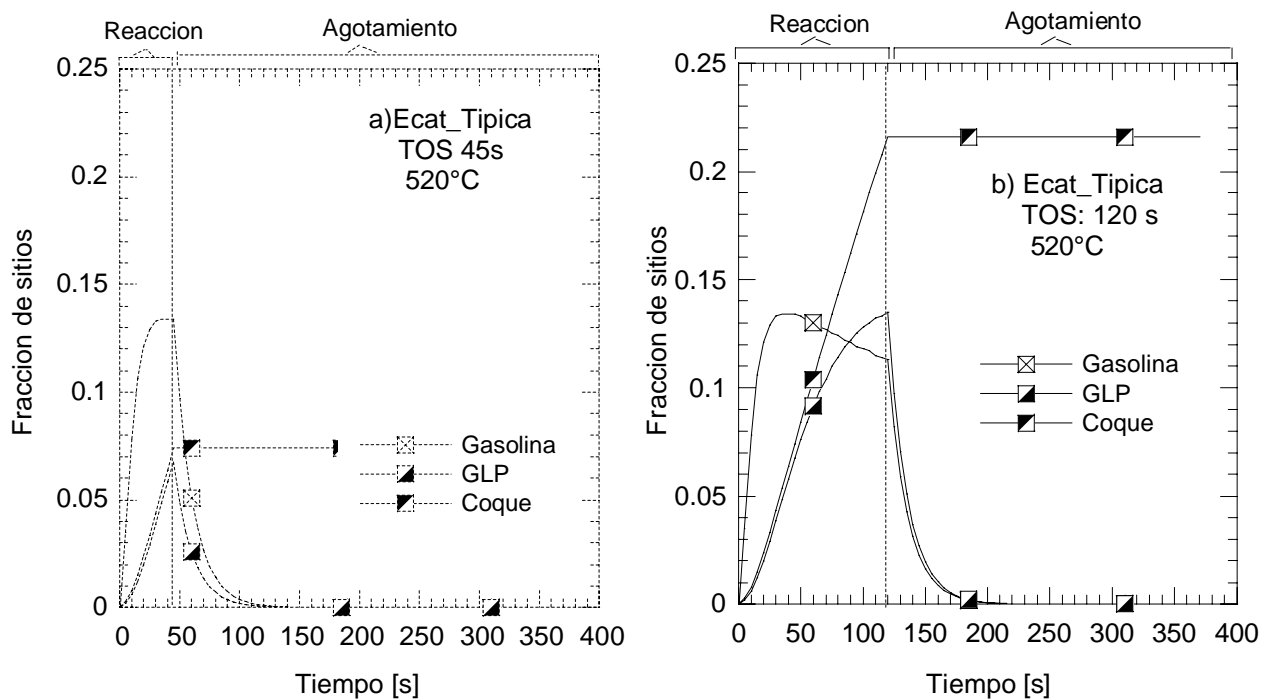


Figura 5.32 Fracción de sitios ocupados por gasolina, gas LP y coque. a) TOS=45s y b)TOS=120s

La información proporcionada en estas Figuras muestra que a un tiempo de contacto de 45 segundos, la gasolina todavía se esta adsorbiendo en los sitios activos, sin embargo al aumentar el tiempo de contacto a 120 segundos la fracción de sitios ocupados por la gasolina alcanza un máximo (aproximadamente a los 45 segundos), y comienza de disminuir lo cual muestra que la reacción de desintegración de esta fracción hacia compuestos de menor tamaño como es el gas LP. De esta manera al finalizar la etapa de reacción a un TOS de 120s la fracción de sitios

ocupados por la gasolina es menor en 12% de la fracción alcanzada con un tiempo de contacto de 45 segundos.

Por otro lado, a diferencia de lo que ocurre con la gasolina, la fracción de sitios ocupados por el gas LP a un tiempo de contacto de 120 segundos es mucho mayor (50% mayor) a la obtenida con 45 segundos, lo que indica que las reacciones de producción de gas LP son más importantes que las reacciones de este hacia la producción de gases secos y coque. Un comportamiento análogo se obtiene para la fracción de sitios ocupados por coque, la cual como es evidente en estas Figuras, se incrementa casi tres veces, al aumentar el tiempo de inyección de la carga.

Es evidente que el tiempo de contacto juega un papel muy importante en la distribución de productos. De acuerdo con los resultados obtenidos se puede observar que a un tiempo de contacto de 45 segundos una importante cantidad de gasolina que no ha reaccionado, se encuentra adsorbida en el catalizador; por lo cual cuando se detiene la reacción y se inicia el agotamiento, esta cantidad de gasolina es recuperada. Sin embargo, al aumentar el tiempo de contacto la cantidad de gasolina adsorbida en el catalizador reacciona aún más y por lo tanto cuando finaliza la etapa de reacción, la fracción de sitios ocupados por gasolina es menor a la que se tiene a tiempos menores, de ahí que la recuperación también es menor.

5.4.2 Adsorción y desorción en función de las condiciones de operación

5.4.2.1 Analisis en función de la temperatura.

La simulación de la adsorción y desorción de fracciones se llevo a cabo para todas las temperaturas utilizadas experimentalmente, así como para cada combinación catalizador-carga. En esta sección se presentan los resultados obtenidos utilizando como base un tiempo de inyección de la carga de 45s. Para mayor detalle de los resultados de la simulación con los diferentes tiempos de contacto vease el Apéndice C.

Es evidente que la temperatura juega un papel muy importante en la distribución de productos en el proceso de desintegración catalítica FCC; esta importancia también se observa en las diferentes fracciones adsorbidas en los sitios activos. En las Figuras 5.33a y 5.33b, se muestra la fracción de

sitios ocupados por gasóleo -tanto en la etapa de reacción (TOS=45s), como en el agotamiento del catalizador- en función de la temperatura empleada.

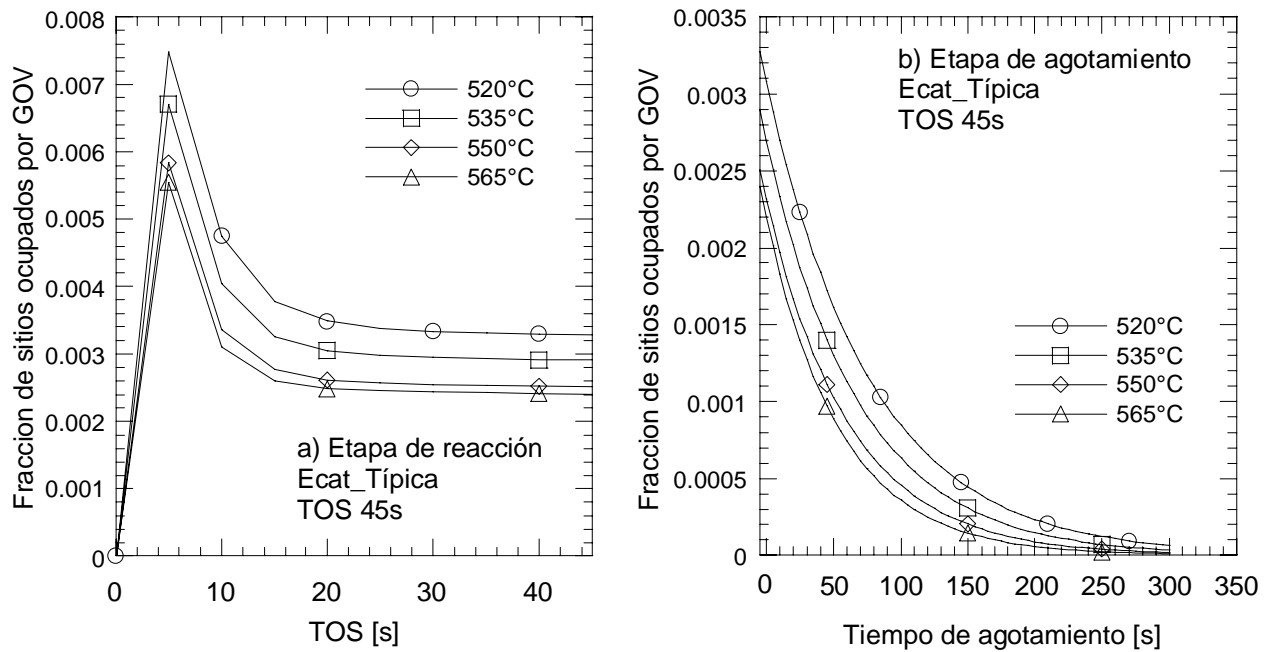


Figura 5.33 Fracción de sitios ocupados por cada gasóleo en función de la temperatura empleada. a)Etapa de reacción. b)Etapa de agotamiento.

Como se puede observar, la fracción de sitios ocupados por gasóleo disminuye al aumentar la temperatura. Como se ha dicho anteriormente, el modelo considera que primero los fracciones se adsorben en los sitios (S) y posteriormente reaccionan para dar los diferentes productos, como se muestra en el esquema de la Figura 5.34, por lo tanto si la velocidad de reacción de cada fracción aumenta por un aumento de la temperatura, la fracción de sitios disminuirá, siempre y cuando las velocidades de reacción de los compuestos adsorbidos sean mayores que la velocidad de adsorción.

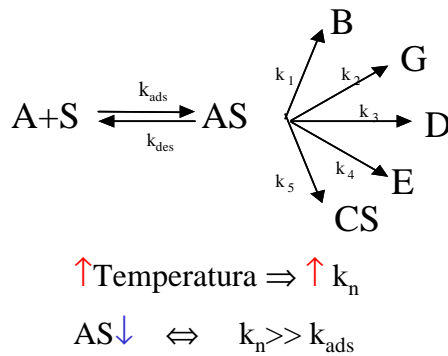


Figura 5.34 Esquema del efecto de la temperatura en las constantes de reacción.

En la Figura 5.33b se observa que el efecto de la temperatura se mantiene, aún en la etapa de agotamiento. En las Figuras 5.35a y 5.35b, se muestra la fracción de sitios ocupados por aceite cíclico en la etapa de reacción y en la etapa de agotamiento respectivamente. En este caso a diferencia de lo observado con el gasóleo, durante los primeros segundos de reacción el aceite cíclico se adsorbe más sobre el catalizador, entre mayor es la temperatura, esto se debe a que es durante estos primeros segundos que el gasóleo reacciona para dar aceite cíclico, por lo tanto, entre mayor sea la temperatura más aceite cíclico se produce y puede ser adsorbido. Sin embargo aproximadamente a los 20 segundos de reacción el efecto de la temperatura se invierte, de manera que ahora entre mayor es la temperatura, menor será la fracción de ACL en el catalizador, este comportamiento se debe a que ahora el aceite cíclico también está participando en la producción de compuestos más ligeros, por lo tanto al igual que el gasóleo, al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de reacción, por lo que disminuye la fracción de sitios ocupados por ACL (Figura 5.35a). Este mismo comportamiento se repite durante la etapa de agotamiento como se observa en la Figura 5.35b.

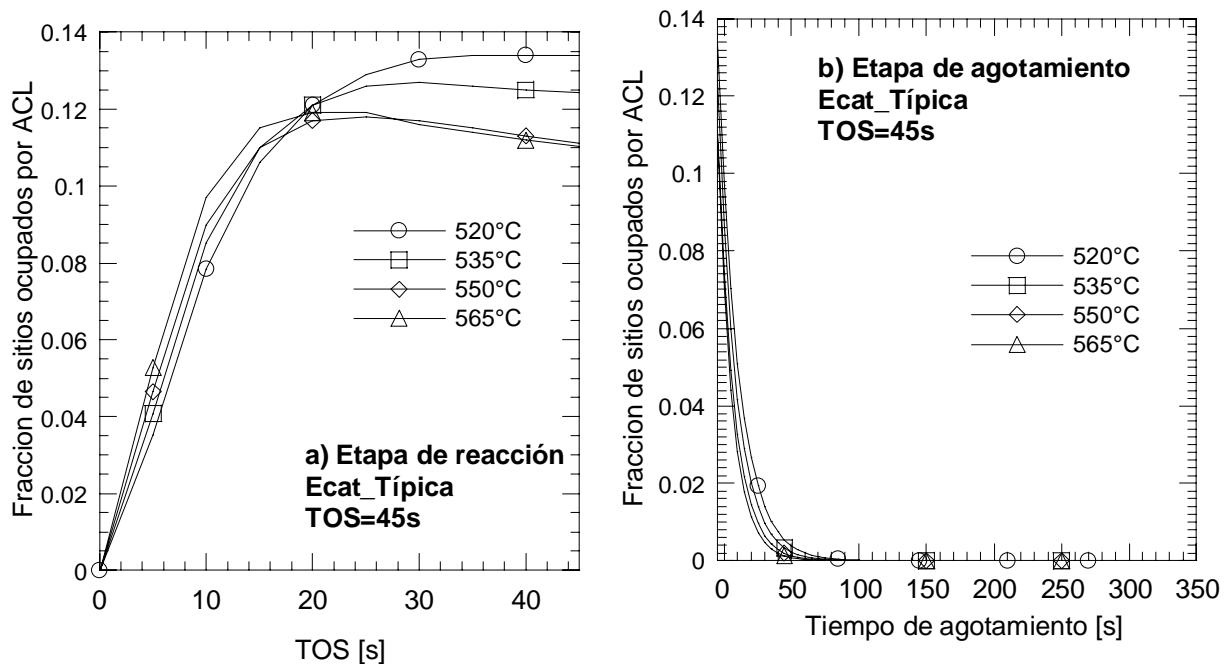


Figura 5.35 Fracción de sitios ocupados por aceite cíclico ligero en función de la temperatura empleada. a) Etapa de reacción. b) Etapa de agotamiento.

Los resultados encontrados para la gasolina y el gas LP, se muestran en las Figuras 5.36 y 5.37 respectivamente.

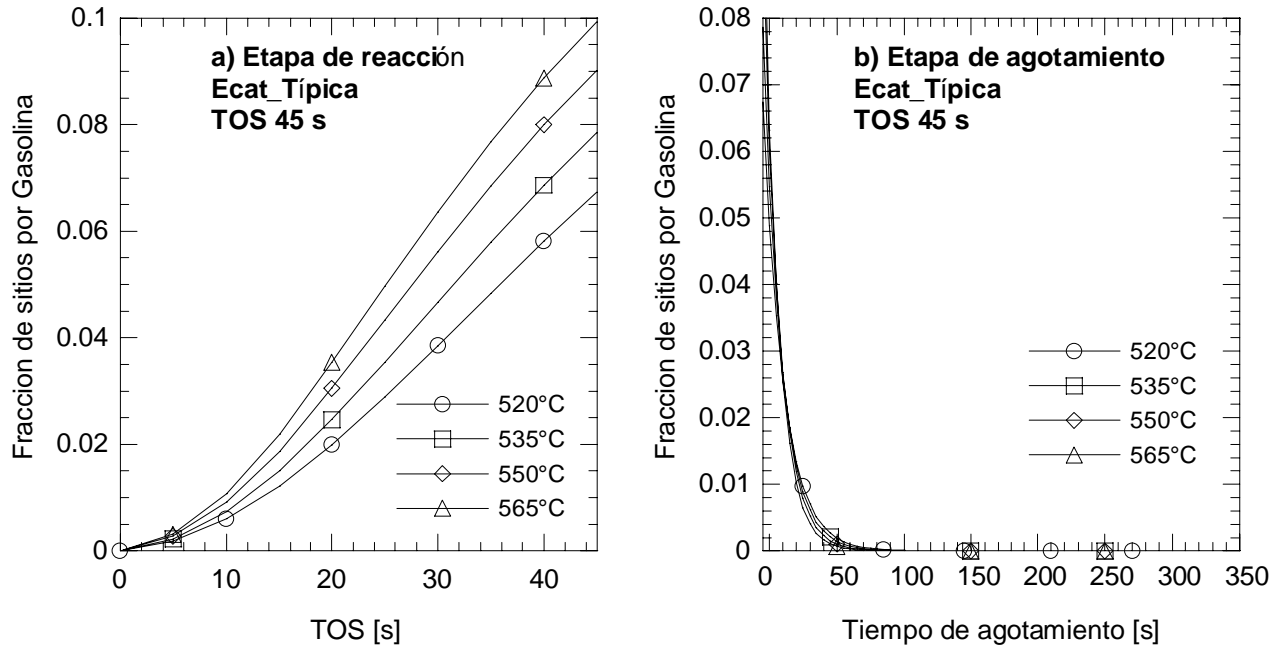


Figura 5.36 Fracción de sitios ocupados por gasolina en función de la temperatura empleada. a)Etapa de reacción. b)Etapa de agotamiento.

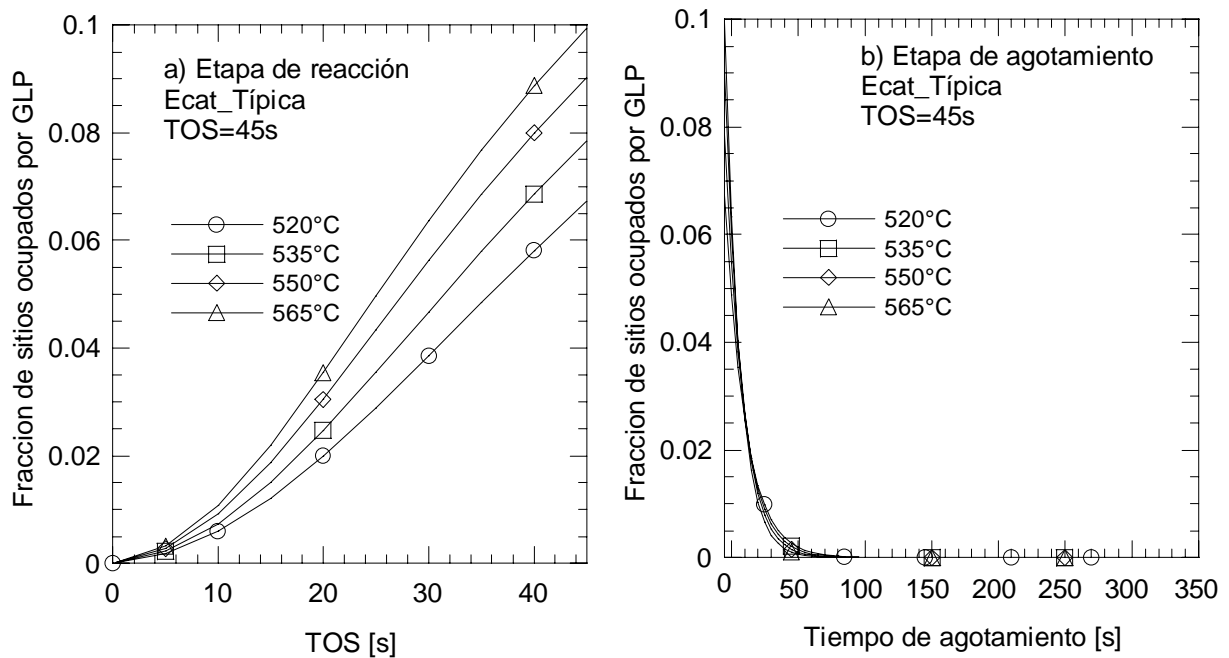


Figura 5.37 Fracción de sitios ocupados por gas LP en función de la temperatura empleada. a)Etapa de reacción. b)Etapa de agotamiento

Como se puede observar durante la etapa de reacción, tanto para la gasolina como para el gas LP (Figura 5.36a y Figura 5.37a) al incrementarse la temperatura aumenta la fracción de sitios

ocupados por cualquiera de estos dos aglomerados. Además es evidente que en este tiempo de inyección (TOS=45s), la velocidad de adsorción de estos compuestos, es mayor a la velocidad de reacción. Al igual que el gasóleo y el aceite cíclico ligero, el efecto de la temperatura, en la etapa de agotamiento para la gasolina y el gas LP, sigue la misma tendencia que durante la etapa de reacción.

5.4.2.2 Análisis en función del tipo de carga y de catalizador

En esta sección se analiza el impacto del tipo de carga y del catalizador en las fracciones adsorbidas de las diferentes fracciones, tanto en la etapa de reacción, como en el agotamiento. Nuevamente se utiliza como base los resultados obtenidos a un tiempo de contacto de 45s. En las Figuras 5.38a y 5.38b, se muestran las fracciones de sitios ocupados por gasóleo en las dos etapas de la simulación.

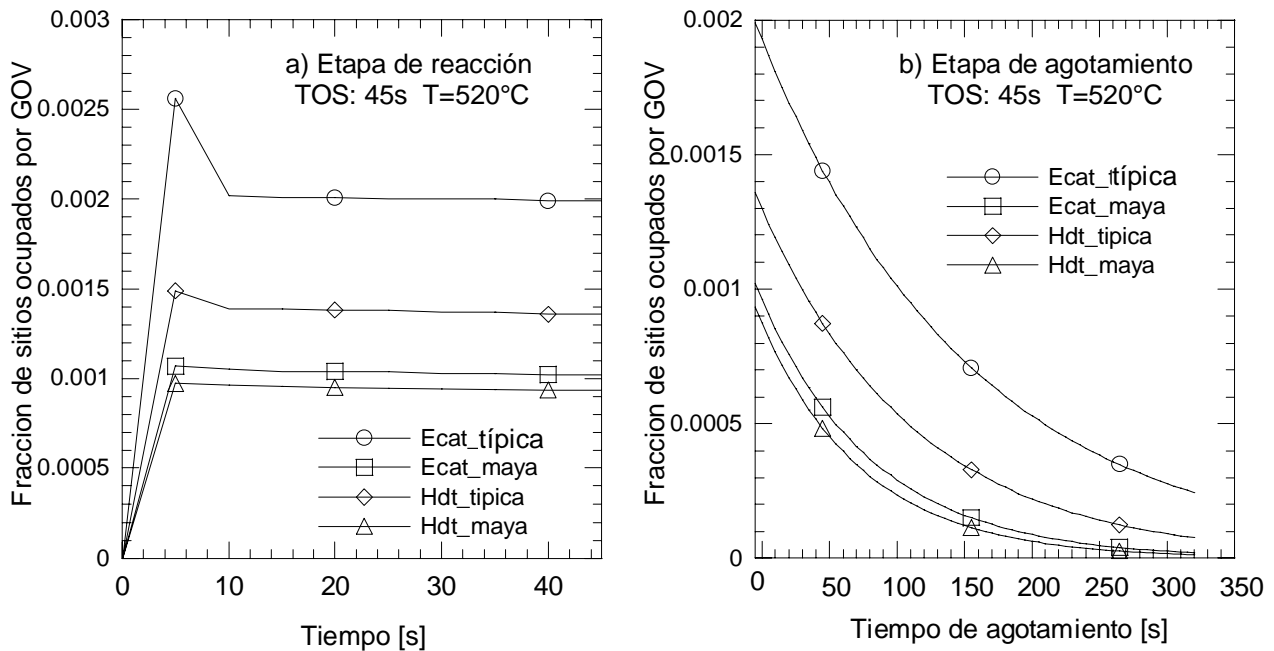


Figura 5.38 Fracción de sitios ocupados por gasóleo para cada sistema catalizador-carga. a)Etapa de reacción. b)Etapa de agotamiento.

De estos resultados observamos, que la fracción de sitios ocupados por gasóleo en ambas etapas, es mayor cuando empleamos la carga Típica comparado con la Maya, asimismo con el catalizador de equilibrio se obtiene la mayor adsorción de gasóleo comparada con el catalizador

desactivado hidrotérmicamente. De acuerdo al valor de los coeficientes de adsorción empleados, esperaríamos que con la carga Maya la fracción de sitios ocupados por el gasóleo fuera mayor, ya que los parámetros de adsorción en ésta son mayores a los de la carga Típica, sin embargo la cantidad de gasóleo que permanece adsorbida no solo es función de la misma velocidad de adsorción, sino también de las reacciones de desintegración, ya que el modelo considera que las especies adsorbidas reaccionan para dar los diferentes productos. Es importante notar que la simulación predice que aproximadamente a los 5 segundos de reacción, el gasóleo adsorbido alcanza un máximo, independientemente del sistema catalizador-carga que se está utilizando. Con la carga Típica, podemos observar que el gasóleo se empieza a adsorber sobre los sitios activos hasta alcanzar un máximo. Posteriormente la fracción de sitios ocupados por gasóleo, empieza a disminuir, principalmente cuando se utiliza el catalizador de equilibrio, hasta que se alcanza un estado estacionario aproximadamente a los 10 segundos de reacción. Este estado estacionario representa un equilibrio entre lo que se está adsorbiendo y lo que está reaccionando. Con la carga Maya también se alcanza un estado estacionario aproximadamente al mismo tiempo que en la carga Típica, pero a un valor más bajo de la fracción de sitios ocupados por el gasóleo, lo que evidencia su mayor reactividad.

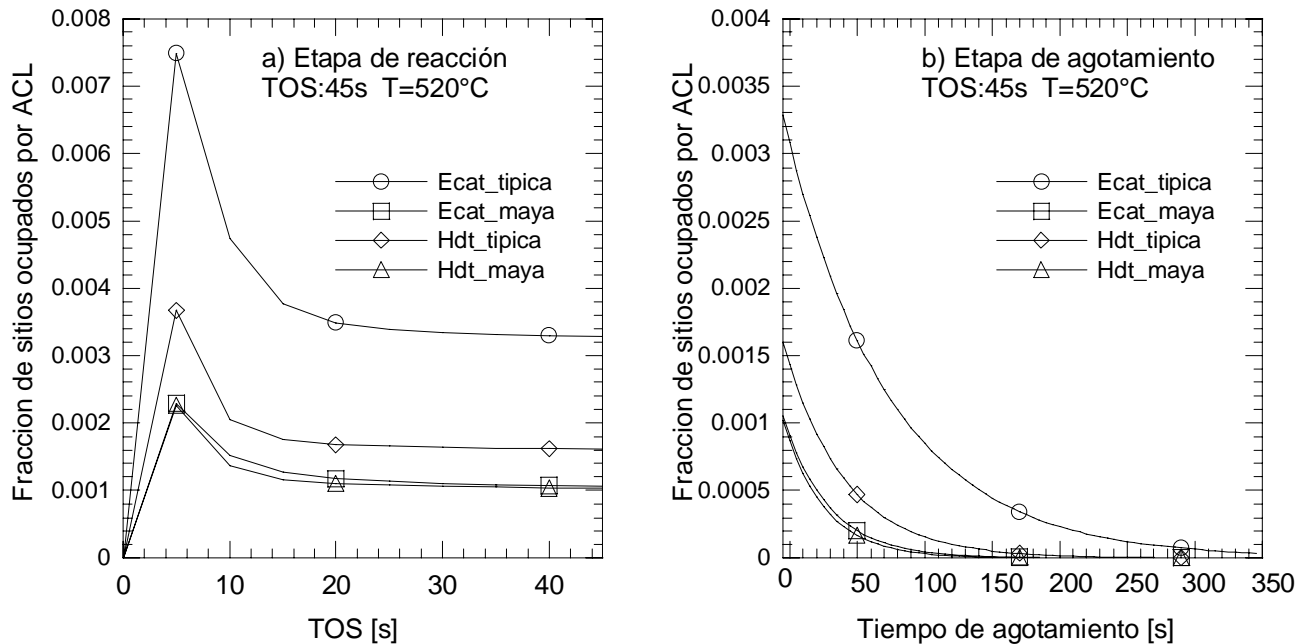


Figura 5.39 Fracción de sitios ocupados por aceite cíclico ligero, para cada sistema catalizador-carga. a) Etapa de reacción. b) Etapa de agotamiento.

Un comportamiento similar al del gasóleo se observa para el aceite cíclico ligero (Figura 5.39a), aunque en este caso es más evidente en todos los sistemas catalizador-carga, la etapa en la cual la desintegración del aceite cíclico se vuelve más importante que la adsorción; esto ocurre aproximadamente entre los 5 y 10 segundos de reacción. En la gasolina se tiene un comportamiento diferente al encontrado para el gasóleo y el aceite cíclico. Como se observa en la Figura 5.40a, con el tiempo de inyección empleado (TOS=45s), al parecer las reacciones de desintegración de la gasolina todavía no son muy importantes, ya que la fracción de sitios ocupados por ésta, decae solo ligeramente, principalmente cuando utilizamos la carga Maya, esto también se debe a que esta es un producto secundario. Por otro lado se observa que nuevamente con el sistema Ecat_Típica, se adsorbe más gasolina, mientras que la menor fracción de gasolina, se obtiene con el catalizador desactivado hidrotérmicamente y la carga Típica, en este caso el efecto del catalizador es muy importante, sin embargo, cuando empleamos la carga Maya el catalizador parece no afectar la adsorción de la gasolina ya que las fracciones ocupadas por gasolina para los dos catalizadores no son muy diferentes.

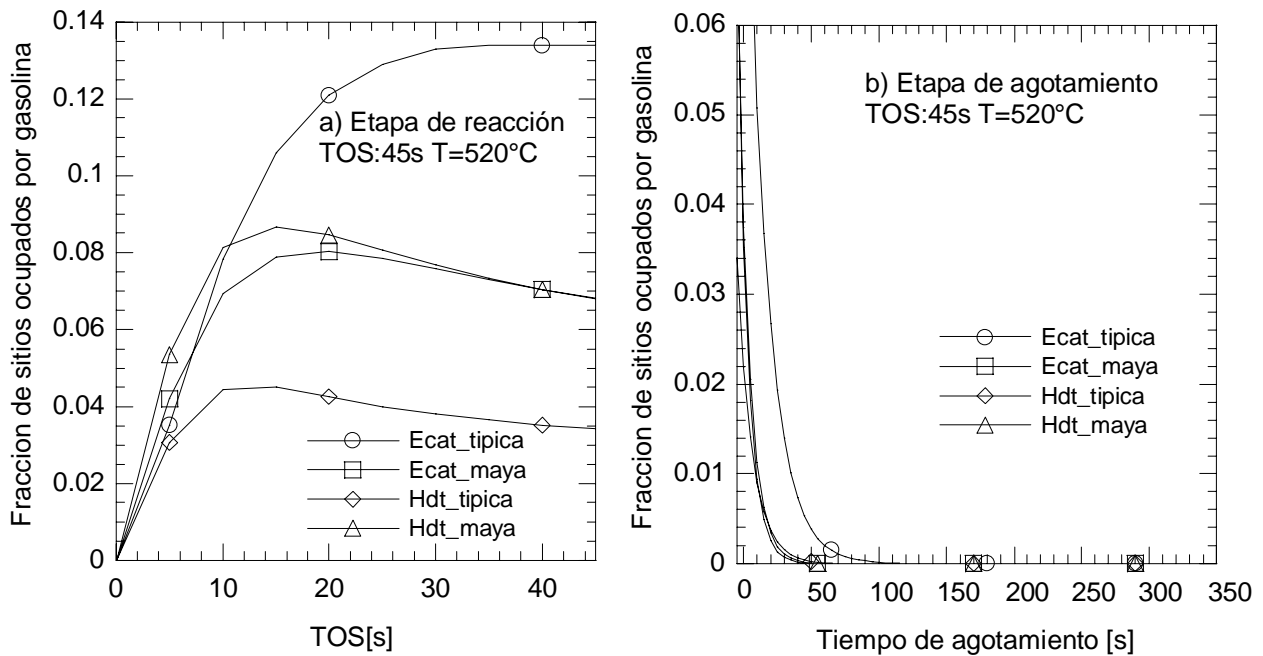


Figura 5.40 Fracción de sitios ocupados por gasolina para cada sistema catalizador-carga. a)Etapa de reacción. b)Etapa de agotamiento.

En el caso del gas LP, se observa que entre mayor es la actividad del catalizador, mayor será la fracción de sitios ocupados por este. Por otro lado, el efecto de la carga solo es evidente cuando empleamos el catalizador de equilibrio. Mientras en el gasóleo, en el aceite cíclico y en la

gasolina, la mayor fracción de sitios se obtiene con el sistema Ecat_Típica, en el gas LP la menor fracción se obtiene con este sistema. Esto se debe a que el gas LP es producto de las reacciones de desintegración, principalmente del gasóleo y del aceite cíclico, aunque también lo es de la gasolina, si embargo como observamos en las Figuras 5.38a y 5.39a, la mayor fracción de sitios ocupados por gasóleo y aceite cíclico se dan con la combinación Ecat_Típica, lo que evidencia una menor velocidad de desintegración de estos compuestos en este sistema. Un comportamiento análogo se observa con la gasolina, además de que con el tiempo de inyección manejado la simulación muestra que la reacción de gasolina hacia productos ligeros todavía nos es muy importante, de ahí que la menor fracción de sitios ocupados por gas LP se obtenga precisamente con el sistema Ecat_Típica tal como se observa en la Figura 5.41a. Para la etapa de agotamiento se sigue la misma tendencia, aunque en este caso, las diferencias entre sistemas no son tan evidentes como lo son en la etapa de reacción, esto se observa en la Figura 5.41b.

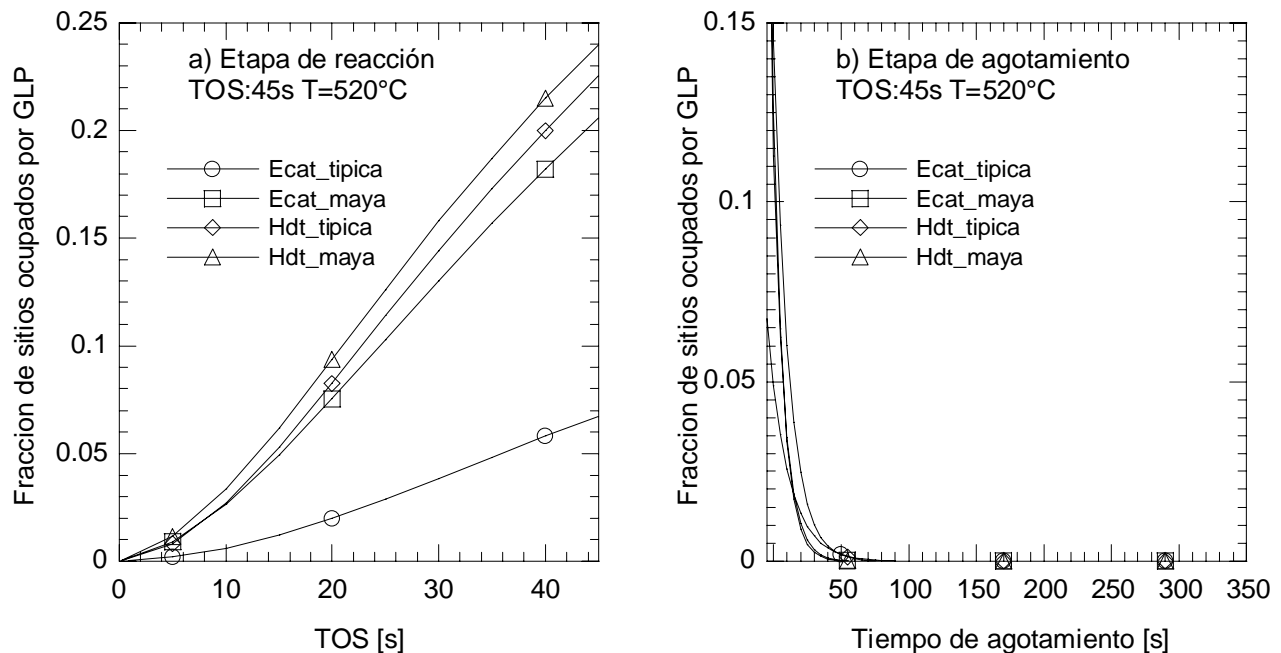


Figura 5.41 Fracción de sitios ocupados por el gas LP para cada sistema catalizador-carga. a)Etapa de reacción. b)Etapa de agotamiento.

Como fue observado en esta sección, el sistema catalizador-carga juega un papel muy importante en la adsorción de las diferentes fracciones así también el tiempo de contacto empleado, el cual determina la importancia de las reacciones una vez que los compuestos se adsorben.

Finalmente cabe mencionar que las predicciones del modelo durante la etapa de agotamiento, no se validan directamente con resultados experimentales, ya que solo se tienen datos de rendimientos a la salida del reactor, sin embargo estos resultados se validan indirectamente, porque a través de ellos se obtienen los rendimientos finales (que incluyen la reacción y el agotamiento del catalizador) los cuales si se comparan con datos experimentales.

5.5 Simulación de la operación a tiempos cortos.

Una de las desventajas de la Unidad ACE-RTM, es el empleo de grandes tiempos de contacto (45–120 s), los cuales no llegan a ser representativos de la operación industrial, en donde los tiempos de contacto catalizador-aceite son de 1 a 10 segundos, tiempo en el cual ocurre la mayor desactivación del catalizador por lo que las reacciones subsecuentes se llevan a cabo en un catalizador parcialmente desactivado. Una de las características del modelo desarrollado es que este permite la simulación de la operación a un tiempo de reacción corto, semejantes a los empleados industrialmente, de manera que se pueden predecir rendimientos de productos y actividad del catalizador en este intervalo de tiempo, tal como se llevo a cabo en la sección 5.3.1, donde se analiza el impacto que tiene el comportamiento de productos y reactivos en los primeros segundos de reacción, en los rendimientos finales a tiempos mayores de 45 segundos.

Si bien ya se ha analizado en los rendimientos de productos la importancia de los primeros segundos de reacción, en esta sección se presentan los resultados obtenidos con la simulación de la operación a un tiempo corto de reacción. Para esto se simuló la operación de la unidad ACE-R con un tiempo de contacto de 10 segundos, tiempo en el cual se alcanzaron niveles de conversión^e de hasta 80%. Los parámetros cinéticos y de transporte empleados en esta simulación fueron los mismos que se obtuvieron en las secciones previas.

5.5.1 Los efectos del tipo de carga y del catalizador.

Las Figuras 5.42 y 5.43, muestran los niveles de conversión alcanzados en la simulación de la operación con un tiempo de contacto de 10s. En estas Figuras se presentan los resultados

^e Conversión [% peso]= 100 [% peso] – Gasóleo [% peso] – ACL [% peso]

obtenidos con cada uno de los sistemas catalizador-carga empleados, todos en función de la temperatura.

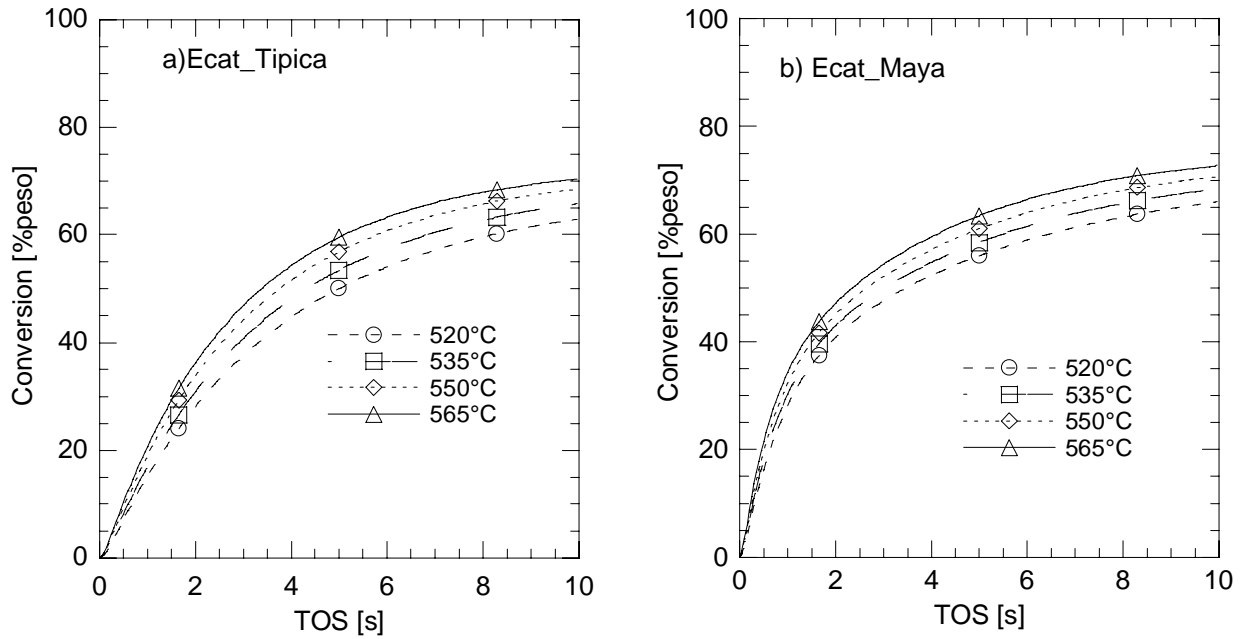


Figura 5.42 Niveles de conversión alcanzados con la simulación de la operación del reactor a TOS=10s, para todas las temperaturas empleadas. a) Catalizador de equilibrio-carga Típica, b)Catalizador de equilibrio-carga Maya.

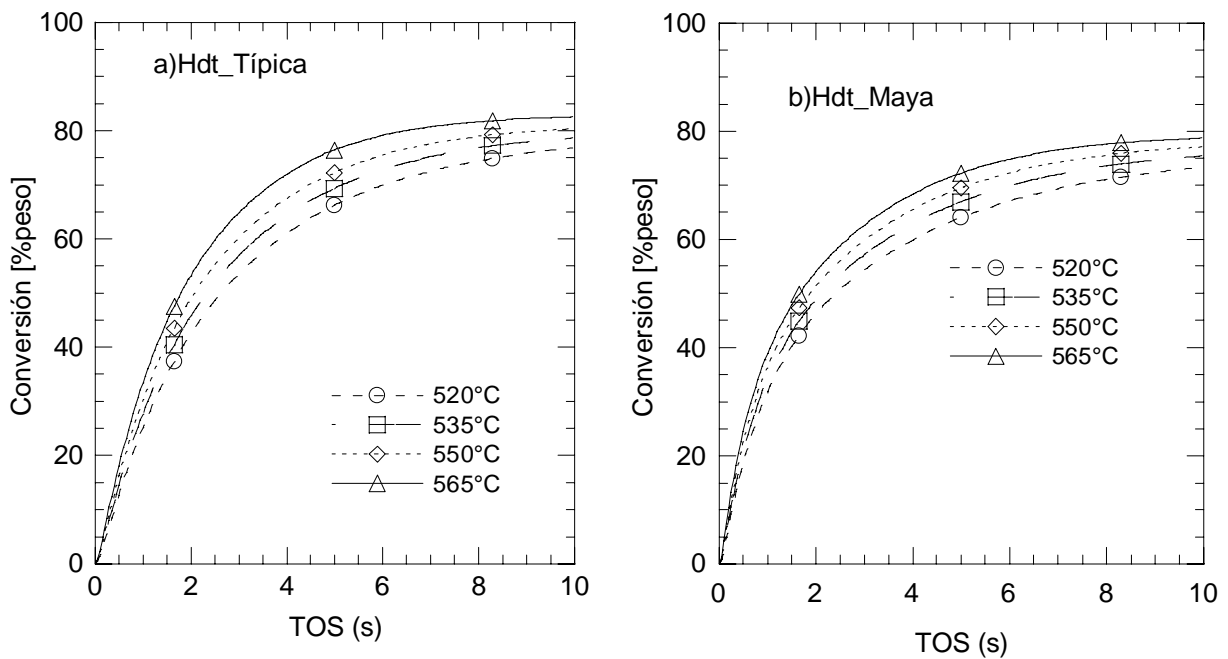


Figura 5.43 Niveles de conversión alcanzados con la simulación de la operación a TOS=10s, para todas las temperaturas empleadas. a) Catalizador hidrotérmicamente desactivado-carga Típica, b)Catalizador desactivado hidrotérmicamente-carga Maya.

Como es evidente en las Figuras 5.42 y 5.43, independientemente del sistema empleado, la conversión aumenta ligeramente al aumentar la temperatura. Este comportamiento se ha venido observando tanto experimentalmente, como en la simulación a tiempos similares a los experimentales (TOS>45s). Esto se debe a que el aumento de temperatura favorece las reacciones de desintegración y por lo tanto la conversión de compuestos pesados aumenta. Por otro lado, la simulación con un TOS=10s, predice que la conversión aumenta con el incremento en el tiempo, sin embargo de acuerdo a la simulación de la sección 4.3.1, cuando se manejan tiempos de inyección mayores, la conversión tiende a disminuir con el incremento del tiempo, aproximadamente después de los primeros 20 segundos, lo cual indica que las reacciones de desintegración disminuyen por el efecto de la desactivación del catalizador, como ya se ha mencionado.

Para poder analizar mejor el efecto del tipo de carga y del catalizador, en las Figuras 5.44 y 5.45, se muestran la comparación entre sistema catalizador-carga de los niveles de conversión, a las cuatro temperaturas manejadas.

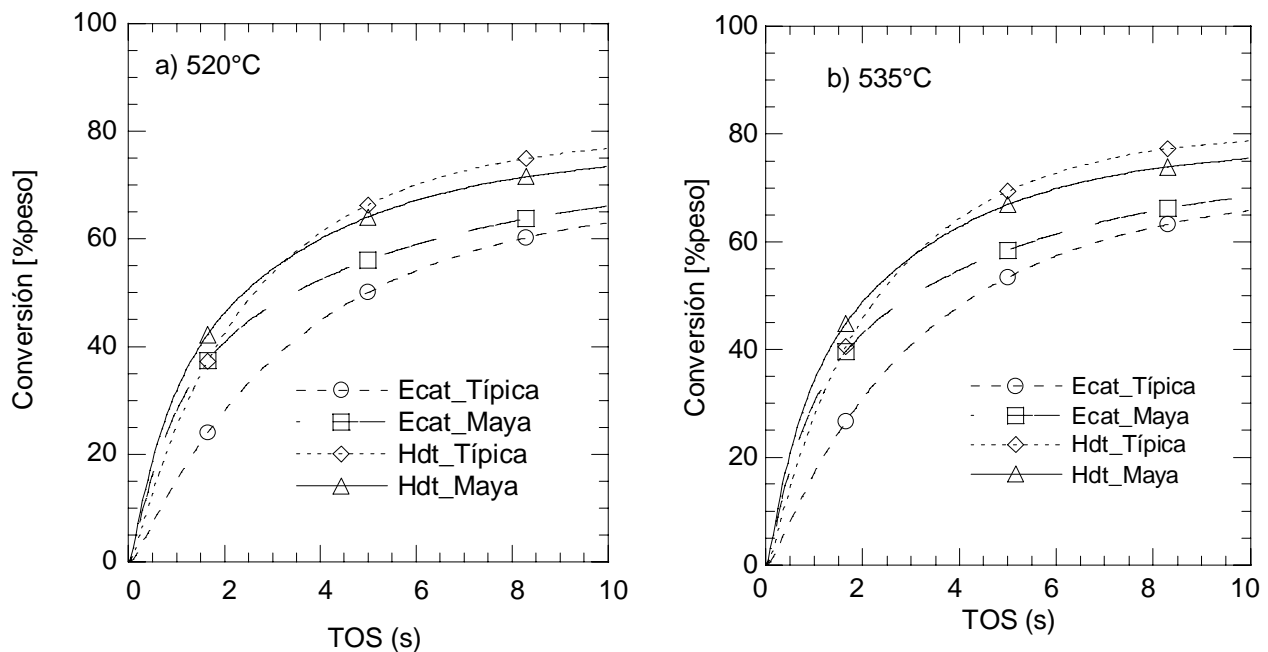


Figura 5.44 Comparación de niveles de conversión, entre los diferentes sistemas catalizador-carga utilizados en la simulación. a) Temperatura de 520°C, b) 535°C.

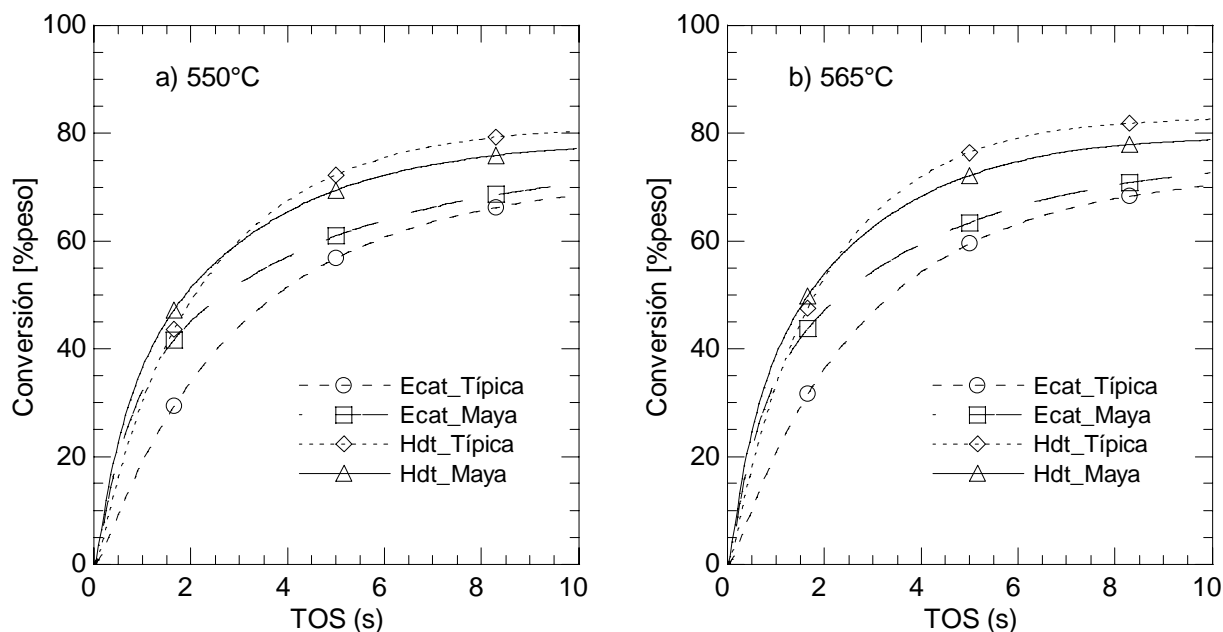


Figura 5.45 Comparación de niveles de conversión, entre los diferentes sistemas catalizador-carga utilizados en la simulación. a) Temperatura de 550°C, b) 565°C.

Como se observa en todas las Figuras anteriores, el impacto del tipo de catalizador en la conversión es importante ya que independientemente de la temperatura, los mayores niveles de conversión se alcanzan con el catalizador desactivado hidrotérmicamente. Esto se debe a que al inicio de la reacción, este catalizador es más activo, principalmente por la ausencia de metales, lo cual en el modelo esta relacionado con los valores de los parámetros cinéticos estimados. Por otro lado, el efecto de la carga cuando empleamos el catalizador desactivado hidrotérmicamente, no es muy significativo, sin embargo cuando se utiliza el catalizador de equilibrio esta diferencia aumenta, principalmente en los primeros segundos de reacción ($TOS < 5s$). Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos en la sección 5.3.1, donde observamos que el mayor impacto del tipo de catalizador en los niveles de conversión, se da durante los primeros segundos de reacción, mientras que el efecto de la carga en la conversión es más representativo entre mayor es el tiempo de contacto.

Uno de los principales factores, que afectan a los niveles de conversión y por lo tanto a los rendimientos de productos, es la actividad del catalizador, la cual también es una función del tipo

de carga y del catalizador empleado. En las Figuras 5.46 y 5.47, se muestran la actividad del catalizador para cada sistema catalizador-carga empleado.

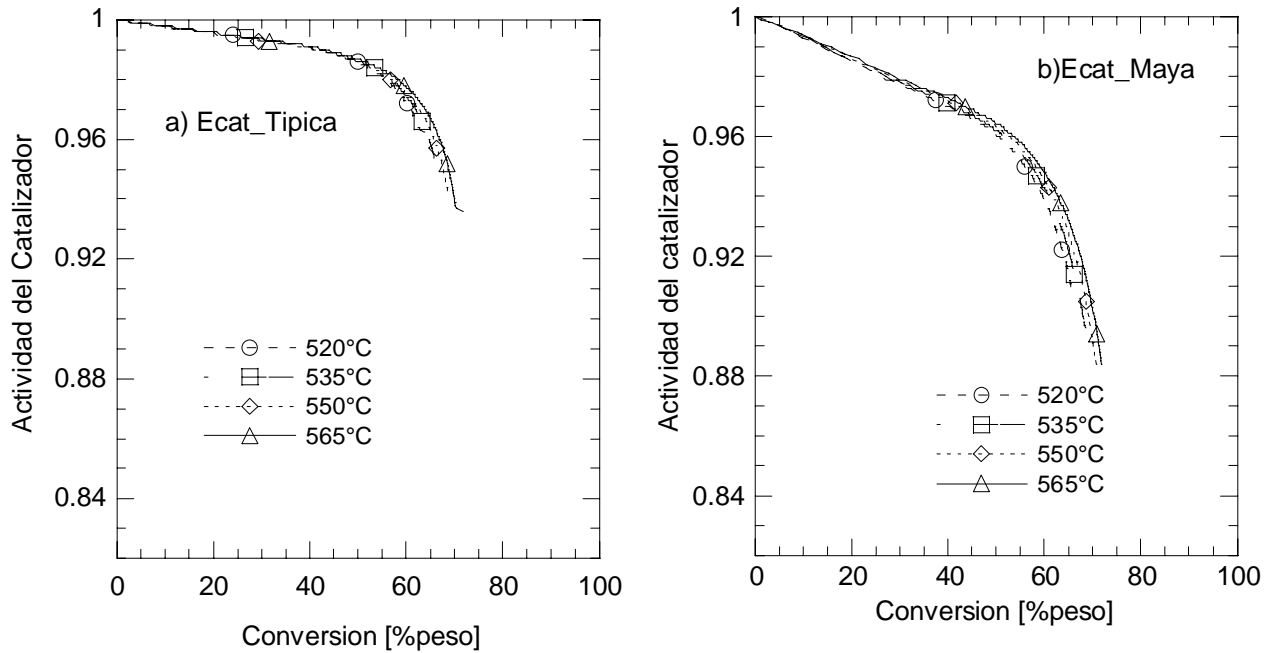


Figura 5.46 Actividad del catalizador en función del tiempo de contacto, para cada temperatura empleada. a)Catalizador de equilibrio-Carga Típica, b)Catalizador de equilibrio-Carga Maya.

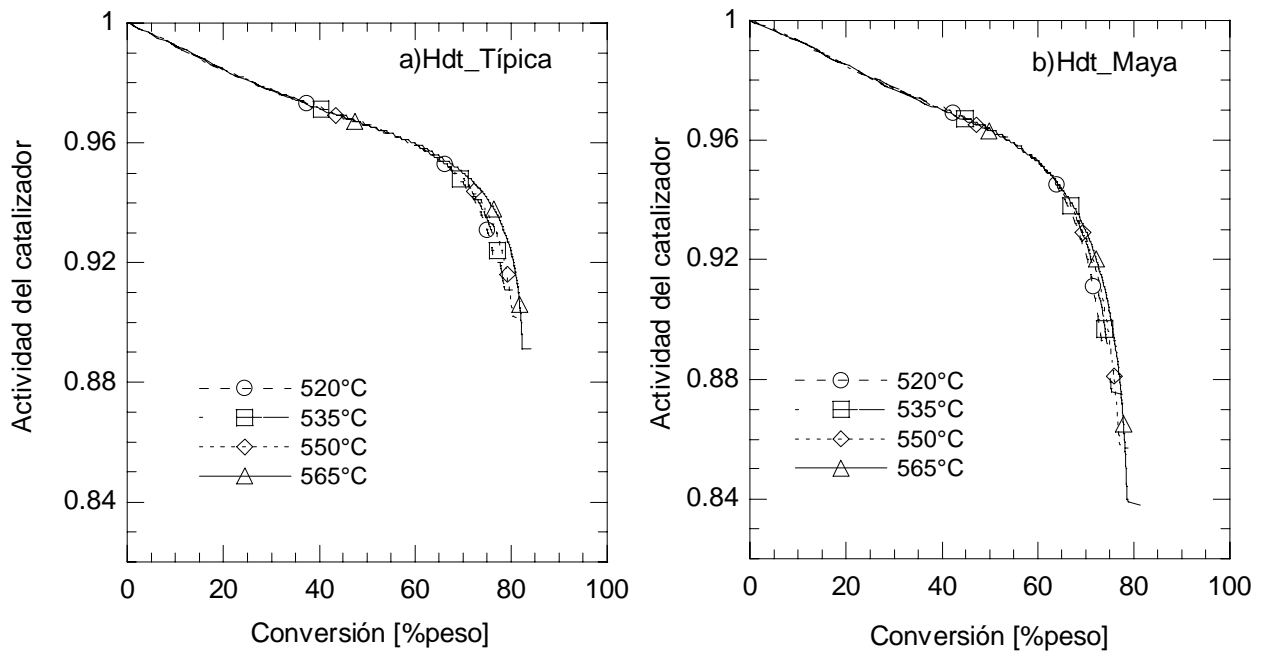


Figura 5.47 Actividad del catalizador en función del tiempo de contacto, para cada temperatura empleada. a)Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Típica, b)Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Maya.

De los datos de estas Figuras se puede observar que el efecto de la temperatura en la actividad aparentemente no es tan importante, comparado con los efectos por el tipo de carga y el tipo de catalizador. Como podemos observar, la mayor desactivación entre las cargas, ocurre cuando se emplea la carga Maya, lo cual también coincide con los mayores niveles de conversión. Esto refleja la mayor reactividad de esta carga, pero también la mayor producción de coque. De manera análoga, se observa que con el catalizador desactivado hidrotérmicamente se tiene una mayor desactivación, sin embargo al igual que en la comparación entre cargas, con este catalizador se obtienen los mayores niveles de conversión. Es evidente que la actividad del catalizador es principalmente una función de la conversión alcanzada, sin embargo el nivel de conversión esta estrechamente relacionado con el sistema empleado, ya que de este depende la cantidad de coque que se produce y por lo tanto la desactivación del catalizador. En las Figuras 5.48 y 5.49, se muestran los rendimientos de coque para cada sistema catalizador-carga. Como se puede observar en estas gráficas la menor producción de coque se da con el catalizador de equilibrio y con la carga Típica, lo que corresponde a los niveles más altos de actividad, asimismo los valores más altos de coque se obtienen con el catalizador de equilibrio y la carga Maya, los cuales presentan una menor actividad comparado con los rendimientos de la carga Típica.

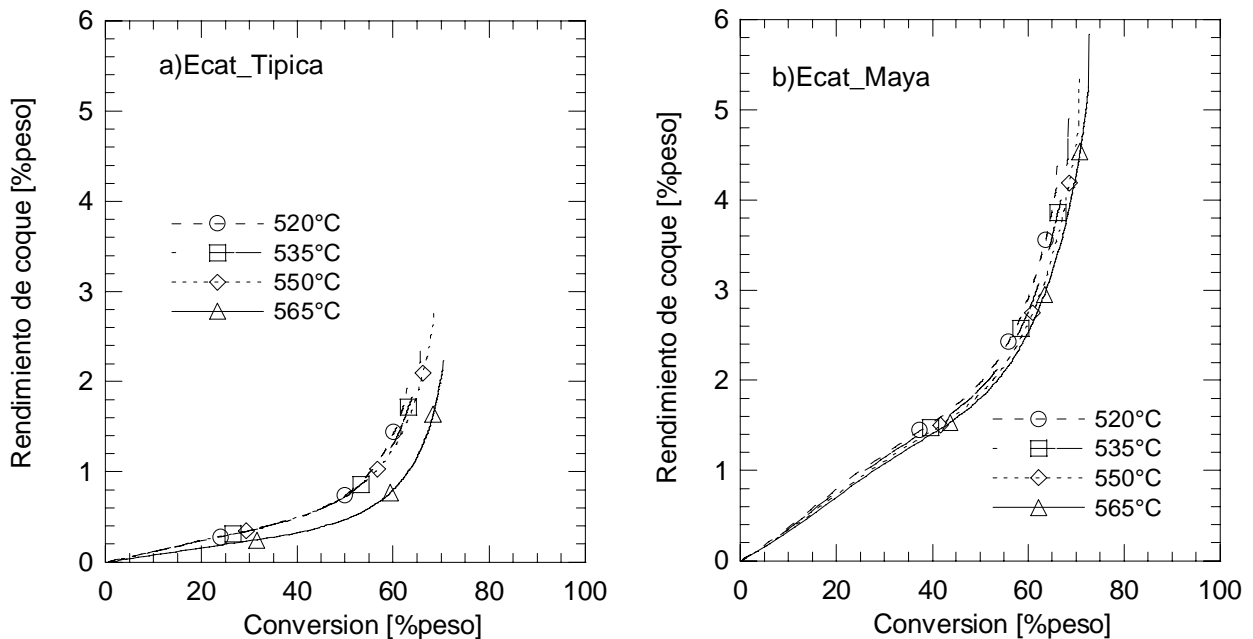


Figura 5.48 Rendimiento de coque, para cada temperatura empleada. a)Catalizador de equilibrio-Carga Típica, b)Catalizador de equilibrio-Carga Maya.

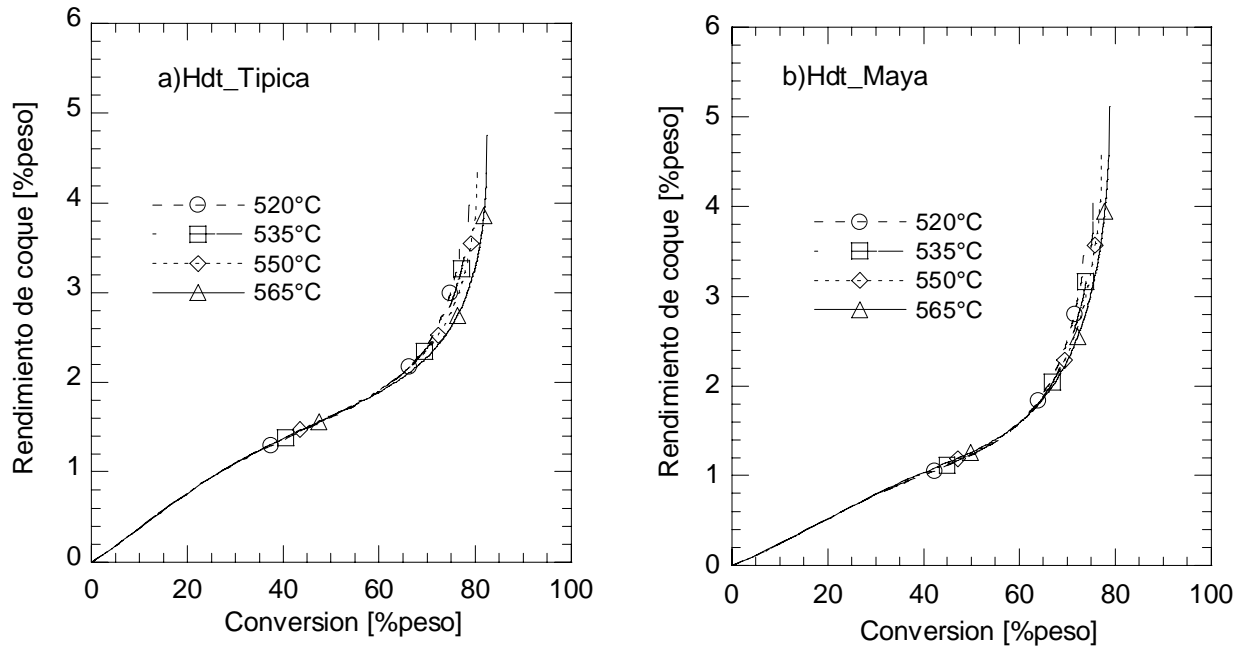


Figura 5.49 Rendimiento de coque, para cada temperatura empleada a)Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Típica, b)Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Maya.

Los resultados obtenidos para la gasolina se muestran en la Figuras, 5.50 y 5.51.

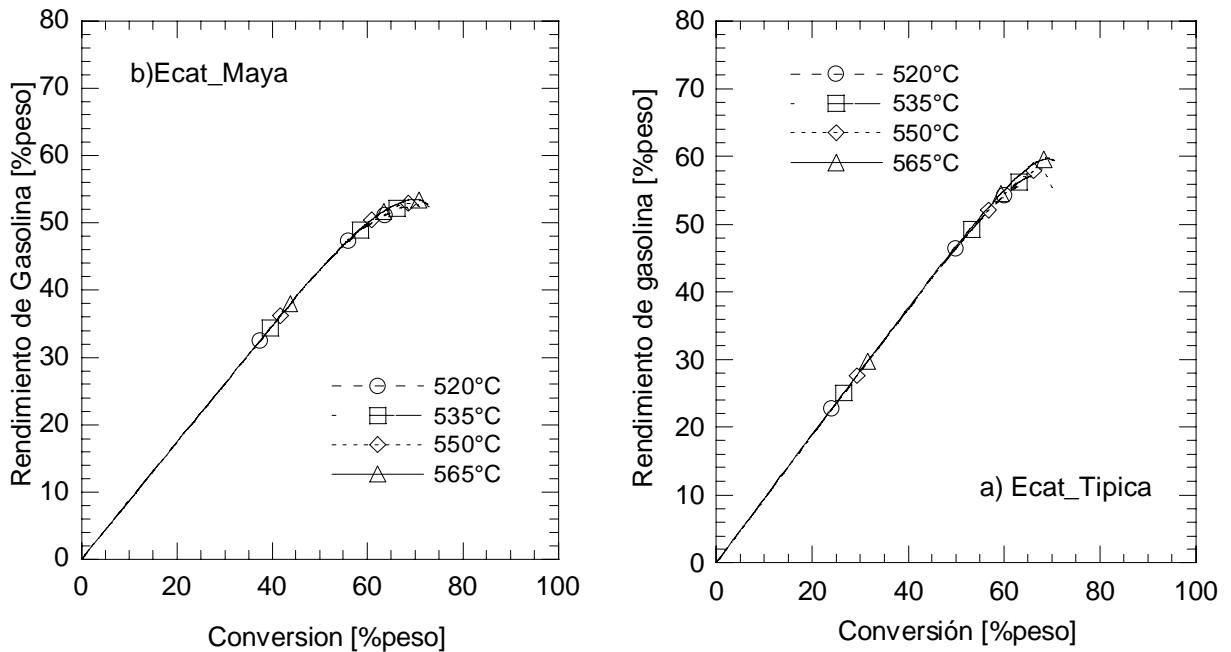


Figura 5.50 Rendimiento de gasolina, para cada temperatura empleada. a)Catalizador de equilibrio-Carga Típica, b)Catalizador de equilibrio-Carga Maya.

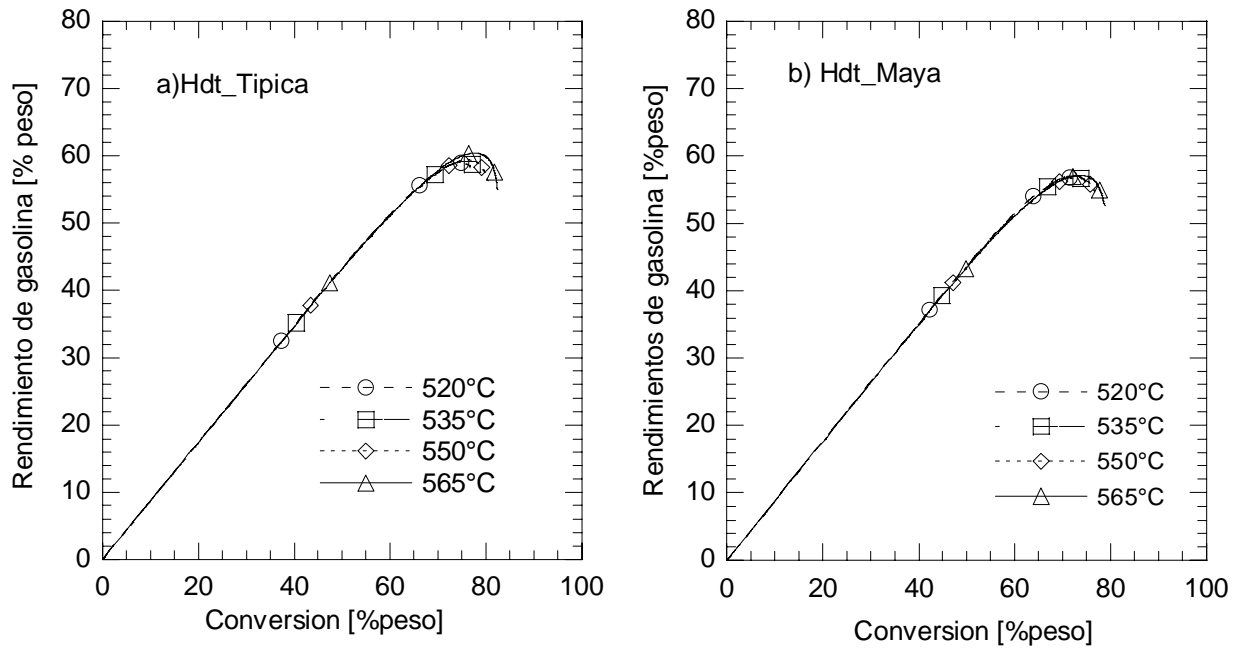


Figura 5.51 Rendimiento de gasolina, para cada temperatura empleada a)Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Típica, b)Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Maya.

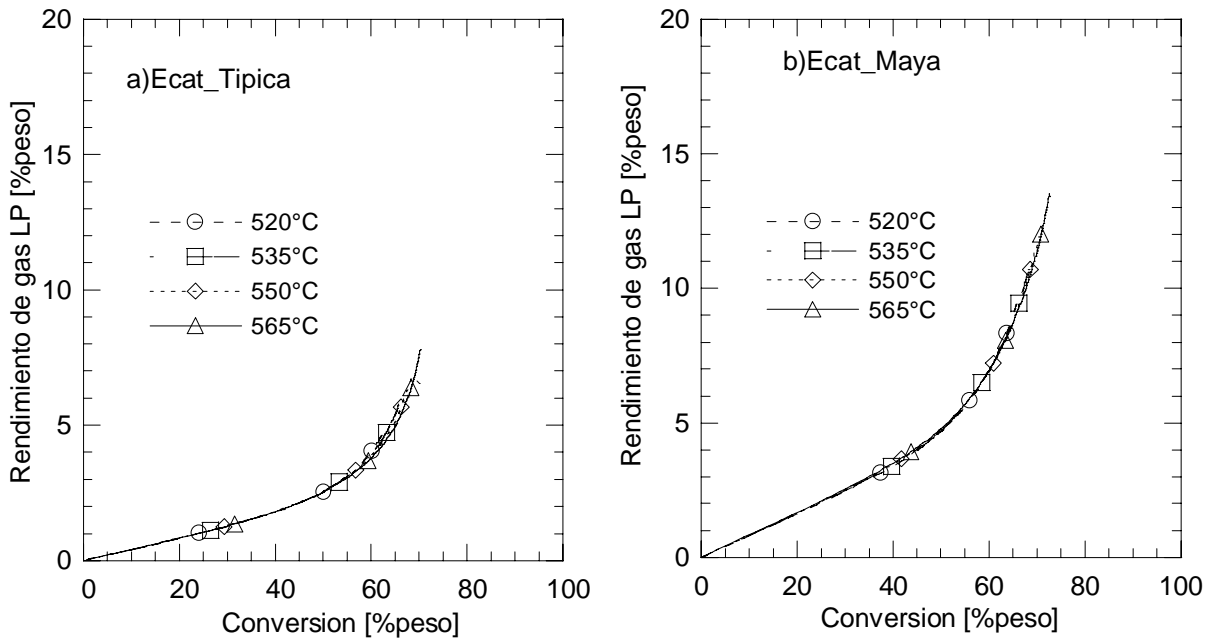


Figura 5.52 Rendimiento de gasolina, para cada temperatura empleada. a)Catalizador de equilibrio-Carga Típica, b)Catalizador de equilibrio-Carga Maya.

Al igual que con el coque, en los rendimientos de gasolina la principal diferencia solo se observa en los niveles de conversión alcanzados, ya que al comparar a un mismo nivel de conversión, el rendimiento entre los sistemas no varía significativamente. Esto comportamiento también se observa en los rendimientos de gas LP (Figuras 5.52 y 5.53).

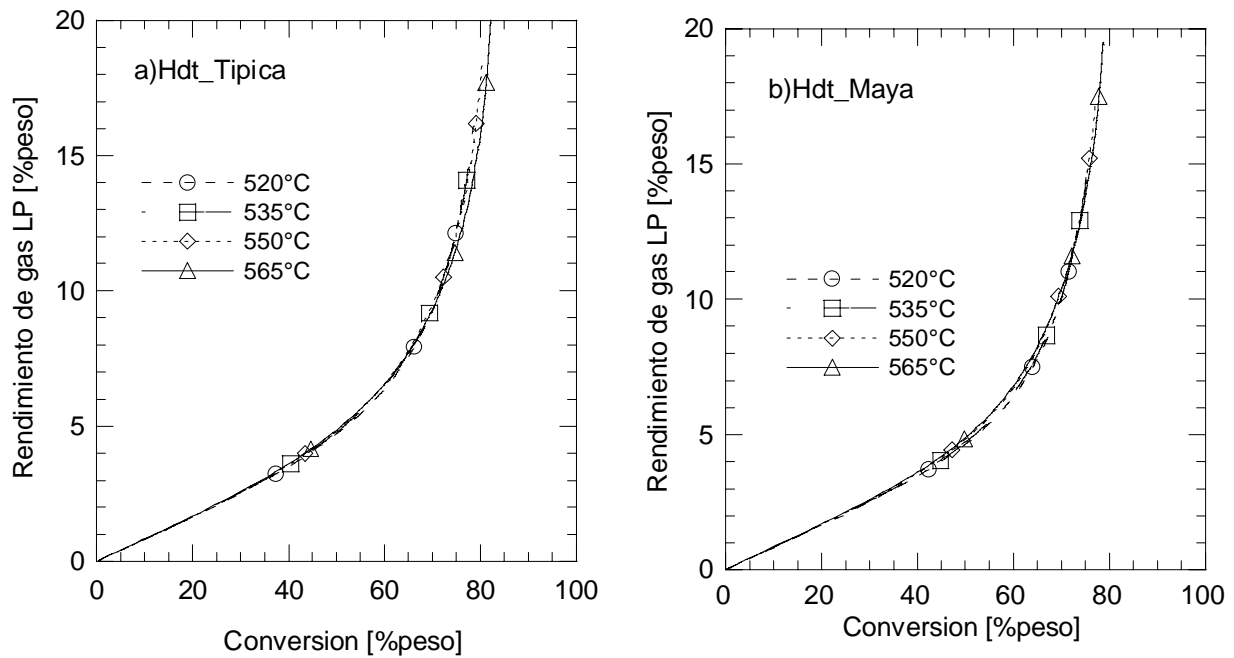


Figura 5.53 Rendimiento de gasolina, para cada temperatura empleada. a)Catalizador de equilibrio-Carga Típica, b)Catalizador de equilibrio-Carga Maya.

5.5.2 Comparación con diversos datos experimentales obtenidos en micro-reactores.

En la sección anterior se analizó la importancia del tipo de carga y del catalizador en el proceso de desintegración a tiempos cortos (TOS=10s) mediante la simulación de la unidad de microreacción ACE-RTM. Sin embargo es importante comparar estos resultados con otros resultados experimentales publicados en la literatura, para evaluar la calidad de la predicción de la simulación con el modelo propuesto a tiempos cortos.

En la Tabla 5.15 se presentan los rendimientos de productos obtenidos en diversos estudios en micro-reactores, donde se han empleado tiempos cortos de reacción entre 1 y 12 segundos. Aunque es importante señalar que tanto las cargas empleadas como el catalizador de estos estudios, no corresponde exactamente con aquellos empleados en este trabajo, los resultados obtenidos en estos estudios no permitirán hacer una comparación cualitativa entre las predicciones del modelo. Para el caso, de los resultados obtenidos en la unidad de microreacción de lecho fijo^[74] (prueba MAT modificada), se llevo a cabo una comparación en cuanto a distribución de carbonos en las dos cargas empleadas, la cual se muestra en la Tabla 5.14. De estos datos podemos observar que la carga que en este trabajo hemos denominado Típica tiene un porcentaje similar de compuestos parafínicos que el que se encuentra en la carga parafínica del estudio en cuestión, mientras que la carga denominada en este trabajo como carga Maya se aproxima más a la carga aromática del estudio realizado por Wallestein y colaboradores.

TABLA 5.14

Comparación de distribución de carbonos entre las cargas empleadas en este trabajo y las reportadas en el estudio de Wallestein^[74] en la unidad de microactividad modificada.

Distribución de carbonos	unidades	Típica	Maya	Parafínica [74]	Aromática [74]
Aromáticos	% peso	22.5	22.2	18.1	21.5
Nafténicos	% peso	17.0	20.9	20.5	21.2
Parafínicos	% peso	60.5	56.9	61.4	57.4

TABLA 5.15
Rendimientos de productos obtenidos en micro-reactores obtenidos en estudios con tiempos de contacto cortos.

	Helmsing [28]	den Hollander [21]	Simulación del modelo	Simulación del modelo	Wallestein [74]	Wallestein [74]	Simulación del modelo	Simulación del modelo
Reactor	Microriser	Microriser	Modelo de la unidad ACE-R™	Modelo de la unidad ACE-R™	MAT modificada	MAT modificada	Modelo de la ACE- R™	Modelo de la ACE- R™
Temperatura °C	520	525	520	525	560	560	560	560
TOS, s	5	4.2	5	4.2	12	12	12	12
Conversión ^f % peso	68.9	76	50.6	47.6	68	68	67.9	65.9
Carga	Típica (Kuwait)	Hydrowax	Típica (Tula)	Típica (Tula)	Aromática	Parafinica	Maya (Aromática)	Típica (Parafinica)
Catalizador	Ecat	Ecat	Ecat	Ecat	Ecat	Ecat	Ecat	Ecat
Distribución de productos, % peso								
GOV	16.3	11.0	12.7	13.9	11.9	11.5	6.0	11.30
ACL	14.8	12.7	36.6	38.4	20.1	20.5	26.0	22.8
GNA	50.2	64.6	45.8	44.3	47.9	47.6	48.3	54.4
GLP	13.3	9.3	2.5	2.4	13.8	13.7	13.0	7.2
GS	2.8	1.0	0.30	0.3	0.87	0.91	1.00	0.83
Coque	2.6	1.5	1.98	0.68	5.4	5.8	5.4	3.4

^f Conversión % peso=100-GOV % peso - ACL % peso

Es evidente que las diferentes distribuciones de productos obtenidas en los estudios presentados en la Tabla anterior, están fuertemente relacionadas con el tipo de carga y de catalizador, así como del tipo de reactor empleado. Sin embargo los resultados obtenidos con la simulación presentan una buena aproximación con los datos experimentales, sobre todo con los estudios realizados por Wallestein en el reactor de lecho fijo (Prueba MAT modificada). Cabe mencionar que este tipo de reactor es el que más se aproxima en cuanto características de diseño, condiciones de operación y tamaño, a la unidad de microreacción empleada en este trabajo (ACE-RTM), como se presento en el capítulo 1 de esta Tesis (sección 1.6.1). Si se comparan los resultados obtenidos con la simulación utilizando la carga Maya y el catalizador de equilibrio y aquellos obtenidos experimentalmente en el reactor de lecho fijo (Prueba MAT) con la carga “Aromática”, podemos observar que se alcanzan los mismos niveles de conversión y rendimiento de coque, mientras que la diferencia en rendimientos de gasolina es menor al 1% y en el caso del gas LP la diferencia es menor al 6%. No obstante también es claro que el modelo sobreestima el rendimiento de aceite cíclico ligero, lo cual a su vez se ve reflejado en el rendimiento de gasóleo de vacío, es decir el modelo predice una mayor desintegración de la carga hacia aceite cíclico ligero, esta diferencia puede asociarse con las diferencias en el tipo de carga y de catalizador, sin embargo el modelo predice resultados lógicos o congruentes con los observado experimentalmente.

Por otro lado, al efectuar la comparación entre los datos obtenidos en la simulación con la carga típica, y aquellos obtenidos nuevamente en el reactor de lecho fijo pero con la carga denominada “Parafínica”, podemos observar que existe una mayor diferencia en los niveles de conversión que la obtenida con la carga anterior, pero la diferencia es menor del 4%, además a diferencia de la comparación anterior, la discrepancia en cuanto al rendimiento de gasóleo de vacío es menor del 2%, lo cual a su vez provoca una menor diferencia en el rendimiento de aceite cíclico ligero (>12%), sin embargo la diferencia en rendimiento de productos más ligeros es mayor, como se observa en la Tabla 5.15.

En el caso de la comparación con los datos experimentales obtenidos en el Microriser, existe una mayor diferencia tanto en niveles de conversión como en distribución de

productos. El modelo predice que el gasóleo de vacío reacciona inicialmente hacia una mayor producción de aceite cíclico ligero, de ahí que el rendimiento de este sea más grande que el obtenido experimentalmente en el Microriser, en este caso se observa que la velocidad de formación de aceite cíclico ligero, es mayor a la velocidad con que se consume, como puede observarse en los resultados presentados en el Apéndice C, la producción de aceite cíclico ligero alcanza un máximo entre los 2 y 3 segundos de reacción, tiempo después del cual empieza a reaccionar para generar productos de menor peso molecular. Este resultado no se observa, en los datos experimentales en el Microriser, ya que al parecer, antes de los 5 segundos de reacción la mayor parte del gasóleo de vacío y del aceite cíclico ligero han reaccionado para formar principalmente gasolina (65%). Esta discrepancia de resultados puede asociarse a la diferencia en cuanto al tipo de carga y de catalizador, sin embargo es importante mencionar que el diseño y las características del Microriser son muy diferentes a las del reactor de lecho fluidizado ACE-RTM, como es presentado en el capítulo 1 (sección 1.6.1) de esta Tesis.

Como ya observamos con la simulación a tiempos cortos (TOS<10s), empleando los parámetros obtenidos para ajustar con datos experimentales a tiempos grandes (TOS>45s), se obtuvieron resultados comparables con los rendimientos experimentales obtenidos a tiempos cortos, sin embargo para una mejor eficacia del modelo en este intervalo de tiempo necesaria una mayor información experimental en la unidad ACE-RTM.

Capítulo 6 **CONCLUSIONES**

De los resultados experimentales, se encontró que los niveles de conversión mas altos, en función del tipo de carga, se obtienen con la carga Típica, lo que se asocio con su mayor carácter parafínico y su menor contenido de coque de carbón Conradson (50% menor que el de la carga Maya). Sin embargo es importante señalar que esta comparación se lleva a cabo a tiempos de reacción largos (>45s), en donde se vuelve mas importante la desactivación del catalizador. En este caso conforme el tiempo de inyección aumenta el gasóleo que esta entrando al reactor se encuentra con un catalizador mayormente desactivado lo cual inhibe la desintegración de éste, lo que conlleva a un menor nivel de conversión. Estos resultados confirman que con el procedimiento empleado experimentalmente, los niveles des conversión están asociados directamente por los niveles de coque producido.

En cuanto al tipo de catalizador empleado, el mayor nivel de conversión se obtuvo con el catalizador desactivado hidrotérmicamente. En este caso, este comportamiento se relacionó con la ausencia de metales en este catalizador y la diferencia en la distribución de poros las cuales hacen de éste, un catalizador mas activo y selectivo debido a la mejor accesibilidad de la moléculas de mayor tamaño, sin embargo esta mayor actividad genera también una mayor producción de coque que aquella generada con el catalizador de equilibrio. Este comportamiento indica que un catalizador desactivado hidrotérmicamente no es adecuado para describir el comportamiento de un catalizador de equilibrio debido a que las reacciones de hidrodeshidrogenación que se llevan a cabo son completamente diferentes.

Con respecto al rendimiento de productos el mayor rendimiento de aceite cíclico ligero se obtiene con la carga Maya, lo cual impacta de manera importante en el rendimiento de productos más ligeros disminuyendo la producción de gasolina, gas LP y gas seco. Utilizando el catalizador desactivado hidrotérmicamente (HDT) se tiene el menor rendimiento de aceite cíclico ligero, ya que éste contribuye en la mayor producción de las gasolinas y gas LP. Por su parte, con el catalizador de equilibrio (ECAT) se produjo un rendimiento más alto de hidrógeno, lo cual se debe a que los metales en este catalizador promueven las reacciones de deshidrogenación y de condensación, las que a su vez generan una mayor cantidad de coque y de gases secos

esencialmente hidrógeno el cual es removido de hidrocarburos estables. No obstante al aumento en el rendimiento de hidrógeno, este comportamiento no se refleja en una mayor producción de gas seco, ya que con el catalizador desactivado hidrotérmicamente (HDT), se obtuvieron los mayores rendimientos de productos.

La simulación permitió conocer el efecto del tipo de carga en la conversión, volviéndose más importante éste cuando se emplea un tiempo de contacto relativamente alto (TOS >45s), tales como los empleados experimentalmente. Mientras que el efecto del tipo de catalizador en la conversión, parece ser más importante en tiempos cortos (TOS <40s). En cuanto a los rendimientos, el modelo predice un máximo en el rendimiento de gasolina, aproximadamente a los 10 segundos de reacción independientemente del sistema catalizador-carga empleado. Por otro lado, el modelo propuesto describe adecuadamente el comportamiento de un microreactor de lecho fluidizado, siendo el error promedio entre los datos experimentales y los datos calculados mediante el modelo del 5.5 %, por lo que puede ser usado para evaluar y comparar distintos tipos de cargas y distintos tipos de catalizadores comerciales.

En el modelo cinético, se empleo una expresión de desactivación del tipo exponencial en función de los sitios ocupados por coque $\varphi = \exp(-\alpha\theta c)$, donde se considero al parámetro α como una constante que depende del tipo de catalizador y de la carga empleada, en este caso los efectos de la temperatura se incorporaron en la cantidad de coque que se deposita sobre el catalizador, por lo que solo fue necesario evaluar un parámetro de desactivación para todas las temperaturas empleadas en cada sistema catalizador-carga.

La función de desactivación del tipo Voorhies $\varphi = \exp(-\beta t_c)$, se comparo con la función de desactivación empleada en el modelo cinético donde se encontró que con esta también se pueden reproducir los datos experimentales con muy buena aproximación, sin embargo en este caso fue necesario determinar para cada sistema catalizador-carga cuatro parámetros de desactivación, es decir uno para cada temperatura empleada. El calculo de la resistencia a la transferencia de masa utilizando los coeficientes de difusión efectiva propuestos en el modelo muestra que el efecto de este gradiente sobre las velocidades de reacción es insignificante, es decir con los parámetros de difusión efectiva empleados no existen limitaciones difusionales.

La predicción de rendimientos de productos en la etapa de agotamiento se logro al considerar en el modelo cinético la adsorción y desorción de pseudoespecies tanto en la superficie externa de la partícula catalíticas como en su interior, con lo cual es posible la predicción de la etapa de agotamiento, posterior a la etapa de reacción. Durante esta etapa, de acuerdo a los resultados obtenidos mediante simulación, se observo un mayor recuperación de productos ligeros como gasolina (12% de recuperación promedio) y gas LP (10% de recuperación promedio), mientras que la recuperación de productos más pesados como los son el gasóleo de vacío y el aceite cíclico fue mínima; en este caso no hubo una recuperación de gas seco, ya que en el modelo no se incluye la adsorción de este, ni tampoco considera las reacciones tanto catalíticas como térmicas que pueden ocurrir durante la etapa de agotamiento, ya que la temperatura a la cual se lleva a cabo es la misma que durante las etapa de reacción.

Por otro lado ya que el modelo predice la fracción de especies adsorbidas sobre los sitios activos, se pudo observar que los productos más pesados tienden a ser adsorbidos con mayor facilidad, sin embargo permanecen adsorbidos en menor cantidad, ya que se desintegran más rápidamente que las fracciones más ligeras, debido a que tienen una mayor reactividad. De acuerdo a estos resultados también fue evidente que las especies de mayor tamaño como el gasóleo y el aceite cíclico ligero tienden a ser adsorbidas preferentemente en la entrada de los poros, mientras que compuestos como la gasolina y el gas LP son adsorbidos de manera uniforme en toda la superficie interna del catalizador. Un comportamiento similar se observo para las especies en la fase gas dentro de los poros catalíticos.

Finalmente se llevo a cabo la simulación de la operación del microreactor a un tiempo corto de reacción, semejante al empleado industrialmente, donde se encontró que a 10 segundos de reacción se alcanza una conversión casi del 80%, mientras que el rendimiento de gasolina alcanza un máximo entre los 6 y 8 segundos de reacción. Este comportamiento simula cualitativamente bien el comportamiento industrial, donde se alcanzan niveles de conversión entre 60-80% durante los primeros segundos de reacción. Además se llevo a cabo la comparación de rendimientos y niveles de conversión alcanzados con la simulación a estos tiempos de reacción, con datos experimentales obtenidos en dos tipos de microreactores, observándose una buena aproximación con la prueba MAT modificada la cual en características de diseño y operación es la más cercana al reactor ACE-RTM.

REFERENCIAS

1. Al-Khattaf S., de Lasa H. I., **“Diffusion and Reactivity of Gas Oil in FCC Catalysts”**, The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 79, no. 3, 2001, 341-348.
2. Ancheyta, J.J., **“Estudio Cinético de las Reacciones de Desintegración Catalítica de Gasóleos”**. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana, 1998.
3. Arandes, J. M., Abajo, I., Fernández, I., Azkoiti, M.J. y Bilbao, J., **“Efect Of HZSM-5 Zeolite Addition To A Fluid Catalytic Cracking Catalyst. Study In A Laboratory Reactor Operating Under Industrial Conditions”**, Industrial Engineering Chemistry Research, vol, 39, no. 6, 2000, 1917-1924.
4. Avidan, A.A., Edwards, M. y Owen, H., **“Fluid Catalytic Cracking- Past and Future Challenges”**, Reviews in Chemical Engineering, Mobil Research and Development Corporation, vol. 6, no. 1, 1990, 1-71.
5. Baltanas, M.A., Van Raemdonck, K.K., y Froment G.F., **“Fundamental Kinetic Modeling of Hydroisomerization an Hydrocracking on Noble-Metal-Loaded Faujasites. 1. Rate Parameters for Hydroisomerization”**, Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 28, no. 7, 1989, 899-910.
6. Berty, J.M, **“Reactor for Vapour-Phase Catalytic Studies”**, Chemical Engineering Progress, vol. 70, no. 2, 1974, 78-84.
7. Bidabehere, C. M., Sedran, U., **“Simultaneous Diffusion, Adsorption, and Reaction in Fluid Catalytic Cracking Catalysts”**, Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 40, no. 2, 2001, 530-535.
8. Biswas, J. y Maxwell, E., **“Recent Process and Catalyst-Related Developments in Fluid Catalytic Cracking”**, Applied Catalysis vol. 63, 1990, 197-258.

9. Blanding, F.H., **“Reaction Rates in Catalytic Cracking of Petroleum”**, Industrial and Engineering Chemistry, vol 45, no. 6, 1953, 1186-1197.
10. Brevoord, E., Pouwels A. C., Olthof F. P. P., Wijngaards, H. N. y O’Connor, P., **“Evaluation of Coke Selectivity of Fluid Catalytic Cracking Catalysts”**, ACS Symposium, serie 534, cap. 25, 1996, 340-353.
11. Carey, G.F. y Finlayson, B.A., **“Orthogonal Collocation on Finite Elements”**, Chemical Engineering Science, vol. 30, 1975, 587-596.
12. Cheng, W.C., Kim, G., Peters, A.W., Zhao X. y Rajagopalan K., **“Environmental Fluid Catalytic Cracking Technology”**, Catalysis Review Science Engineering, vol. 40, no. 1y 2 1998, 39-79.
13. Christensen, G., Apelian, M.R., Hickey, K.J. y Jaffe, S. B.; **“Future Directions In Modeling The FCC Process: An Emphasis on Product Quality”** Chemical Engineering Science, vol 54, no. 13 y 14, 1999, 2753-2764.
14. Corella, J., Frances, E., **“Analysis of The Riser Reactor Of A Fluid Cracking Unit, Fluid Catalytic Cracking II”**, Proc. ACS Symposium Series, 1991, 165-182.
15. Corma, A. y Wojciechowski, B.W., **“The chemistry of Catalytic Cracking”**, Catalysis Review Science Engineering, vol. 27, no. 1, 1985, 29-149.
16. Cumming, K.A. y Wojciechowski, B.W., **“Hydrogen Transfer, Coke Formation, And Catalyst Decay And Their Role In The Chain Mechanism Of Catalytic Cracking”**, Catalysis Review Science Engineering, vol. 38, no. 1, 1996, 101-157.
17. Dadyburjor, D. B. y Liu, Z., **“Coking In Pulse And Flow Microreactors”**, Chemical Engineering Science , vol. 47, no. 3, 1992, 645-651.

-
18. de Lasa, H., **“Fluidized Bed Catalytic Cracking Technology”**, Rev. lat., Ing. Quim, quím. Api. Vol. 12 , 1982, 171-184.
 19. de Lasa, H. y Kraemer, D., **“Novel Techniques for FCC Catalyst Selection and Kinetic Modelling”**, Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products, 1993, 71-131.
 20. Delattre, C., Forissier, M., Pitault I., Schweich, D. y Bernard, J.R., **“Improvement of the Microactivity Test for Kinetic and Deactivation Studies Involved in Catalytic Cracking”**, Chemical Engineering Science, vol. 56, no. 4, 2001, 1337-1345.
 21. den Hollander, M.A., Makkee, M. y Moulijn, J.A.; **“Fluid Catalytic Cracking (FCC): Activity In The (Milli) Seconds Range In An Entrained Flow Reactor”**. Applied Catalysis, vol. 187, no. 1, 1999, 3-12.
 22. Draper, N.R., Smith, H., Applied Regression Analysis, Second Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981.
 23. Finlayson, B.A., Nonlinear Analysis in Chemical Engineering, McGraw Hill, 1980.
 24. Forissier, M., Bernard, J.R., **“Modeling the Micro-activity Test of FCC Catalysts to Compute Kinetic Parameters”**, Proc. AIChE Meeting , Abril 1989. Houston.
 25. Froment, G.F., Bischoff, K.B., Chemical Reactor Analysis And Design. Ed. John Wiley, 1990.
 26. Hagelberg, P., Eilos, I., Hiltunen. J., Lipiäinen, K., Niemi, V. M., Aittamaa, J. y Krause, A.O., **“Kinetics of Catalytic Cracking with Short Contact Times”**, Applied Catalysis A: General, vol. 223, no. 1-2, 2002, 73-84.

-
27. Helmsing, M.P., Cybulski, A., Makkee, M. y Moulijn, J.A.; **“A Novel Laboratory Scale Micro Riser Reactor Applied To Fluid Catalytic Cracking”**, Proc. AIChE SPRING Meeting, April, 1994, Atlanta.
 28. Helmsing, M.P., Makkee, M. y Moulijn, J.A., **“Short Contact Time Experiments In A Novel Benchscale FCC Riser Reactor”**, Chemical Engineering Science, vol. 51, no. 11, 1996, 3039-3044.
 29. Ikeda, S. y Ino, T., **“Down-Flow FCC Plant for Light Olefin Production”**, Proc. Symposium on Advances in Fluid Catalytic Cracking, ACS, August 1999. New Orleans.
 30. Jacob, S.M., Gross, B., Voltz, S.E. y Weekman, V.W., **“A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking”**, AIChE Journal, vol. 22, no. 4, 1976, 701-713.
 31. Kayser, J., **“Versatile Fluidized Bed Reactor”**, World Intellectual Property Organization (Int. Bureau), International Publication Number: WO 98/52685, International Publication Date: 26 November 1998.
 32. Kayser, J., **“Versatile Fluidized Bed Reactor”**, United States Patent Number: US 6,069,012; United States Patent Date: May 30, 2000
 33. Kelkar, C.P., Mingting, X. y Madon, R.J., **“Laboratory Evaluation of Cracking Catalysts in a Fluid Bed: Effects of Bed Dynamics and Catalyst Deactivation”**, Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 42, no. 3, 2003, 426-433.
 34. Kraemer, W. D. y de Lasa, H., **“Catalytic Cracking Of Hydrocarbons In A Riser Simulator”**. Industrial Engineering Chemistry Research, vol. 27, no. 11, 1988, 2002-2008.
 35. Kissin, Y.V., **“Chemical Mechanism of Hydrocarbon Cracking over Solid Acidic Catalysts”**, Journal of Catalysis, vol. 163, 1996, 50-62.

-
36. Kissin, Y. V., "Primary Products in Hydrocarbon Cracking over Solid Acidic Catalysts under Very Mild Conditions: Relation to Cracking Mechanism", *Journal of Catalysis*, vol. 180, 1998, 101-105.
37. Landeghem, F. V., Nevicato, D., Pitault, I., Forissier, M., Turlier, P., Derouin, C., y Bernard, J. R., "**Fluid catalytic cracking: modelling of an industrial riser**", *Applied Catalysis A: General*, vol. 138, no. 2, 1996, 381-405.
38. Lee, L.S., Chen, W., Huang, T.N. y Pan, W.Y., "**Four Lump Kinetic Model For FCC Process**", *Canadian Journal Chemical Engineering*, vol. 67, 1989, 615-619.
39. Lipiäinen, K., Hagelberg, P., Aittamaa, J., Eilos, I., Hiltunen, J., Niemi, V.M. y Krause, A.O.I., "**Novel Equipment For Testing Catalytic Cracking And Catalyst Regeneration With Short Contact Times**", *Applied Catalysis A: General*, vol. 183, no. 2, 1999, 411-42.
40. López-Isunza, H.F., "**Deactivation Of FCC Catalysts - A Modelling Approach**", *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 134, 2001a, 187-199.
41. López-Isunza, H. .F., Moreno, M.M., Quintana, S. R. y Hernández, B. F., "**Modelling Diffusion, Cracking Reactions and Deactivation in FCC Catalysts**", *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 133, 2001b, 509-513.
42. Malcus, S. y Pugsley, T., "**Lateral Flux and Velocity of FCC Particles in a CFB Riser**", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 79, no. 4, 2001, 548-556.
43. Martin, M. P., Derouin, C., Turlier, P., Forissier, M., Wild, G. y Bernard, J. R. "**Catalytic Cracking in Riser Reactors: Core-Annulus and Elbow Effects**", *Chemical Engineering Science*, vol. 47, no. 9, 1992.
-

44. Maselli, J., Peters, A., **“Preparation and Properties of Fluid Cracking Catalysts for Residual Oil Conversion”**, Catalysts Review Science Engineering, vol 26, no. 3 y 4, 1984, 525-554.
45. Maya, Y.R., López_Isunza, H. F., **“Un Esquema Cinético para el Craqueo Catalítico de Gasóleos en un Reactor de Lecho Transportado”**, Avances en Ingeniería Química, no. 14, 1993, 39-43.
46. Meeter, D. A. y Wolfe, J.P., Manual for Non-linear Least Squares Estimation (GAUSHAUS), University of Wisconsin Computing Center, 1965.
47. **“Methodology for FCC Catalysts Evaluation”**, www.cperi.forth.gr Chemical Process Engineering Research Institute, 1998.
48. Michalakos, P.M., Robinson, R.C. y Tang, Y., **“Catalyst Deactivation in the Cracking of Hexadecane and Commercial FCC Fed as Studied by Microactivity Test-Multiple Cold Trap (MAT-MCT) Technique”**, Catalysis Today, vol. 46, no. 1, 1998, 13-26.
49. **“Microactivity Testing of FCC Catalysts”**, The Catalyst Report, Engelhard Corporation, 1988.
50. Mihalcea, E. y Pop, G, Bozga, G., y Ovidiu, M., **“Mathematical Models Of Fluid Catalytic Cracking”**, 1994, 33-46
51. Mitchell, B. R., **“Metal Contamination of Cracking Catalysts. 1. Synthetic Metals Deposition on Fresh Catalysts”**, Industrial Engineering Chemical Products Research Development, vol. 19, no. 2, 1980, 209-213.
52. Moorehead, E.L., McLean, J.B. y Cronkringht., W.A., **“Microactivity Evaluation of FCC Catalysts in the Laboratory: Principles, Approaches and Applications”**, Cap. 7.

53. Moreno, M. N., **“Comportamiento de Catalizadores de FCC en un Reactor de Microactividad”**, Tesis de Maestria, Universidad Autónoma Metropolitana, 2000.
54. Nace, M.D., Voltz S. E., y Weekman, V.W., **“Application of a Kinetic Model for Catalytic Cracking. Effects of Charge Stocks”**, Industrial Engineering Chemistry Progress Des. Development., vol. 10, no. 4, 1971, 530-538.
55. O’Connor, P. y Hartkamp, M.B.; **“A Microscale Simulation Test For Fluid Catalytic Cracking”**, American Chemical Society. Characterization and Catalyst development, cap. 13, 1989.
56. Prusky, J., Pekediz, A. y de Lasa, H., **“Catalytic Cracking Of Hydrocarbons In A Novel Riser Simulator: Lump Adsorption Parameters Under Reaction Condition”**, Chemical Engineering Science, vol. 50, no. 10, 1996, 1799-1806.
57. Pimenta, R. y Quiñones, A.R., **“FCC Testing Philosophy”**, Report Akzo Nobel Catalysts, 1998.
58. Quann, J. R. y Jaffe S. B., **“Structure-oriented Lumping: Describing the Chemistry Of Complex Hydrocarbon Mixtures”**, Industrial Engineering Chemistry Research, vol. 31, no. 11, 1992.
59. Quintana, S. R., González, S. R. Y Loaiza C. V., **“Aplicación del Protocolo de Variación Puntual de Masa de Catalizador para el Ajuste de la Relación Catalizador-Aceite en la Unidad ACE-R”**, Informe TCM-5-I-01, Programa de Investigación en Tratamiento de Crudo Maya; Proyecto TCM-5, **“Sistemas Catalíticos FCC”**; IMP, 2000.
60. Rawlence, D.J. y Gosling, K.; **“FCC Catalyst Performance Evaluation”**. Applied Catalysis, vol. 43, 1988, 213-237.
61. Sadeghbeigi, R., Fluid Catalytic Cracking Handbook, Gulf Publishing Company, 1995.

-
62. Sapre, A.V. y Leib, T.M., **“Translation of Laboratory Fluid Cracking Catalyst Characterization Test To Riser Reactors”**, American Chemical Society. Fluid Catalytic Cracking II: Concepts in catalyst design, 1991.
63. Sedran, U.A.; **“Laboratory Testing Of FCC Catalysts And Hydrogen Transfer Properties Evaluation”**, Catalysis Review Science Engineering. vol. 36, no. 3, 1994, 405-443.
64. Siau, N., Hong Y., Jinsheng, W., Yuxia, Z., Craig, F. y Sok, Y., **“ Comparison of Catalytic Cracking Performance Between Riser Reactor and Microactivity Test (MAT) Unit”**, Energy & Fuels, vol.15, no. 4, 2001, 783-785.
65. Smith J.M.; Ingenieria De La Cinética Química, Ed. Continental. México **1995**.
66. Soares, C. H., Chalbaud, B. E. y Falabella, S. A., **“Mathematical modeling and simulation of catalytic cracking of gasoil in a fixed bed: Coke formation”**, Applied Catalysis A: General, vol. 164, 1-2, 1997, 35-45.
67. Svoboda, G. D., Vynckier, E., Debrabandere, B., Froment G. F., **“Single-Event Rate Parameters for Paraffin Hydrocracking on a Pt/US-Y Zeolite “**, Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 34, no. 11, 1995, 3793-3800.
68. Stockwell, D.M., Wieland, W.S. y Himpsl, F.L., **“Catalyst Evaluation Using Fixed Fluid Bed Reactors”**. 1998.
69. Talman, J.A., Geier, R. y Reh, L., **“Development Of A Downer Reactor For Fluid Catalytic Cracking”**, Chemical Engineering Science, vol. 54, no. 13 –14, 1999, 2123-2130.
70. Villadsen J.V. y Stewart E., **“Solution Of Boundary-Value Problems By Orthogonal Collocation”**, Chemical Engineering Science, vol. 22, no. 11, 1967, 1483-1501.

71. Venuto, P. B. y Habib, E.T., *Catalysis Review Science Engineering*, vol. 18, no.1, 1978, 1-150.
72. Voorhies, A., **“Carbon Formation In Catalytic Cracking”**, *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 37, no. 4, 1947, 318-322.
73. Wallenstein, D., Haas, A. y Harding, R.H., **“Latest Developments in Microactivity Testing: Influence of Operational Parameters on the Performance of FCC Catalysts”**, *Applied Catalysis A: General*, vol. 203, no. 1, 2000, 23-36.
74. Wallenstein, D., Harding, R.H., Witzler, J. y Zhao X., **“ Rational Assessment of FCC Catalyst Performance by Utilization of Micro-Activity Testing”**, *Applied Catalysis A: General*, vol. 167, no. 1, 1998, 141-155.
75. Wallenstein, D., Kanz, B. y Harding, R.H., **“Evaluation of Sparse Data Sets Obtained from Microactivity Testing of FCC Catalysts”**, *Applied Catalysis A: General*, vol. 178, no. 1, 1999, pp. 117-131.
76. Weekman, V.M., **“A Model of Catalytic Cracking Conversion in Fixed, Moving and Fluid-Bed Reactors”**, *Industrial Engineering Chemistry Progress Des. Development.*, vol. 7, no. 1, 1968, 90-95.
77. Weekman, V.M., **“Lumps, Models, And Kinetics In Practice”**. *AICHE Monograph Series*, vol. 75, no. 11, 1979, 4-36.
78. Wojciechowsky, B. W., **“Identifying the Primary and Secondary Products of the Catalytic Cracking of Neutral Distillates”**, *Journal of Catalysis*, vol. 37, 1975, 240.250.
79. Vynckier W. F., Froment G. F., **“Single event kinetics of catalytic cracking”** *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 32, no. 12, 1993, 2997-3005.

80. Yen, L.C., Wrench, R.E. y Ong, A.S., **“Reaction Kinetic Correlatios For Prediction Coke Yield In Fluid Catalytic Cracking”**, Proc. Catalytic '8th Annual fluid Cat Cracking Symposium, vol. 7, 1988.
81. Anuario Estadístico PEMEX 2002, <http://www.pemex.com>

APÉNDICES

- APÉNDICE A:** En este apéndice se muestran, las hojas de resultados obtenidos en la unidad de microreacción ACE-RTM, en ellas se incluyen los rendimientos de productos de los cortes empleados en el modelo, así como algunos de los principales compuestos presentes en el gas seco y en el gas LP. También se muestran las condiciones de operación a las cuales se llevaron a cabo las pruebas, así como los niveles de conversión alcanzados.
- APÉNDICE B:** En este apéndice se presenta el desarrollo matemático empleado para discretizar las ecuaciones gobernantes del sistema mediante colocación ortogonal.
- APÉNDICE C:** Finalmente en este apéndice se presentan la conversión y los rendimientos de productos, obtenidos con la simulación del modelo propuesto, a tiempos cortos de reacción, a los cuales en esta investigación no se trabajó experimentalmente. En cada una de las corridas de simulación, se incluyen las condiciones de operación supuestas en el modelo.

APÉNDICE A

RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LA UNIDAD ACE-R

TABLA A.1 CATALIZADOR DE EQUILIBRIO-AMBAS CARGAS, 793°K

Corrida No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Identificador del catalizador	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA
Nombre del catalizador	IMP FCC-51	IMP-FCC-51	IMP-FCC-51	IMP-FCC-51	IMP-FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51
Identificación de la carga	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA
Nombre de la carga	TULA-1	TULA-1	TULA-1	TULA-1	TULA-1	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100
Temperatura reaccion, °K	793	793	793	793	793	793.0	793.0	793.0	793.0	793.0
Tiempo inyeccion, s	120	90	75	60	45	120	90	75	60	45
Tiempo agot. catalizador, s	350	350	350	350	305	350	350	350	350	305
tiempo agot. liquido, s	840	630	525	420	315	840	630	525	420	315
Posicion inyector, pulg	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125
Recuperacion, % peso	98.08	95.78	96.33	95.48	98.27	99.7	98.3	98.8	95.7	98.9
Relacion C/O, g/g	3.75	5	6	7.5	10	3.8	5.0	6.0	7.5	10.0
Conversion, %peso	65.24	69.21	70.28	72.08	72.84	62.96	65.03	67.00	68.77	70.70
Peso de catalizador , g	9	9	9	9	9	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
Flujo de carga, g/min	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Peso de producto liquido, g	1.5904	1.1172	0.9188	0.6921	0.5318	1.6801	1.2115	0.9872	0.7509	0.5517
Peso total de gas (con N2)	2.8172	2.1839	1.8569	1.5244	1.1952	2.7000	2.0440	1.7621	1.4166	1.1113
RENDIMIENTOS, %PESO:										
Coque	3.3365	4.2687	4.7591	5.5711	6.5070	3.633	4.440	5.007	5.848	6.847
Gas seco	1.7696	2.0183	2.0269	2.1478	2.2303	1.723	1.822	1.911	2.020	2.140
Hidrogeno	0.1544	0.2246	0.2235	0.2314	0.2268	0.153	0.214	0.223	0.219	0.216
H2S	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
Metano	0.5604	0.6540	0.6583	0.7072	0.7469	0.550	0.577	0.616	0.663	0.711
Etano	0.4485	0.4911	0.4858	0.4946	0.5002	0.447	0.451	0.460	0.467	0.483
Etileno	0.6062	0.6485	0.6592	0.7146	0.7565	0.573	0.580	0.612	0.671	0.728
Propano	0.9851	1.0089	1.0471	1.1183	1.1709	0.952	0.917	0.977	1.059	1.152
Propileno	4.2668	4.5331	4.6128	4.7834	4.8810	3.948	4.052	4.247	4.462	4.707
n-Butano	0.9602	0.9899	1.0334	1.0900	1.1313	0.899	0.888	0.944	0.984	1.090
Isobutano	3.6480	3.7445	3.9753	4.2353	4.4513	3.330	3.325	3.569	3.836	4.240
C4 Olefinas	5.2799	5.5348	5.5304	5.5248	5.5214	4.819	4.917	5.043	4.923	5.273
1-Buteno	1.1791	1.2436	1.2452	1.2465	1.2350	1.075	1.100	1.128	1.119	1.182
Isobutileno	1.3101	1.3536	1.3201	1.3110	1.2993	1.230	1.224	1.235	1.207	1.271
c-2-Buteno	1.1975	1.2580	1.2688	1.2668	1.2729	1.075	1.109	1.144	1.102	1.199
t-2-Buteno	1.5824	1.6659	1.6809	1.6820	1.6910	1.427	1.471	1.519	1.476	1.595
Butadieno	0.0109	0.0136	0.0155	0.0184	0.0233	0.012	0.013	0.016	0.019	0.026
Gasolina	44.7414	46.8514	47.0357	47.2426	46.7014	43.318	44.365	44.979	44.743	44.984
LCO	20.5748	18.6603	18.0973	17.4116	17.2274	27.669	26.696	25.480	23.961	22.736
bottoms	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
HCO	14.1870	12.1329	11.6193	10.5124	9.9350	9.368	8.276	7.520	7.268	6.567
Ligeros en gasolina	0.2507	0.2573	0.2626	0.3628	0.2429	0.342	0.301	0.322	0.896	0.264
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
GLP	15.3907	16.0684	16.4616	17.1146	17.3988	14.290	14.400	15.103	16.160	16.726
C3s	5.2518	5.5420	5.6599	5.9017	6.0519	4.900	4.969	5.224	5.521	5.859
C3=/C3s	0.8124	0.8180	0.8150	0.8105	0.8065	0.806	0.815	0.813	0.808	0.803
C4s	9.8882	10.2691	10.5392	10.8501	11.1040	9.048	9.130	9.556	9.743	10.603
C4=/C4s	0.5340	0.5390	0.5247	0.5092	0.4972	0.533	0.539	0.528	0.505	0.497
C5+ en Gas	12.1870	13.1000	13.4310	13.8298	13.9783	10.480	11.175	11.675	11.509	12.555
RON-GC	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MON-GC	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(R+M)/2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
LCO/HCO	1.4503	1.5380	1.5575	1.6563	1.7340	2.954	3.226	3.388	3.297	3.462
Selectiv. Fondos	0.5919	0.6060	0.6090	0.6235	0.6342	0.747	0.763	0.772	0.767	0.776
Rel. iC4=/iC4	0.3591	0.3615	0.3321	0.3095	0.2919	0.3692	0.3681	0.3460	0.3146	0.2997
Olef GLP	0.6203	0.6266	0.6162	0.6023	0.5979	0.6135	0.6228	0.6151	0.5808	0.5967
Rel. C3=/C4=	0.8081	0.8190	0.8341	0.8658	0.8840	0.8194	0.8239	0.8422	0.9064	0.8926
Rel. H2/CH4	0.2756	0.3435	0.3395	0.3272	0.3036	0.278	0.371	0.362	0.330	0.304

APÉNDICE A

RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LA UNIDAD ACE-R

TABLA A.2 CATALIZADOR DESACTIVADO HIDROTÉRMICAMENTE-AMBAS CARGAS, 520°C

Corrida No.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Identificador del catalizador	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS
Nombre del catalizador	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51
Identificación de la carga	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA
Nombre de la carga	TULA-1	TULA-1	TULA-1	TULA-1	TULA-1	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100
Temperatura reaccion, °K	793.0	793.0	793.0	793.0	793.0	793.0	793.0	793.0	793.0	793.0
Tiempo inyeccion, s	120	90	75	60	45	120	90	75	60	45
Tiempo agot. catalizador, s	350	350	350	350	350	350	350	350	350	305
tiempo agot. liquido, s	840	630	525	420	315	840	630	525	420	315
Posicion inyector, pulg	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125
Recuperacion, % peso	98.4	98.5	97.8	97.5	97.3	98.3	96.2	98.4	98.4	100.4
Relacion C/O, g/g	3.8	5.0	6.0	7.5	10.0	3.8	5.0	6.0	7.5	10.0
Conversion, %peso	70.96	72.68	74.31	76.27	77.49	67.57	70.13	71.87	73.19	74.08
Peso de catalizador , g	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
Flujo de carga, g/min	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Peso de producto liquido, g	1.4925	1.0772	0.8710	0.6909	0.4736	1.5527	1.0851	0.9090	0.7305	0.5378
Peso total de gas (con N2)	2.8967	2.2304	1.8934	1.5345	1.3160	2.8135	2.1581	1.8557	1.5012	1.1639
RENDIMIENTOS, %PESO:										
Coque	4.554	5.362	6.025	6.859	8.006	4.650	5.518	6.046	6.886	7.842
Gas seco	2.075	2.194	2.345	2.441	2.568	2.088	2.188	2.274	2.377	2.356
Hidrogeno	0.066	0.080	0.076	0.075	0.071	0.060	0.069	0.065	0.062	0.053
H2S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Metano	0.692	0.749	0.799	0.839	0.889	0.675	0.716	0.751	0.789	0.781
Etano	0.504	0.517	0.553	0.555	0.565	0.535	0.550	0.563	0.568	0.546
Etileno	0.813	0.847	0.917	0.972	1.043	0.817	0.853	0.895	0.958	0.976
Propano	1.582	1.566	1.672	1.750	1.871	1.507	1.527	1.602	1.684	1.723
Propileno	4.487	4.689	4.918	5.003	5.252	4.222	4.510	4.636	4.729	4.647
n-Butano	1.373	1.402	1.476	1.494	1.624	1.274	1.344	1.396	1.375	1.453
Isobutano	5.041	5.199	5.568	5.783	6.263	4.606	4.925	5.177	5.310	5.555
C4 Olefinas	4.891	5.019	5.144	4.946	5.250	4.488	4.716	4.752	4.434	4.500
1-Buteno	1.129	1.155	1.182	1.147	1.191	1.033	1.083	1.091	1.031	1.019
Isobutileno	1.114	1.134	1.170	1.147	1.225	1.049	1.082	1.096	1.054	1.068
c-2-Buteno	1.134	1.168	1.193	1.125	1.208	1.030	1.091	1.095	0.994	1.026
t-2-Buteno	1.504	1.549	1.584	1.509	1.602	1.366	1.446	1.454	1.335	1.361
Butadieno	0.009	0.013	0.015	0.018	0.024	0.010	0.014	0.016	0.020	0.026
Gasolina	46.642	46.953	46.765	46.649	46.427	44.409	45.120	45.666	45.577	45.759
LCO	16.927	16.267	15.790	14.979	14.311	23.144	21.811	21.194	19.991	19.606
bottoms	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
HCO	12.115	11.057	9.903	8.751	8.202	9.285	8.062	6.934	6.822	6.310
Ligeros en gasolina	0.312	0.292	0.395	1.345	0.224	0.326	0.280	0.323	0.816	0.249
TOTAL	100	100	100	100	100	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
GLP	17.686	18.168	19.173	20.321	20.485	16.424	17.303	17.887	18.348	18.128
C3s	6.070	6.256	6.590	6.753	7.123	5.729	6.038	6.238	6.413	6.370
C3=/C3s	0.739	0.750	0.746	0.741	0.737	0.737	0.747	0.743	0.737	0.729
C4s	11.305	11.620	12.188	12.223	13.137	10.368	10.985	11.325	11.119	11.508
C4=/C4s	0.433	0.432	0.422	0.405	0.400	0.433	0.429	0.420	0.399	0.391
C5+ en Gas	12.787	13.792	13.481	12.690	15.095	11.378	12.592	12.561	11.349	12.397
RON-GC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MON-GC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(R+M)/2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
LCO/HCO	1.397	1.471	1.595	1.712	1.745	2.493	2.705	3.057	2.930	3.107
Selectiv. Fondos	0.583	0.595	0.615	0.631	0.636	0.714	0.730	0.753	0.746	0.757
Rel. iC4=/iC4	0.2209	0.2182	0.2101	0.1983	0.1957	0.2278	0.2198	0.2116	0.1985	0.1923
Olef GLP	0.5302	0.5344	0.5248	0.4896	0.5127	0.5303	0.5333	0.5249	0.4831	0.5046
Rel. C3=/C4=	0.9176	0.9343	0.9559	1.0114	1.0004	0.9406	0.9564	0.9756	1.0667	1.0328
Rel. H2/CH4	0.095	0.107	0.095	0.089	0.080	0.089	0.097	0.087	0.078	0.068

APÉNDICE A

RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LA UNIDAD ACE-R

TABLA A.3 CATALIZADOR DE EQUILIBRIO-AMBAS CARGAS, 535°C

Corrida No.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Identificador del catalizador	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA
Nombre del catalizador	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51
Identificacion de la carga	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA
Nombre de la carga	TULA-1	TULA-1	TULA-1	TULA-1	TULA-1	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100
Temperatura reaccion, °K	808	808	808		808	808.0	808.0	808.0	808.0	808.0
Tiempo inyeccion, s	120	90	75		45	120	90	75	60	45
Tiempo agot. catalizador, s	350	350	350		305	350	350	350	350	305
tiempo agot. liquido, s	840	630	525		315	840	630	525	420	315
Posicion inyector, pulg	1.125	1.125	1.125		1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125
Recuperacion, % peso	98.3	97.2	97.7		97.3	99.4	99.1	99.3	96.8	98.3
Relacion C/O, g/g	3.75	5	6		10	3.8	5.0	6.0	7.5	10.0
Conversion, %peso	68.456	69.569	71.066		74.230	63.63	65.47	67.42	69.56	71.46
Peso de catalizador , g	9	9	9		9	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
Flujo de carga, g/min	1.2	1.2	1.2		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Peso de producto liquido, g	1.5589	1.1246	0.9192		0.5155	1.6369	1.1920	0.9655	0.7368	0.5279
Peso total de gas (con N2)	2.715	2.074	1.788		1.137	2.7169	2.0792	1.7870	1.4486	1.1261
RENDIMIENTOS, %PESO:										
Coque	3.403	4.257	4.894		6.776	3.560	4.440	5.028	5.892	7.026
Gas seco	2.033	2.142	2.270		2.518	2.094	2.185	2.303	2.424	2.560
Hidrogeno	0.157	0.214	0.233		0.237	0.163	0.230	0.241	0.243	0.241
H2S	0.000	0.000	0.000		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
Metano	0.707	0.742	0.796		0.911	0.723	0.751	0.799	0.855	0.914
Etano	0.507	0.511	0.529		0.551	0.533	0.531	0.544	0.553	0.566
Etileno	0.661	0.675	0.712		0.820	0.675	0.673	0.719	0.772	0.839
Propano	1.135	1.101	1.154		1.273	1.077	1.043	1.100	1.183	1.292
Propileno	4.731	4.772	4.925		5.234	4.373	4.471	4.666	4.895	5.175
n-Butano	1.031	1.028	1.070		1.160	0.955	0.946	0.994	1.036	1.145
Isobutano	3.725	3.740	3.923		4.371	3.319	3.345	3.556	3.821	4.234
C4 Olefinas	5.835	5.831	5.890		5.964	5.349	5.382	5.524	5.438	5.795
1-Buteno	1.306	1.310	1.328		1.344	1.191	1.205	1.236	1.234	1.297
Isobutileno	1.528	1.479	1.479		1.493	1.430	1.402	1.424	1.405	1.470
c-2-Buteno	1.284	1.303	1.319		1.333	1.169	1.187	1.223	1.188	1.290
t-2-Buteno	1.701	1.721	1.743		1.766	1.541	1.570	1.619	1.586	1.707
Butadieno	0.017	0.018	0.021		0.029	0.018	0.019	0.021	0.024	0.031
Gasolina	46.245	46.421	46.649		46.685	42.583	43.346	43.956	44.155	43.999
LCO	18.777	18.557	17.885		16.429	26.741	25.761	24.552	23.399	21.850
bottoms	0.000	0.000	0.000		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
HCO	12.766	11.873	11.049		9.340	9.632	8.769	8.026	7.043	6.695
Ligeros en gasolina	0.319	0.278	0.290		0.250	0.318	0.312	0.295	0.714	0.229
TOTAL	100.000	100.000	100.000		100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
GLP	16.776	16.750	17.253		18.252	15.391	15.499	16.135	17.088	17.870
C3s	5.865	5.872	6.080		6.507	5.450	5.514	5.766	6.078	6.467
C3=/C3s	0.807	0.813	0.810		0.804	0.802	0.811	0.809	0.805	0.800
C4s	10.592	10.600	10.883		11.495	9.622	9.673	10.074	10.295	11.173
C4=/C4s	0.551	0.550	0.541		0.519	0.556	0.556	0.548	0.528	0.519
C5+ en Gas	12.060	12.879	13.171		13.848	10.679	11.382	12.027	11.859	13.075
RON-GC	0.000	0.000	0.000		0.000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MON-GC	0.000	0.000	0.000		0.000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(R+M)/2	0.000	0.000	0.000		0.000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
LCO/HCO	1.471	1.563	1.619		1.759	2.776	2.938	3.059	3.323	3.264
Selectiv. Fondos	0.595	0.610	0.618		0.638	0.735	0.746	0.754	0.769	0.765
Rel. iC4=/iC4	0.4101	0.3953	0.3770		0.3415	0.4309	0.4192	0.4004	0.3677	0.3472
Olef GLP	0.6298	0.6330	0.6269		0.6135	0.6317	0.6357	0.6315	0.6047	0.6139
Rel. C3=/C4=	0.8108	0.8184	0.8362		0.8776	0.8175	0.8307	0.8447	0.9003	0.8931
Rel. H2/CH4	0.223	0.288	0.293		0.260	0.226	0.307	0.301	0.285	0.264

APÉNDICE A

RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LA UNIDAD ACE-R

TABLA A.4 CATALIZADOR DESACTIVADO HIDROTÉRMICAMENTE-AMBAS CARGAS, 535°C

Corrida No.	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Identificador del catalizador	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS
Nombre del catalizador	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51
Identificación de la carga	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA
Nombre de la carga	TULA-1	TULA-1	TULA-1	TULA-1	TULA-1	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100
Temperatura reaccion, °K	808.0	808.0	808.0	808.0	808.0	808.0	808.0	808.0	808.0	808.0
Tiempo inyeccion, s	120	90	75	60	45	120	90	75	60	45
Tiempo agot. catalizador, s	350	350	350	350	350	350	350	350	350	305
tiempo agot. liquido, s	840	630	525	420	315	840	630	525	420	315
Posicion inyector, pulg	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125
Recuperacion, % peso	98.0	96.5	99.0	98.1	97.6	97.0	94.1	97.4	98.8	99.7
Relacion C/O, g/g	3.8	5.0	6.0	7.5	10.0	3.8	5.0	6.0	7.5	10.0
Conversion, %peso	71.66	73.82	75.50	77.16	78.54	68.76	71.37	72.68	74.91	76.14
Peso de catalizador , g	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
Flujo de carga, g/min	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Peso de producto liquido, g	1.4306	0.9958	0.8623	0.6639	0.4524	1.4934	1.0370	0.8734	0.7001	0.5002
Peso total de gas (con N2)	2.9695	2.2960	1.9376	1.6012	1.3273	2.8024	2.1551	1.8381	1.5088	1.1776
RENDIMIENTOS, %PESO:										
Coque	4.594	5.562	6.178	7.033	8.255	4.666	5.728	6.249	7.029	8.253
Gas seco	2.565	2.699	2.785	2.919	3.050	2.536	2.645	2.713	2.798	2.914
Hidrogeno	0.089	0.102	0.097	0.095	0.088	0.078	0.088	0.083	0.079	0.073
H2S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Metano	0.920	0.986	1.023	1.074	1.132	0.891	0.937	0.969	0.999	1.041
Etano	0.617	0.626	0.642	0.651	0.655	0.637	0.645	0.651	0.652	0.660
Etileno	0.939	0.986	1.024	1.099	1.176	0.931	0.974	1.009	1.067	1.141
Propano	1.766	1.777	1.840	1.935	2.062	1.671	1.703	1.756	1.865	2.004
Propileno	4.996	5.241	5.262	5.494	5.712	4.676	4.945	5.021	5.196	5.359
n-Butano	1.444	1.490	1.526	1.537	1.674	1.333	1.389	1.436	1.472	1.586
Isobutano	5.074	5.398	5.486	5.765	6.237	4.619	4.922	5.122	5.420	5.854
C4 Olefinas	5.447	5.586	5.492	5.372	5.691	4.983	5.084	5.138	5.033	5.169
1-Buteno	1.253	1.280	1.257	1.241	1.286	1.145	1.167	1.175	1.161	1.172
Isobutileno	1.319	1.342	1.316	1.321	1.405	1.236	1.243	1.255	1.252	1.285
c-2-Buteno	1.232	1.270	1.249	1.193	1.278	1.114	1.143	1.158	1.111	1.152
t-2-Buteno	1.630	1.678	1.652	1.595	1.691	1.472	1.512	1.528	1.485	1.529
Butadieno	0.014	0.017	0.019	0.022	0.030	0.016	0.019	0.021	0.024	0.032
Gasolina	45.490	45.830	45.177	45.779	45.649	43.860	44.630	44.954	44.911	44.734
LCO	16.460	15.721	14.972	14.339	13.673	22.551	21.124	20.260	19.137	18.181
bottoms	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
HCO	11.881	10.463	9.529	8.504	7.789	8.688	7.505	7.064	5.953	5.682
Ligeros en gasolina	0.282	0.234	0.254	1.323	0.209	0.416	0.325	0.286	1.186	0.264
TOTAL	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
GLP	19.009	19.726	19.860	21.426	21.584	17.699	18.368	18.760	20.173	20.236
C3s	6.762	7.018	7.102	7.429	7.774	6.347	6.648	6.777	7.061	7.363
C3=/C3s	0.739	0.747	0.741	0.740	0.735	0.737	0.744	0.741	0.736	0.728
C4s	11.965	12.473	12.503	12.675	13.601	10.936	11.395	11.697	11.926	12.610
C4=/C4s	0.455	0.448	0.439	0.424	0.418	0.456	0.446	0.439	0.422	0.410
C5+ en Gas	13.314	14.917	13.348	13.559	15.798	11.366	12.341	12.766	12.139	13.141
RON-GC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MON-GC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(R+M)/2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
LCO/HCO	1.385	1.503	1.469	1.686	1.756	2.596	2.815	2.868	3.215	3.200
Selectiv. Fondos	0.581	0.600	0.611	0.628	0.637	0.722	0.738	0.741	0.763	0.762
Rel. iC4=/iC4	0.2598	0.2486	0.2399	0.2292	0.2253	0.2676	0.2525	0.2451	0.2309	0.2195
Olef GLP	0.5493	0.5488	0.5415	0.5072	0.5283	0.5458	0.5460	0.5415	0.5071	0.5203
Rel. C3=/C4=	0.9172	0.9383	0.9581	1.0227	1.0038	0.9384	0.9727	0.9772	1.0322	1.0368
Rel. H2/CH4	0.096	0.103	0.095	0.089	0.078	0.088	0.094	0.086	0.079	0.071

APÉNDICE A

RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LA UNIDAD ACE-R

TABLA A.5 CATALIZADOR DE EQUILIBRIO-AMBAS CARGAS, 550°C

Corrida No.	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Identificador del catalizador	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA
Nombre del catalizador	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51
Identificación de la carga	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA
Nombre de la carga	TULA-1	TULA-1	TULA-1	TULA-1	TULA-1	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100
Temperatura reaccion, °K	823	823	823	823	823	823.0	823.0	823.0	823.0	823.0
Tiempo inyeccion, s	120	90	75	60	45	120	90	75	60	45
Tiempo agot. catalizador, s	350	350	350	350	305	350	350	350	350	305
tiempo agot. liquido, s	840	630	525	420	315	840	630	525	420	315
Posicion inyector, pulg	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125
Recuperacion, % peso	98.1	98.3	97.4	97.8	96.8	101.7	101.8	99.3	99.4	97.8
Relacion C/O, g/g	3.75	5	6	7.5	10	3.8	5.0	6.0	7.5	10.0
Conversion, %peso	69.472	70.388	72.100	73.459	75.085	64.94	67.14	69.16	70.38	72.45
Peso de catalizador , g	9	9	9	9	9	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
Flujo de carga, g/min	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Peso de producto liquido, g	1.5097	1.1141	0.8931	0.7206	0.5	1.6102	1.1567	0.9102	0.7238	0.5037
Peso total de gas (con N2)	2.771	2.117	1.810	1.455	1.132	2.7151	2.1174	1.7847	1.4628	1.1273
RENDIMIENTOS, %PESO:										
Coque	3.566	4.395	5.069	5.870	7.098	3.672	4.598	5.292	6.126	7.397
Gas seco	2.548	2.640	2.775	2.877	3.013	2.418	2.572	2.665	2.780	2.943
Hidrogeno	0.192	0.251	0.267	0.270	0.266	0.166	0.228	0.237	0.244	0.239
H2S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
Metano	0.935	0.972	1.033	1.086	1.157	0.890	0.949	0.993	1.046	1.117
Etano	0.626	0.623	0.637	0.636	0.643	0.613	0.624	0.623	0.630	0.645
Etileno	0.795	0.793	0.839	0.885	0.947	0.749	0.772	0.812	0.860	0.941
Propano	1.263	1.225	1.272	1.312	1.402	1.208	1.231	1.293	1.315	1.407
Propileno	5.163	5.205	5.357	5.426	5.649	4.822	5.105	5.318	5.349	5.593
n-Butano	1.068	1.064	1.098	1.080	1.193	0.993	1.018	1.066	1.087	1.172
Isobutano	3.583	3.626	3.789	3.885	4.277	3.238	3.359	3.588	3.765	4.106
C4 Olefinas	6.339	6.321	6.370	5.961	6.370	5.886	6.128	6.201	6.033	6.251
1-Buteno	1.412	1.419	1.432	1.361	1.431	1.309	1.364	1.386	1.362	1.398
Isobutileno	1.738	1.689	1.690	1.591	1.667	1.650	1.679	1.676	1.628	1.667
c-2-Buteno	1.368	1.376	1.391	1.279	1.394	1.252	1.320	1.342	1.295	1.355
t-2-Buteno	1.794	1.812	1.829	1.701	1.841	1.647	1.734	1.765	1.715	1.790
Butadieno	0.026	0.025	0.028	0.029	0.037	0.028	0.030	0.032	0.034	0.042
Gasolina	45.641	45.615	46.074	45.625	45.840	42.414	42.875	43.486	43.441	43.362
LCO	17.891	17.724	17.099	16.492	15.770	25.786	24.478	23.247	22.217	20.696
bottoms	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
HCO	12.637	11.888	10.801	10.049	9.145	9.271	8.381	7.597	7.406	6.856
Ligeros en gasolina	0.299	0.296	0.295	1.421	0.242	0.293	0.253	0.246	0.481	0.218
TOTAL	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
GLP	17.715	17.738	18.181	19.087	19.134	16.439	17.095	17.713	18.030	18.747
C3s	6.426	6.430	6.629	6.739	7.051	6.030	6.337	6.611	6.665	7.000
C3=/C3s	0.803	0.810	0.808	0.805	0.801	0.800	0.806	0.804	0.803	0.799
C4s	10.990	11.011	11.257	10.927	11.841	10.116	10.505	10.855	10.884	11.529
C4=/C4s	0.577	0.574	0.566	0.546	0.538	0.582	0.583	0.571	0.554	0.542
C5+ en Gas	12.364	12.590	13.137	12.172	13.630	11.765	12.861	13.450	12.842	13.883
RON-GC	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MON-GC	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(R+M)/2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
LCO/HCO	1.416	1.491	1.583	1.641	1.724	2.781	2.921	3.060	3.000	3.019
Selectiv. Fondos	0.586	0.599	0.613	0.621	0.633	0.736	0.745	0.754	0.750	0.751
Rel. iC4=/iC4	0.4852	0.4658	0.4462	0.4096	0.3898	0.5097	0.4998	0.4670	0.4324	0.4059
Olef GLP	0.6493	0.6498	0.6450	0.5966	0.6281	0.6514	0.6571	0.6503	0.6313	0.6318
Rel. C3=/C4=	0.8146	0.8235	0.8409	0.9103	0.8867	0.8193	0.8332	0.8576	0.8866	0.8947
Rel. H2/CH4	0.206	0.259	0.259	0.248	0.230	0.186	0.240	0.239	0.233	0.214

APÉNDICE A

RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LA UNIDAD ACE-R

TABLA A.6 CATALIZADOR DESACTIVADO HIDROTÉRMICAMENTE-AMBAS CARGAS, 550°C

Corrida No.	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Identificador del catalizador	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS
Nombre del catalizador	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51
Identificación de la carga	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA
Nombre de la carga	TULA-1	TULA-1	TULA-1	TULA-1	TULA-1	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100
Temperatura reaccion, °K	823.0	823.0	823.0	823.0	823.0	823.0	823.0	823.0	823.0	823.0
Tiempo inyeccion, s	120	90	75	60	45	120	90	75	60	45
Tiempo agot. catalizador, s	350	350	350	350	305	350	350	350	350	305
tiempo agot. liquido, s	840	630	525	420	315	840	630	525	420	315
Posicion inyector, pulg	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125
Recuperacion, % peso	97.0	98.8	100.1	99.1	98.0	96.1	97.5	95.6	97.1	96.4
Relacion C/O, g/g	3.8	5.0	6.0	7.5	10.0	3.8	5.0	6.0	7.5	10.0
Conversion, %peso	71.79	73.68	74.42	76.58	78.95	70.27	72.05	73.93	75.83	77.31
Peso de catalizador , g	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
Flujo de carga, g/min	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Peso de producto liquido, g	1.3903	0.9976	0.8504	0.6664	0.4416	1.3122	0.9819	0.7708	0.6198	0.4351
Peso total de gas (con N2)	2.9845	2.3339	1.9543	1.5900	1.2492	2.9281	2.2401	1.9004	1.5610	1.2028
RENDIMIENTOS, %PESO:										
Coque	4.624	5.548	6.216	7.073	8.454	5.152	5.739	6.541	7.409	8.791
Gas seco	3.081	3.119	3.206	3.274	3.447	3.050	3.038	3.250	3.334	3.471
Hidrogeno	0.120	0.125	0.117	0.110	0.103	0.106	0.107	0.105	0.101	0.093
H2S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Metano	1.176	1.196	1.240	1.262	1.334	1.145	1.144	1.241	1.273	1.318
Etano	0.726	0.727	0.736	0.726	0.737	0.749	0.729	0.760	0.759	0.767
Etileno	1.058	1.072	1.113	1.177	1.272	1.050	1.057	1.144	1.201	1.293
Propano	1.915	1.898	1.978	2.044	2.203	1.926	1.911	2.046	2.144	2.289
Propileno	5.575	5.656	5.665	5.887	6.168	5.340	5.504	5.768	5.885	6.129
n-Butano	1.480	1.505	1.547	1.516	1.695	1.441	1.486	1.558	1.613	1.708
Isobutano	4.958	5.182	5.342	5.564	6.158	4.735	5.040	5.321	5.644	6.087
C4 Olefinas	6.161	6.121	6.003	5.692	6.226	5.780	5.852	6.003	5.901	6.037
1-Buteno	1.407	1.394	1.368	1.313	1.403	1.316	1.330	1.351	1.339	1.356
Isobutileno	1.597	1.562	1.527	1.488	1.618	1.525	1.510	1.564	1.544	1.588
c-2-Buteno	1.354	1.357	1.330	1.224	1.365	1.260	1.290	1.318	1.283	1.314
t-2-Buteno	1.781	1.784	1.749	1.637	1.801	1.653	1.695	1.738	1.698	1.735
Butadieno	0.022	0.024	0.028	0.029	0.039	0.026	0.027	0.031	0.036	0.045
Gasolina	43.742	44.437	44.223	43.712	44.396	42.760	43.394	43.362	43.566	42.666
LCO	16.208	15.652	15.320	14.271	13.412	21.808	20.543	19.441	18.203	17.333
bottoms	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
HCO	12.001	10.664	10.262	9.145	7.642	7.921	7.408	6.626	5.965	5.357
Ligeros en gasolina	0.254	0.219	0.237	1.823	0.199	0.086	0.086	0.083	0.335	0.132
TOTAL	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
GLP	20.344	20.581	20.772	22.526	22.648	19.309	19.879	20.780	21.523	22.382
C3s	7.490	7.554	7.643	7.930	8.370	7.267	7.415	7.815	8.029	8.418
C3=/C3s	0.744	0.749	0.741	0.742	0.737	0.735	0.742	0.738	0.733	0.728
C4s	12.599	12.808	12.892	12.772	14.078	11.956	12.379	12.882	13.158	13.832
C4=/C4s	0.489	0.478	0.466	0.446	0.442	0.483	0.473	0.466	0.448	0.436
C5+ en Gas	12.513	14.900	13.405	12.939	15.581	15.695	15.473	15.787	14.859	15.362
RON-GC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MON-GC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(R+M)/2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
LCO/HCO	1.351	1.468	1.493	1.560	1.755	2.753	2.773	2.934	3.052	3.236
Selectiv. Fondos	0.575	0.595	0.599	0.609	0.637	0.751	0.751	0.751	0.751	0.751
Rel. iC4=/iC4	0.3220	0.3015	0.2858	0.2675	0.2628	0.4059	0.4059	0.4059	0.4059	0.4059
Olef GLP	0.5769	0.5722	0.5617	0.5140	0.5472	0.6318	0.6318	0.6318	0.6318	0.6318
Rel. C3=/C4=	0.9049	0.9240	0.9438	1.0343	0.9907	0.8947	0.8947	0.8947	0.8947	0.8947
Rel. H2/CH4	0.102	0.104	0.094	0.087	0.077	0.214	0.214	0.214	0.214	0.214

APÉNDICE A

RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LA UNIDAD ACE-R

TABLA A.7 CATALIZADOR DE EQUILIBRIO-AMBAS CARGAS, 565°C

Corrida No.	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
Identificador del catalizador	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA	ECAT TULA
Nombre del catalizador	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51
Identificación de la carga	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA
Nombre de la carga	TULA-1	TULA-1	TULA-1	TULA-1	TULA-1	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100
Temperatura reaccion, °K	838	838	838	838	838	838.0	838.0	838.0	838.0	838.0
Tiempo inyeccion, s	120	90	75	60	45	120	90	75	60	45
Tiempo agot. catalizador, s	350	350	350	350	305	350	350	350	350	305
tiempo agot. liquido, s	840	630	525	420	315	840	630	525	420	315
Posicion inyector, pulg	1.125	1.125	0	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125
Recuperacion, % peso	98.3	98.9	95.3	98.3	102.0	99.0	99.2	99.4	98.2	98.3
Relacion C/O, g/g	3.75	5	6	7.5	10	3.8	5.0	6.0	7.5	10.0
Conversion, %peso	70.256	70.948	72.486	73.899	75.058	66.11	67.82	69.13	71.02	73.04
Peso de catalizador , g	9	9	9	9	9	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
Flujo de carga, g/min	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Peso de producto liquido, g	1.4586	1.0744	0.8421	0.6841	0.5152	1.5383	1.1239	0.9136	0.7049	0.5023
Peso total de gas (con N2)	2.831	2.163	1.805	1.494	1.166	2.7799	2.1167	1.7998	1.4821	1.1485
RENDIMIENTOS, %PESO:										
Coque	3.716	4.561	5.315	6.041	7.006	3.812	4.727	5.345	6.208	7.405
Gas seco	3.094	3.118	3.248	3.338	3.343	3.145	3.187	3.282	3.423	3.553
Hidrogeno	0.222	0.267	0.277	0.282	0.263	0.218	0.273	0.282	0.287	0.281
H2S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
Metano	1.189	1.206	1.275	1.326	1.344	1.200	1.221	1.271	1.339	1.408
Etano	0.753	0.728	0.732	0.728	0.706	0.789	0.761	0.761	0.764	0.762
Etileno	0.931	0.916	0.964	1.002	1.029	0.938	0.932	0.968	1.033	1.102
Propano	1.400	1.350	1.408	1.449	1.475	1.331	1.294	1.329	1.400	1.497
Propileno	5.655	5.639	5.852	5.942	5.960	5.239	5.310	5.471	5.688	5.966
n-Butano	1.105	1.091	1.135	1.142	1.170	1.015	1.016	1.046	1.083	1.160
Isobutano	3.444	3.467	3.682	3.812	3.976	3.042	3.128	3.287	3.517	3.857
C4 Olefinas	6.964	6.846	6.943	6.756	6.727	6.372	6.388	6.471	6.422	6.655
1-Buteno	1.548	1.526	1.553	1.523	1.506	1.416	1.422	1.442	1.443	1.486
Isobutileno	2.004	1.918	1.931	1.884	1.853	1.865	1.825	1.833	1.814	1.858
c-2-Buteno	1.459	1.457	1.481	1.423	1.436	1.320	1.343	1.364	1.345	1.408
t-2-Buteno	1.912	1.906	1.936	1.879	1.879	1.727	1.756	1.786	1.772	1.848
Butadieno	0.042	0.039	0.043	0.046	0.053	0.045	0.042	0.045	0.048	0.056
Gasolina	44.582	44.631	44.648	44.863	45.180	41.864	42.499	42.637	42.790	42.726
LCO	17.152	17.031	16.574	15.967	15.427	25.056	23.892	22.963	21.668	20.608
bottoms	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
HCO	12.592	12.021	10.940	10.134	9.515	8.834	8.285	7.903	7.314	6.347
Ligeros en gasolina	0.296	0.246	0.255	0.257	0.221	0.289	0.274	0.263	0.488	0.225
TOTAL	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
GLP	18.864	18.638	19.275	19.657	19.529	17.289	17.410	17.869	18.597	19.361
C3s	7.055	6.989	7.260	7.391	7.435	6.571	6.604	6.801	7.088	7.463
C3=/C3s	0.802	0.807	0.806	0.804	0.802	0.797	0.804	0.805	0.802	0.799
C4s	11.513	11.404	11.761	11.710	11.873	10.429	10.533	10.805	11.021	11.673
C4=/C4s	0.605	0.600	0.590	0.577	0.567	0.611	0.607	0.599	0.583	0.570
C5+ en Gas	12.770	13.572	13.486	13.535	14.222	11.328	12.031	12.481	12.422	13.120
RON-GC	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	99.39	0.00	0.00	0.00	0.00
MON-GC	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	82.18	0.00	0.00	0.00	0.00
(R+M)/2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	90.79	0.00	0.00	0.00	0.00
LCO/HCO	1.362	1.417	1.515	1.576	1.621	2.836	2.884	2.905	2.963	3.247
Selectiv. Fondos	0.577	0.586	0.602	0.612	0.619	0.739	0.743	0.744	0.748	0.765
Rel. iC4=/iC4	0.5818	0.5531	0.5243	0.4943	0.4659	0.6130	0.5835	0.5577	0.5159	0.4818
Olef GLP	0.6690	0.6699	0.6638	0.6460	0.6497	0.6716	0.6719	0.6684	0.6512	0.6519
Rel. C3=/C4=	0.8119	0.8237	0.8428	0.8795	0.8860	0.8222	0.8312	0.8455	0.8857	0.8965
Rel. H2/CH4	0.186	0.222	0.217	0.213	0.196	0.181	0.223	0.222	0.214	0.200

APÉNDICE A

RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LA UNIDAD ACE-R

TABLA A.8 CATALIZADOR DESACTIVADO HIDROTÉRMICAMENTE-AMBAS CARGAS, 565°C

Corrida No.	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Identificador del catalizador	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS	HDT 6 HRS
Nombre del catalizador	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51	IMP FCC-51
Identificación de la carga	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CARGA TIPICA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA	CRUDO MAYA
Nombre de la carga	TULA-1	TULA-1	TULA-1	TULA-1	TULA-1	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100	MEZCLA 0/100
Temperatura reaccion, °K	838.0	838.0	838.0	838.0	838.0	838.0	838.0	838.0	838.0	838.0
Tiempo inyeccion, s	120	90	75	60	45	120	90	75	60	45
Tiempo agot. catalizador, s	350	350	350	350	305	350	350	350	350	305
tiempo agot. liquido, s	840	630	525	420	315	840	630	525	420	315
Posicion inyector, pulg	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125
Recuperacion, % peso	96.9	98.7	98.4	95.7	99.8	98.1	99.3	98.6	95.5	99.4
Relacion C/O, g/g	3.8	5.0	6.0	7.5	10.0	3.8	5.0	6.0	7.5	10.0
Conversion, %peso	73.09	75.81	76.73	78.73	79.04	70.81	73.08	74.31	76.88	77.64
Peso de catalizador , g	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
Flujo de carga, g/min	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Peso de producto liquido, g	1.3396	0.9601	0.7820	0.6241	0.4376	1.3925	1.0143	0.8100	0.6120	0.4518
Peso total de gas (con N2)	2.9085	2.3392	1.9181	1.5066	1.1984	2.9079	2.2534	1.9006	1.5368	1.2060
RENDIMIENTOS, %PESO:										
Coque	4.924	6.126	6.893	8.030	9.180	4.932	6.034	6.788	7.821	8.872
Gas seco	3.525	3.701	3.655	3.742	3.792	3.604	3.651	3.752	3.881	3.956
Hidrogeno	0.134	0.145	0.120	0.114	0.102	0.137	0.138	0.130	0.123	0.109
H2S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Metano	1.400	1.491	1.482	1.519	1.537	1.412	1.446	1.493	1.546	1.577
Etano	0.843	0.843	0.829	0.819	0.809	0.877	0.861	0.866	0.868	0.859
Etileno	1.148	1.222	1.223	1.291	1.343	1.178	1.206	1.264	1.343	1.410
Propano	2.095	2.116	2.161	2.283	2.402	2.044	2.069	2.169	2.309	2.421
Propileno	5.956	6.224	6.227	6.353	6.538	5.746	5.963	6.162	6.403	6.564
n-Butano	1.511	1.555	1.553	1.510	1.680	1.433	1.483	1.547	1.590	1.680
Isobutano	4.785	5.112	5.185	5.311	5.848	4.449	4.768	5.054	5.397	5.745
C4 Olefinas	6.631	6.722	6.548	5.939	6.510	6.257	6.312	6.402	6.263	6.475
1-Buteno	1.504	1.523	1.485	1.360	1.458	1.418	1.430	1.446	1.423	1.451
Isobutileno	1.822	1.820	1.780	1.655	1.793	1.747	1.733	1.754	1.740	1.794
c-2-Buteno	1.413	1.446	1.402	1.235	1.381	1.322	1.343	1.365	1.310	1.368
t-2-Buteno	1.854	1.895	1.836	1.641	1.819	1.731	1.765	1.790	1.738	1.801
Butadieno	0.039	0.039	0.045	0.048	0.060	0.040	0.042	0.047	0.051	0.061
Gasolina	43.413	44.030	44.282	43.597	42.898	42.077	42.539	42.201	42.312	41.715
LCO	15.390	14.452	13.981	13.211	13.273	21.010	19.852	19.020	17.408	16.753
bottoms	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
HCO	11.520	9.734	9.285	8.060	7.683	8.181	7.071	6.669	5.714	5.610
Ligeros en gasolina	0.249	0.228	0.231	1.965	0.196	0.267	0.258	0.237	0.900	0.209
TOTAL	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
GLP	21.228	21.957	21.904	23.361	23.174	20.195	20.853	21.571	22.863	23.094
C3s	8.051	8.339	8.388	8.636	8.940	7.790	8.032	8.331	8.712	8.985
C3=/C3s	0.740	0.746	0.742	0.736	0.731	0.738	0.742	0.740	0.735	0.731
C4s	12.927	13.390	13.286	12.759	14.038	12.139	12.563	13.002	13.251	13.900
C4=/C4s	0.513	0.502	0.493	0.465	0.464	0.515	0.502	0.492	0.473	0.466
C5+ en Gas	12.960	14.410	14.823	12.479	15.342	12.419	12.951	13.363	12.959	13.779
RON-GC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MON-GC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(R+M)/2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
LCO/HCO	1.336	1.485	1.506	1.639	1.728	2.568	2.807	2.852	3.047	2.986
Selectiv. Fondos	0.572	0.598	0.601	0.621	0.633	0.720	0.737	0.740	0.753	0.749
Rel. iC4=/iC4	0.3807	0.3559	0.3433	0.3116	0.3066	0.3926	0.3634	0.3471	0.3225	0.3123
Olef GLP	0.5929	0.5896	0.5832	0.5262	0.5630	0.5943	0.5886	0.5824	0.5540	0.5646
Rel. C3=/C4=	0.8982	0.9258	0.9510	1.0697	1.0042	0.9184	0.9447	0.9625	1.0224	1.0138
Rel. H2/CH4	0.096	0.097	0.081	0.075	0.067	0.097	0.095	0.087	0.079	0.069

A P E N D I C E B

Solución numérica del modelo del reactor vía colocación ortogonal

El sistema de ecuaciones diferenciales parciales (Ecuaciones 4.12 a 4.19) que describen al reactor, se resuelve numéricamente. En este trabajo se empleó el método de colocación ortogonal, para discretizar la ecuación que describe al poro catalítico, de manera que el sistema original de ecuaciones diferenciales parciales se convierte en un sistema de ecuaciones ordinarias no lineales, las cuales son integradas mediante uno de los métodos de Runge-Kutta de cuarto orden.

- **Discretización vía colocación ortogonal**

Para llevar a cabo la discretización del balance de materia en el sólido, es necesario definir los puntos de colocación adecuados para tener una buena representación del sistema.

En la dirección radial del poro se consideraron 7 puntos de colocación internos (N), mientras que en la dirección axial solo se considero un punto de colocación (M), ya que $L/D \gg 1$ lo que nos permite suponer que los cambios axiales son mas importantes que los radiales. En la Figura B1 se muestra un esquema de los puntos de colocación en el poro catalítico.

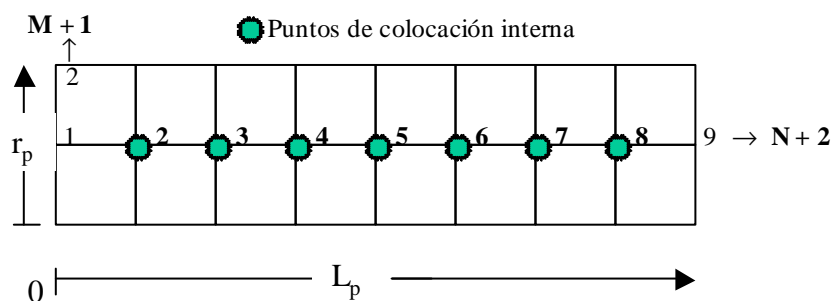


Figura B1 Puntos internos de colocación en la dirección axial y radial dentro del poro

De acuerdo con el sistema no existe simetría en la dirección axial por lo que además de los 7 puntos de colocación se requiere conocer las dos condiciones de frontera. Por otro lado en la dirección radial hay simetría por lo que solo es necesario conocer una de las condiciones a la frontera en la dirección radial.

El balance de materia en el poro catalítico esta dado por la Ecuación B.1

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

con las condiciones a la frontera:

$$\text{en } \xi = 0 \quad \frac{\partial X_n}{\partial \xi} = 0 \quad (B.2)$$

$$\text{en } \xi = 1 \quad -\frac{\partial X_n}{\partial \xi} = \frac{Bi_{m_n}}{\epsilon_p} (X_n - X_{n_g}) - \frac{\phi Da_I}{\gamma_n \epsilon} \mathfrak{R}_n \quad (B.3)$$

$$\text{en } \varsigma = 1 \quad -\frac{\partial X_n}{\partial \varsigma} = \frac{Da_I}{a_L \gamma_n} \phi \mathfrak{R}_n \quad (B.4)$$

Ya establecidos los puntos de colocación se procede a discretizar cada término de la Ecuación B.1 para lo cual se utilizaron las siguientes relaciones.

$$\left. \frac{\partial X_n}{\partial \zeta} \right|_{ij} = \sum_{k=1}^{M+1} A_{ik} X_{n_{kj}} \quad (B.5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 X_n}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{\zeta} \frac{\partial X_n}{\partial \zeta} \right)_{ij} = \sum_{k=1}^{M+1} B_{ik} X_{n_{kj}} \quad (B.6)$$

$$\frac{\partial X_n}{\partial \xi} = \sum_{k=1}^{N+2} C_{jk} X_{n_{ik}} \quad (B.7)$$

$$\frac{\partial^2 X_n}{\partial \xi^2} = \sum_{k=1}^{N+2} D_{jk} X_{n_{ik}} \quad (B.8)$$

El termino radial de la Ecuación B.1 se discretiza con un solo punto de colocación interno (M).

$$\left(\frac{\partial^2 X_n}{\partial \varsigma^2} + \frac{1}{\varsigma} \frac{\partial X_n}{\partial \varsigma} \right) = \sum_{k=1}^{M+1} B_{ik} X_{n_{kj}} = B_{11} X_{n_{1j}} + B_{12} X_{n_{2j}} \quad i = 1, \dots, M = 1 \quad (B.9)$$

El termino axial se discretiza con 7 puntos de colocación (N):

$$\frac{\partial^2 X_{n_{ij}}}{\partial \xi^2} = \sum_{k=1}^{N+2} D_{jk} X_{n_{ik}} \quad j = 2, \dots, N+1 = 2, 3, \dots, 8 \quad (B.10)$$

Sustituyendo las ecuaciones B.9 y B.10 en la Ecuación B.1 tenemos la Ecuación discretizada a resolver del balance de materia.

$$\left. \frac{\partial X_n}{\partial \tau} \right|_{1,j} = \gamma_n \left\{ \sum_{k=1}^9 D_{jk} X_{n_{1k}} + a_L^2 (B_{11} X_{n_{1j}} + B_{12} X_{n_{2j}}) \right\} \quad (\text{B.11})$$

o bien

$$\left. \frac{\partial X_n}{\partial \tau} \right|_{1,j} = \gamma_n \left\{ \begin{aligned} &D_{j1} X_{n_{11}} + D_{j2} X_{n_{12}} + D_{j3} X_{n_{13}} + D_{j4} X_{n_{14}} + D_{j5} X_{n_{15}} + \\ &D_{j6} X_{n_{16}} + D_{j7} X_{n_{17}} + D_{j8} X_{n_{18}} + D_{j9} X_{n_{19}} + a_L^2 (B_{11} X_{n_{1j}} + B_{12} X_{n_{2j}}) \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.12})$$

donde $j = 2, \dots, 8$

Para resolver el sistema de ecuaciones ordinarias es necesario emplear las condiciones de frontera, ya que a partir de estas se pueden conocer las $X_{n_{11}}$, $X_{n_{19}}$ y $X_{n_{2j}}$.

De la Ecuación B.2 tenemos

$$\left(-\frac{\partial X_n}{\partial \xi} \right)_{1,1} = - \left(\sum_{k=1}^{N+2} C_{1,k} X_{n_{1k}} \right) = 0 \quad (\text{B.13})$$

o bien

$$\left(-\frac{\partial X_n}{\partial \xi} \right)_{1,1} = - \left(\begin{aligned} &C_{11} X_{n_{11}} + C_{12} X_{n_{12}} + C_{13} X_{n_{13}} + C_{14} X_{n_{14}} + C_{15} X_{n_{15}} + \\ &C_{16} X_{n_{16}} + C_{17} X_{n_{17}} + C_{18} X_{n_{18}} + C_{18} X_{n_{18}} \end{aligned} \right) = 0 \quad (\text{B.14})$$

Despejando $X_{n_{11}}$ de la Ecuación B.14, tenemos:

$$X_{n_{11}} = - \frac{\left(C_{12} X_{n_{12}} + C_{13} X_{n_{13}} + C_{14} X_{n_{14}} + C_{15} X_{n_{15}} + C_{16} X_{n_{16}} + C_{17} X_{n_{17}} \right) + C_{18} X_{n_{18}} + C_{18} X_{n_{18}}}{C_{11}} \quad (\text{B.15})$$

Discretizando de esta misma forma la condición de frontera dada por la Ecuación B.3, tenemos.

$$\left(-\frac{\partial X_n}{\partial \xi} \right)_{1,N+2} = - \left(\sum_{k=1}^{N+2} C_{N+2,k} X_{n_{1k}} \right) = \text{Bim}_n \left(X_n \Big|_{1,N+2} - X_{n_g} \right) - \frac{\varphi D a_L}{a_L \gamma_n} \mathfrak{R}_{n_{2,N+2}} \quad (\text{B.16})$$

o bien

$$\left(-\frac{\partial X_n}{\partial \xi} \right)_{1,9} = - \left(\begin{array}{l} C_{91}X_{n11} + C_{92}X_{n12} + C_{93}X_{n13} + C_{94}X_{n14} + C_{95}X_{n15} \\ + C_{96}X_{n16} + C_{97}X_{n17} + C_{98}X_{n18} + C_{98}X_{n19} \end{array} \right) \quad (\text{B.17})$$

$$\text{Bim}_n(X_{n1,9} - X_{n_g}) - \frac{\varphi \text{Da}_L}{a_L \gamma_n} \mathfrak{R}_{n19}$$

A partir de la Ecuación B.17 se puede despejar X_{n19} .

$$X_{n19} = \frac{\text{Bim}_n X_{n_g} + \frac{\varphi \text{Da}_L}{a_L \gamma_n} \mathfrak{R}_{n19} - \sum_1^{N+1} C_{9k} X_{n1k}}{\text{Bim}_n + C_{98}} \quad (\text{B.18})$$

Finalmente la condición de frontera dada por la Ecuación B.4 también es discretizada:

$$\left(-\frac{\partial X_n}{\partial \zeta} \right)_{M+1,j} = - \sum_{k=1}^{M+1} A_{M+1,k} X_{n_{kj}} = \frac{\text{Da}_L \varphi}{a_L \gamma_n} \mathfrak{R}_{n_{M+1,j}} = - (A_{21} X_{n_{1j}} + A_{22} X_{n_{2j}}) = \frac{\text{Da}_L}{a_L \gamma_n} \varphi \mathfrak{R}_{n_{2j}} \quad (\text{B.19})$$

Despejando $X_{n_{2j}}$ de la Ecuación B.11 tenemos:

$$X_{n_{2j}} = \frac{\frac{\text{Da}}{a_L \gamma_n} \varphi \mathfrak{R}_{n_{2j}} + A_{21} X_{n_{1j}}}{-A_{22}} \quad (\text{B.20})$$

Es evidente que para poder conocer X_{n19} y $X_{n_{2j}}$ es necesario integrar de manera paralela las ecuaciones para las velocidades de reacción (Ecuaciones 4.18 a 4.19)

La Ecuación B.21 muestra el balance de materia para la *fase gas*, la cual también es integrado paralelamente con el sistema discretizado.

$$\frac{dX_n}{d\tau} = \Gamma(X_{n_g}^o - X_{n_g}) - \delta(X_{n_g} - X_{n_{1j}}) \quad (\text{B.21})$$

- **Estimación de parámetros**

En este trabajo se empleo una tecnica iterativa para obtener los parámetros cinéticos del modelo matematico mostrado en el capitulo 4, el cual podemos definir como un modelo (η) en función de las variables independientes (X_{n_g}) y de los parametros desconocidos (ϑ). Los valores

estimados de los parámetros cinéticos en cada iteración se obtienen mediante el método de Marquardt^[46], el cual combina el método de Gauss (Series de Taylor) y el método del paso descendente (*Steepest Descent*).

Si consideramos que tenemos n observaciones o datos experimentales de y , para cada respuesta del modelo η , entonces para la u -ésima observación y_u se tiene que el valor de la variable independiente es η_u . De esta forma el error experimental $\underline{\varepsilon}$ entre los valores de rendimientos observados y las predicciones del modelo está dado por la siguiente relación.

$$y_u = \eta_u + \underline{\varepsilon}_u \quad u = 1, \dots, n. \quad (\text{B.22})$$

En este método el objetivo principal es minimizar la suma de cuadrados del error $S(\vartheta)$ entre los rendimientos experimentales y los rendimientos obtenidos con el modelo, tal como se muestra en la Ecuación B22.

$$S(\vartheta) = \sum_{u=1}^n [y_u - \eta_u]^2 = \sum_{u=1}^n [y_u - f(\vartheta, X_{g,u})]^2 \quad (\text{B.23})$$

A P E N D I C E C

Distribución de productos obtenidos mediante simulación a tiempos cortos.

TABLA C.1

Rendimiento de productos en función de la conversión alcanzada en 10 s, Catalizador de equilibrio-Carga Típica, 520°C y 535°C.

Catalizador de equilibrio – Carga Típica						
T=520°C						
Tiempo de contacto [s]	Conversión* [%peso]	ACL [%peso]	GNA [%peso]	GLP [%peso]	GS [%peso]	Coque [%peso]
1	15.15	26.2	14.30	0.619	0.0722	0.180
2	28.16	38.5	26.50	1.19	0.140	0.329
3	37.66	41.20	35.30	1.67	0.196	0.455
4	44.70	39.80	41.70	2.11	0.248	0.589
5	49.99	37.10	46.40	2.54	0.298	0.743
6	54.04	34.20	49.80	2.98	0.348	0.923
7	57.16	31.5	52.20	3.44	0.399	1.13
8	59.60	29.20	53.90	3.91	0.452	1.36
9	61.50	27.30	55.00	4.39	0.506	1.61
10	62.95	25.80	55.60	4.86	0.56	1.92
Catalizador de equilibrio – Carga Típica						
T=535°C						
Tiempo de contacto [s]	Conversión* [%peso]	ACL [%peso]	GNA [%peso]	GLP [%peso]	GS [%peso]	Coque [%peso]
1	16.98	28.3	16.0	0.70	0.082	0.20
2	30.95	39.6	29.1	1.33	0.16	0.36
3	40.87	40.9	38.3	1.86	0.22	0.51
4	48.07	38.6	49.3	2.37	0.28	0.67
5	53.39	35.3	44.7	2.89	0.34	0.86
6	57.38	32.0	52.5	3.42	0.40	1.09
7	60.40	29.3	54.6	3.98	0.46	1.34
8	62.70	27.0	56.0	4.57	0.53	1.63
9	64.47	25.1	56.8	5.16	0.60	1.93
10	65.80	23.7	57.1	5.73	0.66	2.33

TABLA C.2

Rendimiento de productos en función de la conversión alcanzada en 10 s, catalizador de equilibrio-Carga Típica, 550°C y 565°C.

Catalizador de equilibrio – Carga Típica						
T=550°C						
Tiempo de contacto [s]	Conversión* [%peso]	ACL [%peso]	GNA [%peso]	GLP [%peso]	GS [%peso]	Coque [%peso]
1	19.09	30.20	17.9	0.80	0.094	0.23
2	33.94	40.20	31.90	1.49	0.18	0.41
3	44.24	40.20	41.30	2.10	0.25	0.58
4	51.54	36.90	47.7	2.70	0.32	0.78
5	56.83	33.10	52.10	3.33	0.39	1.03
6	60.71	29.70	54.90	3.99	0.47	1.31
7	63.60	26.90	56.70	4.69	0.55	1.64
8	65.74	24.70	57.70	5.41	0.63	1.98
9	67.35	22.90	58.10	6.15	0.71	2.35
10	68.56	21.7	58.1	6.85	0.79	2.85
Catalizador de equilibrio – Carga Típica						
T=565°C						
Tiempo de contacto [s]	Conversión* [%peso]	ACL [%peso]	GNA [%peso]	GLP [%peso]	GS [%peso]	Coque [%peso]
1	20.64	32.40	19.5	0.86	0.10	0.16
2	36.31	41.1	34.2	1.61	0.19	0.29
3	46.90	39.6	43.9	2.28	0.27	0.42
4	54.28	35.5	50.4	2.96	0.35	0.58
5	59.50	31.4	54.6	3.68	0.43	0.78
6	63.25	27.9	57.3	4.46	0.52	1.0
7	65.96	25.1	58.8	5.28	0.61	1.26
8	67.92	23.0	59.5	6.13	0.71	1.55
9	69.34	21.5	59.7	6.99	0.81	1.85
10	70.36	20.3	59.4	7.79	0.90	2.23

TABLA C.3

Rendimiento de productos en función de la conversión alcanzada en 10 s, catalizador de equilibrio-Carga Maya, 520°C y 535°C.

Catalizador de equilibrio – Carga Maya						
T=520°C						
Tiempo de contacto [s]	Conversión* [%peso]	ACL [%peso]	GNA [%peso]	GLP [%peso]	GS [%peso]	Coque [%peso]
1	28.08	40.5	24.4	2.30	0.23	1.11
2	40.84	47.6	35.5	3.49	0.33	1.56
3	47.94	45.4	41.3	4.36	0.40	1.86
4	52.35	42.0	44.7	5.08	0.45	2.12
5	56.13	38.4	47.3	5.88	0.51	2.44
6	59.01	35.5	49.0	6.65	0.57	2.77
7	61.25	33.2	50.20	7.38	0.62	3.10
8	63.19	31.20	50.90	8.13	0.68	3.45
9	64.77	29.5	51.40	8.86	0.73	3.81
10	66.12	28.1	51.40	9.48	0.78	4.47
Catalizador de equilibrio – Carga Maya						
T=535°C						
Tiempo de contacto [s]	Conversión* [%peso]	ACL [%peso]	GNA [%peso]	GLP [%peso]	GS [%peso]	Coque [%peso]
1	30.26	42.2	26.3	2.52	0.25	1.15
2	43.0	47.4	37.3	3.77	0.36	1.59
3	49.92	44.3	42.90	4.69	0.43	1.90
4	54.76	40.20	46.5	5.59	0.50	2.22
5	58.50	36.5	48.9	6.50	0.56	2.57
6	61.47	33.5	50.5	7.41	0.63	2.95
7	63.84	31.0	51.5	8.32	0.70	3.35
8	65.74	29.0	52.0	9.20	0.76	3.74
9	67.26	27.4	52.3	10	0.83	4.14
10	68.55	26.1	52.0	10.70	0.89	4.90

TABLA C.4

Rendimiento de productos en función de la conversión alcanzada en 10 s, Catalizador de equilibrio-Carga Maya, 550°C y 565°C.

Catalizador de equilibrio – Carga Maya						
T=550°C						
Tiempo de contacto [s]	Conversión* [%peso]	ACL [%peso]	GNA [%peso]	GLP [%peso]	GS [%peso]	Coque [%peso]
1	32.28	43.5	28.10	2.73	0.27	1.18
2	45.11	46.9	39.0	4.06	0.39	1.63
3	52.17	42.80	44.6	5.11	0.47	1.96
4	57.16	38.3	48.1	6.16	0.54	2.34
5	61.0	34.4	50.4	7.24	0.62	2.75
6	64.0	31.3	51.8	8.32	0.70	3.18
7	66.34	28.8	52.6	9.37	0.78	3.63
8	68.17	26.9	52.9	10.4	0.87	4.07
9	69.60	25.4	52.9	11.3	0.95	4.49
10	70.81	24.2	52.4	12.1	1.01	5.36
Catalizador de equilibrio – Carga Maya						
T=565°C						
Tiempo de contacto [s]	Conversión* [%peso]	ACL [%peso]	GNA [%peso]	GLP [%peso]	GS [%peso]	Coque [%peso]
1	34.30	44.6	29.8	2.95	0.30	1.22
2	47.18	46.1	40.70	4.37	0.42	1.67
3	54.40	41.20	46.3	5.58	0.51	2.05
4	59.55	36.3	49.7	6.81	0.60	2.48
5	63.45	32.3	51.7	8.08	0.70	2.95
6	66.45	29.1	52.9	9.33	0.79	3.45
7	68.73	26.7	53.4	10.5	0.89	3.94
8	70.46	24.9	53.4	11.7	0.98	4.41
9	71.76	23.5	53.2	12.7	1.08	4.85
10	72.86	22.4	52.4	13.4	1.15	5.84

TABLA C.5

Rendimiento de productos en función de la conversión alcanzada en 10 s, Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Típica, 520°C y 535°C.

Catalizador desactivado hidrotérmicamente – Carga Típica						
T=520°C						
Tiempo de contacto [s]	Conversión* [%peso]	ACL [%peso]	GNA [%peso]	GLP [%peso]	GS [%peso]	Coque [%peso]
1	25.12	32.2	21.9	2.08	0.20	0.94
2	42.52	38.6	37.0	3.79	0.33	1.42
3	53.61	35.4	46.3	5.22	0.47	1.70
4	61.08	30.50	52.0	6.59	0.53	1.94
5	66.29	26.1	55.6	7.93	0.60	2.18
6	69.97	22.6	57.6	9.26	0.69	2.42
7	72.60	20.0	58.6	1.05	0.77	2.67
8	74.46	18.1	58.9	1.18	0.86	2.92
9	75.8	16.7	58.8	1.29	0.95	3.17
10	76.77	15.7	58.2	1.39	1.02	3.62
Catalizador desactivado hidrotérmicamente – Carga Típica						
T=535°C						
Tiempo de contacto [s]	Conversión* [%peso]	ACL [%peso]	GNA [%peso]	GLP [%peso]	GS [%peso]	Coque [%peso]
1	27.67	33.8	24.1	2.33	0.22	1.03
2	45.78	38.1	39.7	4.22	0.36	1.51
3	57.0	33.7	48.8	5.89	0.48	1.81
4	64.40	28.2	54.2	7.52	5.79	2.08
5	69.40	23.7	57.2	9.16	0.69	2.35
6	72.84	20.3	58.7	10.08	0.79	2.63
7	75.20	17.9	59.1	12.3	0.90	2.91
8	76.82	16.2	58.9	13.7	1.01	3.19
9	77.92	15.1	58.3	15.0	1.12	3.46
10	78.70	14.3	57.4	16.1	1.21	3.98

TABLA C.6

Rendimiento de productos en función de la conversión alcanzada en 10 s, Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Típica, 550°C y 565°C.

Catalizador desactivado hidrotérmicamente – Carga Típica						
T=550°C						
Tiempo de contacto [s]	Conversión* [%peso]	ACL [%peso]	GNA [%peso]	GLP [%peso]	GS [%peso]	Coque [%peso]
1	30.27	35.0	26.3	2.59	0.241	1.11
2	49.0	37.4	42.3	4.69	0.40	1.61
3	60.31	31.7	51.2	6.63	0.53	1.92
4	67.57	25.8	56.1	8.58	0.65	2.22
5	72.34	21.3	58.5	10.5	0.78	2.53
6	75.5	18.2	59.3	12.4	0.92	2.85
7	77.56	16.0	59.2	14.2	1.05	3.16
8	78.9	14.6	58.5	15.8	1.18	3.46
9	79.78	13.7	57.5	17.2	1.30	3.74
10	80.40	13.0	56.3	18.3	1.41	4.34
Catalizador desactivado hidrotérmicamente – Carga Típica						
T=565°C						
Tiempo de contacto [s]	Conversión* [%peso]	ACL [%peso]	GNA [%peso]	GLP [%peso]	GS [%peso]	Coque [%peso]
1	33.37	35.4	29.0	2.91	0.28	1.20
2	53.29	35.0	45.8	5.34	0.45	1.70
3	64.63	28.1	54.6	7.69	0.6	2.05
4	72.04	21.9	58.8	10.1	0.76	2.40
5	76.42	17.7	60.3	12.4	0.92	2.75
6	79.09	14.9	60.2	14.7	1.08	3.11
7	80.71	13.2	59.3	16.7	1.25	3.45
8	81.66	12.2	58.0	18.5	1.40	3.77
9	82.19	11.5	56.6	20.0	1.55	4.06
10	82.53	11.2	55.0	21.1	1.67	4.75

TABLA C.7

Rendimiento de productos en función de la conversión alcanzada en 10 s, Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Típica, 520°C y 535°C.

Catalizador desactivado hidrotérmicamente – Carga Maya						
T=520°C						
Tiempo de contacto [s]	Conversión* [%peso]	ACL [%peso]	GNA [%peso]	GLP [%peso]	GS [%peso]	Coque [%peso]
1	31.84	42.2	28.1	2.69	0.26	0.83
2	46.18	44.9	40.5	4.15	0.38	1.14
3	54.3	40.2	47.2	5.29	0.46	1.35
4	59.9	35.2	51.4	6.38	0.54	1.58
5	64.0	31.0	54.1	7.49	0.62	1.83
6	67.07	27.8	55.7	8.59	0.70	2.11
7	69.4	25.4	56.5	9.67	0.78	2.41
8	71.09	23.6	56.8	10.07	0.86	2.71
9	72.38	22.2	56.7	11.7	0.93	3.01
10	73.36	21.1	56.3	12.5	1.0	3.54
Catalizador desactivado hidrotérmicamente – Carga Maya						
T=535°C						
Tiempo de contacto [s]	Conversión* [%peso]	ACL [%peso]	GNA [%peso]	GLP [%peso]	GS [%peso]	Coque [%peso]
1	34.25	43.2	30.1	2.94	0.30	0.88
2	48.85	43.7	42.7	4.56	0.42	1.21
3	57.16	38.0	49.3	5.91	0.51	1.45
4	62.85	32.6	53.2	7.27	0.61	1.73
5	66.94	28.4	55.5	8.64	0.71	20.4
6	69.90	25.3	56.7	10.0	0.81	2.37
7	72.03	23.0	57.1	11.3	0.90	2.72
8	73.6	21.3	56.9	12.6	1.0	3.06
9	74.7	20.1	56.4	13.7	1.10	3.4
10	75.5	19.3	55.6	14.7	1.18	4.04

TABLA C.8

Rendimiento de productos en función de la conversión alcanzada en 10 s, Catalizador desactivado hidrotérmicamente-Carga Típica, 550°C y 565°C.

Catalizador desactivado hidrotérmicamente – Carga Maya						
T=550°C						
Tiempo de contacto [s]	Conversión* [%peso]	ACL [%peso]	GNA [%peso]	GLP [%peso]	GS [%peso]	Coque [%peso]
1	36.54	43.8	32.1	3.21	0.32	0.95
2	51.33	42.4	44.6	5.02	0.46	1.29
3	59.8	35.9	51.0	6.66	0.57	1.58
4	65.5	30.3	54.5	8.36	0.70	1.91
5	69.5	26.1	56.3	10.1	0.81	2.29
6	72.3	23.1	56.9	11.8	0.94	2.68
7	74.23	21.0	56.7	13.4	1.06	3.07
8	75.57	19.6	56.1	14.8	1.19	3.46
9	76.5	18.5	55.2	16.1	1.31	3.82
10	77.16	17.8	54.0	17.1	1.41	4.59
Catalizador desactivado hidrotérmicamente – Carga Maya						
T=565°C						
Tiempo de contacto [s]	Conversión* [%peso]	ACL [%peso]	GNA [%peso]	GLP [%peso]	GS [%peso]	Coque [%peso]
1	38.9	44.1	34.1	3.49	0.35	1.01
2	54.0	40.6	46.6	5.53	0.5	1.37
3	62.64	33.4	52.8	7.50	0.64	1.72
4	68.37	27.6	55.9	9.56	0.78	2.12
5	72.23	23.6	57.1	11.6	0.93	2.55
6	74.82	20.8	57.1	13.6	1.09	2.99
7	76.53	18.9	56.4	15.4	1.24	3.43
8	77.63	17.7	55.4	17.0	1.39	3.84
9	78.3	16.9	54.1	18.4	1.53	4.22
10	78.85	16.3	52.7	19.4	1.65	5.11