

"UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA"

UNIDAD-IZTAPALAPA

"DEPARTAMENTO DE INGENIERIA EN PROCESOS E HIDRÁULICA."



**"SIMULACION Y CONTROL DEL COMPORTAMIENTO DINAMICO
DE UNA UNIDAD DE DESINTEGRACION CATALITICA DE
GASOLEOS"**

TESIS

QUE PRESENTA EL INGENIERO QUIMICO

SERGIO ALONSO ROMERO

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA.**

MEXICO, D.F.

3 DE JUNIO DE 1994.

AGRADECIMIENTOS.

Para DIOS: que gracias a su ayuda he podido llegar a realizar una más de mis metas.

Para mi Padre: que aunque no esté aquí,
el apoyo moral que recibí de él seguirá siendo de
gran ayuda para el futuro.

Para mi Madre: por su comprensión, cariño y
apoyo moral fueron indispensables en el
desarrollo de este trabajo. *Te amo!*.

Para mi hermana: que de diversas formas
su ayuda sirvió para proseguir adelante en esta meta y
en mi vida.

A mis hermanos: por haber sido parte importante en la realización de este proyecto.

Gabriel.

Mario.

Javier.

Héctor Aniceto.

Victor Manuel.

Luis Ernesto.

Ignacio.

Juan Gerardo.

Jose Lucio.

A mi familia: por haberme otorgado su apoyo incondicional.

A mis compañeros de licenciatura:

Mario Hernandez, Alejandro Bernal, Cipriano Campos, Gerardo Carranza y
Juan Antonio Torres.

A mis compañeros de maestría:

Luis Medina, Mario Hernandez, Jorge del Real, Salvador, Laura Rojas, Martín
Hernández, Carlos Zavala.

A mis maestros sinodales:

Dr. Felipe López Isunza.

Dr. José de Jesús Alvarez Ramírez.

Dr. Richard Ruiz Martínez.

Ing. José Luis Cano.

A mis maestros: por haber ayudado en mi formación personal.

RESUMEN

Se estudia el comportamiento dinámico de un sistema reactor-regenerador de desintegración catalítica de gasóleos. El reactor se describe como un lecho transportado, donde el catalizador se pone en contacto con el hidrocarburo fluyendo ambos en flujo pistón, y donde se llevan a cabo las reacciones de cracking catalítico y deposición de coque sobre el mismo. El regenerador se describe como un arreglo de tanques idealmente agitados (CSTR), donde la combustión de coque depositado da lugar a la formación de CO y CO₂, y el catalizador regenerado es retroalimentado al reactor. Los estudios dinámicos analizan la respuesta del sistema reactor-regenerador a perturbaciones en las condiciones de operación. Adicionalmente, se llevan a cabo estudios a lazo cerrado considerando un esquema de control típico industrial (PI).

INDICE.

1.- Introducción.....	1
1.1 Orígenes geoquímicos del crudo.....	2
1.2 Catalizadores de cracking.....	3
1.3 Descripción del proceso.....	4
1.4 Definición del problema.....	8
1.5 Objetivos del trabajo.....	9
2.- Sistemas Reaccionantes.....	11
2.1 Lechos fluidizados y transportados.....	11
2.2 Reactor tipo tanque continuamente agitado.....	13
2.3 Reactor Flujo Pistón.....	17
2.4 Control convencional.....	21
3.- Modelación del FCC.....	26
3.1 Trabajos previos.....	26
3.2 Modelo utilizado.....	40
3.3 Solución numérica del modelo.....	46
4.- Resultados y Discusión.....	48
4.1 Estado Estacionario.....	48
4.1.1 Perfiles axiales del reactor.....	48
4.1.2 Los perfiles en el tiempo.....	51
4.2 Multiplicidad.....	55
4.3 Variación de las condiciones iniciales.....	59
4.3.1 Cantidad base de coque.....	59
4.3.2 Coeficiente de transferencia de masa.....	62
4.3.3 Efecto de la relación C/O y T_o	65
4.3.4 Temperatura de alimentación del gasóleo.....	70
4.4 Perturbaciones dinámicas en las variables de operación.....	74
4.4.1 Flujo de catalizador.....	74
4.4.2 Temperatura de alimentación del gasóleo.....	79
4.4.3 Flujo de gasóleo.....	84
4.4.4 Distinto tipo de gasóleo.....	87
4.4.5 Control.....	91

5.- Conclusiones.....	94
Nomenclatura.....	97
Bibliografía.....	100
Apéndices.....	103
Apéndice A: Recomendaciones sobre trabajos a futuro	103
Apéndice B: Deducción del modelo del regenerador.....	104
Apéndice C: Implementación del sistema de control.....	107

1.- INTRODUCCION.

El uso de productos químicos en la vida diaria es muy común actualmente, ya que se pueden encontrar tanto en una industria química como en un laboratorio escolar; más aún, en el propio hogar con toda la gama de productos de limpieza y desinfectantes que existen en el mercado. Por tal motivo, el estudio de los procesos químicos adquiere mucha importancia. Con frecuencia la parte medular de dichos procesos está en la planeación y diseño de los reactores químicos.

Un buen diseño y operación de un reactor es de vital importancia tanto económica como para el control de calidad del producto deseado. Como se sabe, su estudio se divide en dos extremos ideales; de esta manera, la mayor parte de los reactores reales se localizan entre estos dos límites.

El presente estudio describe el comportamiento de un tipo de sistema de mucha importancia en la industria química, especialmente la petrolera: la unidad de desintegración catalítica de gasóleos. Observando la poca información que se encuentra reportada en la literatura para describir este sistema, y debido a los grandes intereses económicos que estimula su estudio, se presenta la necesidad de obtener más información, para así entender mejor el proceso químico global a fin de mejorar la operación del proceso que se lleva a cabo en la industria.

El propósito de este trabajo es el de analizar y cuantificar los efectos provocados al modificar las variables de operación sobre el funcionamiento del sistema reactor-regenerador de una unidad de desintegración catalítica de gasóleos. El análisis se hace tomando como base un modelo del reactor propuesto (López-Isunza, 1992); para el regenerador se propone uno que supone que el lecho fluidizado del regenerador se comporta como un reactor tipo tanque a régimen continuo e idealmente agitado, el cual facilita el desarrollo del estudio de control que también se realiza.

De esta forma se analizan las respuestas con el modelo propuesto a base de diversas simulaciones por computadora. Se realizan cambios en las condiciones de las variables de entrada, perturbaciones dinámicas en las condiciones de operación, se estudia el estado estacionario en el que se opera y la posible existencia de varios estados estacionarios (multiplicidad), y se implementa un



algoritmo de control convencional de temperatura (PI) tanto para el reactor como para el regenerador.

1.1 ORIGENES GEOQUIMICOS DEL CRUDO^[17,26]

Existe una evidencia convincente de que los orígenes del petróleo conocido en la actualidad está derivado de material biológico de eras pasadas, particularmente de plantas marinas, tales como el plancton. Mucho de esto ocurrió en la era Mesozoica y en el período Terciario, eras geológicas en las cuales existió la mayor producción de hidrocarburos a partir de los seres vegetales que iban pereciendo. Esto se llevó a cabo a través de un proceso muy complejo que asocia la existencia en el petróleo de heteroátomos como nitrógeno, oxígeno y azufre; junto con la presencia de agentes orgánicos como lípidos, proteínas, etc.

La mayoría de los componentes que constituyen el petróleo son parafinas, naftalenos o cicloparafinas y aromáticos; las olefinas no están generalmente presentes. También contiene impurezas tales como sulfuros, nitrógeno, metales, etc., así como residuos de carbono (lo cual está altamente relacionado con la deposición de coque en el catalizador durante el cracking). Estas impurezas a veces son benéficas para algunas partes del proceso; sin embargo, en otras causan serios problemas de desactivación y contaminación del catalizador. El número de átomos de carbono en los hidrocarburos del petróleo varía desde 1 y 4 hasta 60 como máximo, mientras que los heteroátomos que contienen las resinas y los asfaltenos pueden ser muy grande y producir un compuesto orgánico con peso molecular de más de cien.

Los componentes de nitrógeno en el petróleo están principalmente concentrados en las fracciones pesadas y en el residuo, particularmente en las partes de resina y asfaltenos. Sus niveles varían desde menos del 0.1% en unos crudos hasta 0.66% en otros (representado más del 10% de compuestos nitrogenados).

Un rango de 20 a 200 ppm de metales es típico en la mayoría de los crudos del mundo, como en los provenientes de Estados Unidos. Los originarios de Venezuela varían desde 300 a 1500 ppm en Níquel y Vanadio. Cerca de la mitad de los metales de la tabla periódica han sido identificados



en el petróleo, pero los más abundantes son los que a continuación se mencionan: Vanadio, Níquel, Fierro y Cobre.

1.2 CATALIZADORES DE CRACKING.^[17,26]

Los primeros catalizadores utilizados industrialmente fueron las arcillas naturales, como la bentonita, cuyos principales componentes eran la monmorillonita y alúmino-silicatos hidratados conteniendo un poco de magnesio. Estos eran activados por medio de un tratamiento ácido que modificaba considerablemente sus propiedades físicas y químicas, aumentando el área superficial y la porosidad de tal forma que los sitios activos favorecían el cracking de hidrocarburos por medio de intercambios iónicos. Sin embargo, debido a la deposición de impurezas, estos catalizadores eran fácilmente envenenados con derivados de azufre contenidos en la alimentación que era tratada. Este problema resuelto cuando se empezaron a utilizar las caolinitas, las cuales eran cuidadosamente purificadas de metales contaminantes por medio de un tratamiento químico complementario.

Las arcillas naturales fueron pronto reemplazadas por catalizadores sintéticos. El primero de ellos fue desarrollado en 1940 en los laboratorios de Houdry Process Corporation. Estos catalizadores, que contienen alúmino-silicatos, producen gasolina de alto octano. Bajo condiciones de operación típicas en el cracking catalítico, muestran una estabilidad térmica y resistencia a esfuerzos mecánicos muy aceptable; y, aunado a su menor precio, resultan ser más atractivos que las arcillas naturales acidificadas.

Varias combinaciones de óxidos metálicos han sido probadas en lugar de alúmino-silicatos en el proceso de cracking, como alúmina con boro, sílica-zirconia, etc. Una de las más interesantes formulaciones ha sido una combinación de sílica con magnesia, la cual se comporta de una manera similar a las arcillas naturales acidificadas, con gran producción de gasolina, solo que su índice de octano es más bajo en varias unidades que las que se obtienen por medio de catalizadores de sílico-alúmina; y, además de esto, su estabilidad es pobre. Debido a eso tales catalizadores han tenido un campo de aplicación restringido, y son más comúnmente utilizados por plantas en las cuales las fracciones pesadas se convierten en destilados medios.



La tecnología de la producción de catalizadores usados en el cracking no cambió mucho hasta 1962, cuando menos en lo concerniente a la producción de gasolina, hasta que apareció la tercera generación de catalizadores: las zeolitas, las cuales revolucionaron la industria de refinación de petróleo. La preparación de zeolitas sintéticas fue propuesta por Barrer (Decrooq, 1989) y fue implementada por Union Carbide: se comienza con una solución de alúmino-silicato y aluminato de sodio en un medio fuertemente ácido. La mezcla es calentada a 100-125°C de 5 a 10 horas; después es enfriada y los cristales formados son lavados y secados a 150°C. El producto es un polvo fino, cuyas propiedades físicas y químicas cambian de acuerdo a la forma de su preparación, la cual depende de concentración de los reactivos, pH, temperatura, etc. Estos catalizadores son todavía de 10 a 100 veces más activos que los utilizados antes de 1962. Esto significa que, bajo las mismas condiciones, su uso aumenta considerablemente la capacidad existente en las plantas industriales. Las zeolitas aparecen en el mercado en 1964 y en 1968 ya son usadas en el 85% de las plantas debido a que son catalizadores más selectivos.

La vida activa de las zeolitas se acorta por la exposición a altas temperaturas durante largos períodos de tiempo, por eso se desea reducir al mínimo el tiempo de residencia del catalizador en las partes del proceso donde se registran elevadas temperaturas. La regeneración del catalizador se lleva a cabo bajo condiciones críticas de temperatura, y es donde se desea disminuir el tiempo de exposición a un mínimo; un método para llevar a cabo esto es realizar la regeneración en dos pasos, además de reducir el riesgo del sobrequemado (oxidación de CO a CO₂). La relación es de 4:1 entre los tiempos de residencia de las dos etapas (Yates, 1988).

1.3 DESCRIPCION DEL PROCESO DE CRACKING.^[17,23,26]

Una moderna configuración de una planta de cracking catalítico que utiliza un catalizador de zeolita de gran actividad se muestra en la figura 1 y está formada principalmente por un tubo elevador o reactor, donde se lleva a cabo el cracking del gasóleo; un separador de los productos; un regenerador de catalizador desactivado y los medios de transporte para la circulación del catalizador, además de otros equipos auxiliares necesarios (ciclones, tubos de conexión, sopladores de aire, calderas de vapor, intercambiadores de calor para precalentar la alimentación, etc).



El proceso de cracking se lleva a cabo de la manera descrita a continuación.

El gasóleo fresco puede ser alimentado al reactor por dos orígenes distintos: a 178°C desde una planta de refinación adyacente; o bien, a 65°C desde los tanques de almacenamiento. En ambos casos, antes de ser utilizado es bombeado a través de intercambiadores de calor y un calentador para que adquiera una temperatura adecuada.

Al gasóleo caliente se le añade una corriente de recirculación interna de hidrocarburos pesados proveniente del mismo reactor (aprox. 5% de la cantidad total alimentada), la cual contiene el catalizador que, inevitablemente, fue arrastrado junto con los productos en la separación que se realiza en la parte superior. En la parte inicial, el catalizador proveniente del regenerador se combina con vapor de dispersión; la carga (gasóleo y recirculación) es alimentada al reactor a través de un juego de 6 boquillas distribuidas simétricamente; dentro del reactor, la carga se mezcla con el catalizador en circulación y con el vapor. El catalizador caliente eleva la temperatura de la mezcla de hidrocarburos alimentada, proporcionando el calor necesario para que las reacciones de desintegración y deposición de coque se lleven a cabo. La temperatura de salida de la mezcla total se controla por la admisión de catalizador mediante una válvula de deslizamiento. Esta temperatura debe estar entre 520-530°C, como máximo, por razones de seguridad en el regenerador.

Tomando en cuenta que la reacción de desintegración se lleva a cabo rápidamente, el diámetro del reactor ha sido aumentado en forma gradual para compensar el aumento de volumen de los productos y proporcionar el tiempo de residencia deseado. Al salir del reactor, la mezcla fluye a través de una línea de transferencia hasta la cámara de separación en donde ocurre la separación del catalizador y los productos vaporizados.

En el separador, los productos de la desintegración y el vapor de agua utilizado fluyen hacia la parte superior para salir a través de cuatro juegos de ciclones. El catalizador que es arrastrado junto con estos vapores es separado y regresado al fondo. La mayor parte de los vapores fluyen horizontalmente por las ventanas laterales de los ciclones, mientras que el catalizador fluye hacia abajo por gravedad. Los hidrocarburos obtenidos son llevados del separador a una fraccionadora adyacente.



El catalizador desactivado procedente del separador pasa a través de un cono dentro de un agotador, el cual se encuentra inmediatamente debajo del separador y cuenta con discos y mamparas atornillados para asegurar el contacto eficiente del catalizador que fluye hacia abajo con el vapor de agotamiento que fluye a contracorriente, con el fin de eliminar los hidrocarburos que hayan quedado atrapados todavía. Una válvula controla el nivel del lecho superior del agotador.

Del agotador, el catalizador fluye en forma de fase densa y desciende por un tubo hasta el fondo de un pozo dentro del regenerador. Existen 8 boquillas de aireación con vapor para asegurar el flujo uniforme y hacia abajo del catalizador; éste va llenando el pozo hasta que derrama para ser distribuido por tres mezcladores. El catalizador derramado del pozo es distribuido a un primer paso de regeneración, en donde el aire se alimenta a través de un plato con orificios. Aquí es quemado el 80% de carbón y, dependiendo de la operación, se alcanzan temperaturas desde 607° hasta 641°C. El catalizador del primer paso fluye a través de las ranuras de una placa de contención hacia el segundo paso. El aire es alimentado al segundo paso a través de un distribuidor tubular diseñado para proporcionar una cantidad uniforme de aire en toda la superficie inferior de este paso y permitir su ajuste para flujos bajos. En el segundo paso se quema el resto del carbón a temperaturas más elevadas, 627°C aproximadamente.

El aire atraviesa el lecho fluidizado donde se lleva a cabo la combustión, y asciende a la fase diluida donde 6 juegos de ciclones, cada uno con dos pasos, regresan el catalizador arrastrado hacia la cama inferior. Después de pasar por los ciclones, el gas de combustión fluye a través de una válvula que restringe su paso para controlar la presión en el regenerador.

El soplador de aire que se utiliza para hacer fluir el aire de combustión es movido por una turbina de vapor. Un calentador de aire es usado durante los períodos de arranque para dar el calor requerido para elevar la temperatura del lecho del regenerador al nivel necesario para iniciar la combustión del aceite antorcha, el cual es usado para elevar la temperatura aún todavía más. Este aceite hace las veces de carbón cuando el coque no se ha producido en el reactor, o bien, cuando no se produce una cantidad suficiente durante la operación normal del proceso.

Un anillo de vapor ha sido instalado en la parte más alta del regenerador para purgar



este espacio y eliminar los gases de combustión del área donde se encuentran los ciclones y disminuir el riesgo de sobrequemado. También se utiliza para abatir la temperatura de los gases de salida en unos 28°C. Para evitar o disminuir el riesgo de temperaturas extremas, se dispone de espreas de emergencia en el regenerador, arriba del lecho. Con el objeto de mantener un grado razonable de fluidización y prevenir el flujo inverso de catalizador dentro de los anillos y líneas de aire en el caso de una falla del soplador, se ha provisto de vapor de emergencia en la base del plato distribuidor de aire.

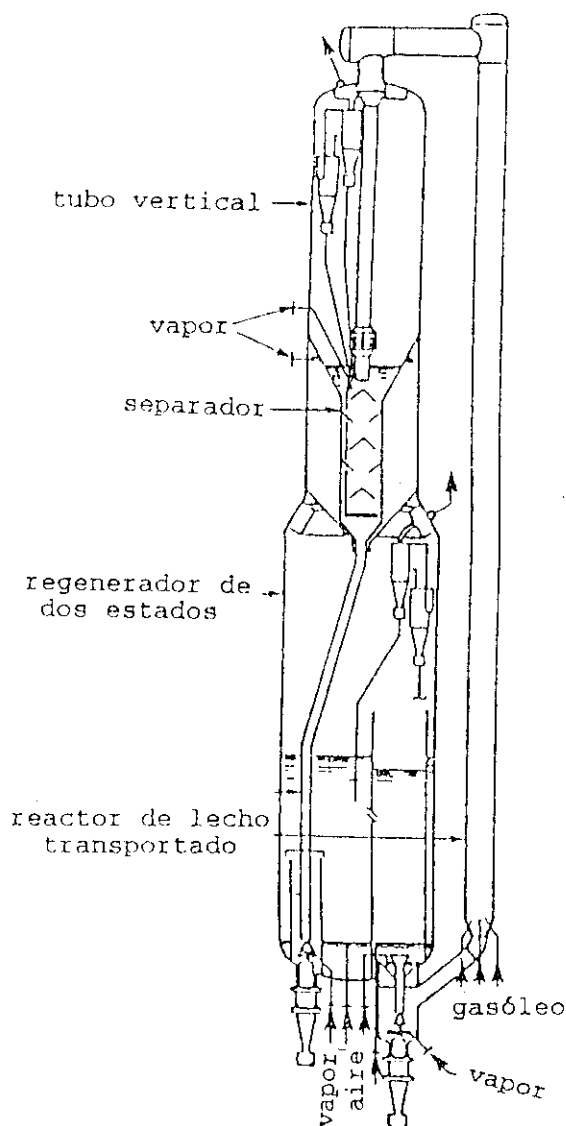


Fig. 1. Diagrama de una unidad de desintegración catalítica de gasóleos.



La velocidad de combustión del coque depende de la presión parcial del oxígeno en el lecho denso. Para evitar el quemado posterior del CO en la región del lecho diluido (freeboard) del regenerador, debida a un exceso de oxígeno, se alimenta aire con cantidades casi estequiométricas de aquél. De hecho, tiene un exceso aproximado del 2% (11.5kg de aire/kg de catalizador con coque depositado), y su concentración en los gases de salida debe estar por debajo del 1%. Una buena distribución del aire de fluidización es crucial para asegurar que este criterio se mantenga (Polhenz, 1963; Kurihara, 1968; Lee y Kulegman, 1973; Wollanston et al, 1975; Krishna y Parking, 1983; Arandes y de Lasa, 1992).

El balance energético del sistema es vital para su operación óptima. Esto depende de las condiciones en ambos reactores, ya que el calor generado por la combustión del coque en el regenerador debe ser suficiente para que con esa energía en el reactor puedan llevarse a cabo las reacciones de desintegración catalítica del gasóleo.

1.4 DEFINICION DEL PROBLEMA.

La optimización de la operación de una unidad de desintegración catalítica de gasóleos está motivada por grandes incentivos económicos. Si se aumenta la producción de gasolina las ganancias extras de una industria crecen considerablemente. Una elevación del 1% en la conversión puede dar lugar a más de 1.5 millones de dólares de ganancias extras (3.5 actuales), para una planta típica de FCC que procesa 50,000 barriles diarios (Lee y Weekman, 1973; Wollanston et al, 1975; Krishna y Parking, 1985).

Los conceptos aportados a partir de investigaciones realizadas anteriormente (v.gr. multiplicidad, comportamiento dinámico, etc.) son de mucho valor para el presente estudio. Sin embargo, a pesar de la importancia de este proceso en la industria del petróleo, los estudios de simulación basados en modelos matemáticos que tomen en cuenta las principales características del proceso no son muchos, aún cuando se conoce que algunos de ellos han sido desarrollados y también patentados por las mismas compañías que realizan la investigación (Amoco Oil, Shell Co., Mobil Oil, Gulf Co). Además, los parámetros y las condiciones de operación son diferentes para cada modelo propuesto (Lee y Weekman, 1973).



Este proceso ha estado en operación por muchos años, pero aún no se sabe con exactitud su comportamiento global (Weekman y Nace, 1970; Venuto y Habib, 1979). Esto es debido a la compleja interacción entre el reactor y el regenerador, a las reacciones catalíticas que se llevan a cabo, a la incertidumbre en la naturaleza del coque formado y a la hidrodinámica de ambos reactores (Venuto y Habib, 1979).

Por estas razones se considera necesaria la construcción de nuevos modelos que consideren el comportamiento dinámico de ambos reactores, su interacción y las reacciones que se llevan a cabo en cada uno utilizando la información disponible en la literatura e industrialmente.

Ya existe un modelo particular (López-Isunza, 1992) que se adapta satisfactoriamente a lo observado en el proceso de cracking. Continuando con esta línea de investigación, se propone un modelo más sencillo para el regenerador que describa adecuadamente la dinámica del sistema. Además, se desea implementar un algoritmo de control retroalimentado, del tipo utilizado industrialmente (PI), controlando y manipulando las mismas variables como se hace en la industria (Pohlenz, 1963).

1.5 OBJETIVOS.

El objetivo general del presente trabajo es el siguiente:

"Estudiar el comportamiento dinámico del sistema reactor-regenerador de una unidad de desintegración catalítica de gasóleos".

Los objetivos particulares a cumplir son los siguientes:

1.- Proponer un modelo sencillo para el regenerador que sea adecuado para estudios de control.

2.- Encontrar los valores adecuados de los parámetros del modelo de tal forma que reproduzca las características dinámicas mostradas industrialmente y en la literatura.



3.- Acoplar el modelo propuesto a un modelo del reactor ya existente (López-Isunza, 1992) y analizar la respuesta dinámica del sistema acoplado reactor-regenerador a lazo abierto ante manipulaciones en las condiciones iniciales y diferentes perturbaciones en las variables de operación.

4.- Implementar un algoritmo de control retroalimentado (PI) de temperatura en el modelo del sistema reactor-regenerador y analizar la respuesta dinámica del sistema a lazo cerrado ante diferentes perturbaciones en las condiciones de operación.



2.- SISTEMAS REACCIONANTES.

2.1 LECHOS FLUIDIZADOS Y TRANSPORTADOS.^[8]

La fluidización es la operación por medio de la cual sólidos finos son transformados a un estado de suspensión al estar en contacto con un fluido. Al pasar un fluido a través de partículas finas que se encuentran inmóviles lo hace entre los espacios vacíos del lecho, lo cual corresponde a un lecho fijo, es decir, cuando la velocidad del fluido es tan pequeña que no alcanzan, si acaso, a reacomodarse las partículas del lecho de sólidos.

Si el flujo de fluido se incrementa, las partículas comienzan a desacomodarse, vibran y se mueven en áreas muy restringidas. Esto es un lecho expandido.

A una velocidad todavía más elevada del fluido, pero hasta cierto límite, todas las partículas pueden quedar suspendidas entre el fluido que pasa a través de ellas. En este punto la fuerza de fricción entre una partícula y el fluido contrarresta el peso de ella y la componente de la fuerza vertical (el peso) de la partícula desaparece. Entonces, la disminución de la presión en cualquier sección del lecho es igual al peso de todas las partículas en la sección. Bajo estas condiciones el lecho es considerado como fluidizado y el gas se desplaza a una velocidad característica, la cual es denominada velocidad mínima de fluidización.

Con el incremento de la velocidad del gas por encima de la velocidad mínima de fluidización grandes inestabilidades son encontradas en los patrones de flujo, formándose burbujas y canales dentro del lecho de sólidos. A más alta velocidad la agitación comienza a ser más violenta y el movimiento de los sólidos es más vigoroso. El lecho no se expande demasiado respecto al volumen que tendría a fluidización mínima. Este es el llamado lecho fluidizado agregado, lecho fluidizado heterogéneo, o simplemente lecho fluidizado. Las burbujas formadas pueden coalescer para formar otras más grandes. Estas burbujas también llevan una cauda de partículas detrás, las cuales son arrastradas formando lo que se denomina fase nube.



Se considera que el gas y sólido forman parte de la región de lecho denso hasta la altura delimitada por la superficie superior del lecho, y la región que está encima de la superficie de sólidos se denomina lecho diluido (freeboard). Sin embargo, a una velocidad del fluido muy elevada, la velocidad terminal del sólido se sobrepasa y el límite superior del lecho desaparece, entrando en otro sistema donde los sólidos son llevados juntos con la corriente del fluido, dando origen a lo que se denomina lecho transportado o transporte neumático de sólidos.

Analizando los diferentes regimenes de la fluidización se observa que el reactor se comporta como un lecho transportado, es decir, el gasóleo vaporizado arrastra junto con él al catalizador en flujo pistón a lo largo del tubo donde se lleva a cabo la desintegración catalítica del mismo. Esto ha sido demostrado adecuadamente (Paraskos et al., 1976; López-Isunza, 1992); aunque existen fenómenos que deberían tomarse en cuenta debido al comportamiento hidrodinámico inherente al flujo de las partículas de gasóleo y de catalizador (Yates, 1988), como la dispersión radial. Por ejemplo, en un reactor comercial en operación normal la velocidad de los sólidos es menor que la de los vapores; grandes velocidades de gas aumentan la velocidad radial de las partículas en el reactor. Pruebas con un reactor comercial han sido reportadas (Yates, 1988) en las cuales la distribución axial y radial de sólidos fueron medidas usando trazadores radiactivos. Densidades locales de 1000kg/m^3 se observaron cerca de las paredes del reactor, mientras que en el centro los valores son del orden de 50kg/m^3 (Venuto y Habib, 1978). Resultados similares han sido reportados (Yates, 1988) con reactores operados con una alimentación de 3000ton/día y en los cuales los perfiles de concentración fueron medidos con Cesio radiactivo, el cual podía moverse horizontalmente en el reactor.

El regenerador se comporta como un lecho fluidizado y, debido al alto grado de mezclado que presentan este tipo de reactores, es posible representar su comportamiento como un reactor continuo con mezclado ideal. Esta aproximación ya ha sido adoptada adecuadamente por otros autores (Kurihara, 1967; Lee y Kulegman, 1973; Eng et al, 1974; Arandes y de Lasa, 1992), lo cual permitirá simplificar el modelo considerablemente.



2.2 REACTOR TIPO TANQUE CONTINUO IDEALMENTE AGITADO. [36, 47]

Una región perfectamente mezclada de composición uniforme C y temperatura uniforme T es el concepto para el modelo más simple de reactor: reactor tipo tanque a régimen continuo e idealmente agitado.

Para un balance de materia bajo el concepto de *acumulación = entradas - salidas*, y tomando en cuenta la generación por reacción química, se obtiene el siguiente balance de masa

$$\frac{d(VC_i)}{dt} = q_o C_{oi} - q C_i + \sum_j \nu_j R_j \quad (1)$$

donde V = volumen de la mezcla reaccionante.

q_o = flujo de la alimentación incluyendo materiales inertes que puedan encontrarse presentes.

C_{oi} = concentración del componente i en la alimentación.

q = flujo de salida del reactor.

C_i = concentración de salida del componente i .

ν = coeficiente estequiométrico del componente i en la reacción j .

R_j = velocidad de desaparición del componente i debido a la reacción j .

Considerando que la velocidad de reacción es comúnmente una función de C y de T , otro balance tiene que ser tomado en cuenta: la variación de la temperatura con respecto al tiempo, la cual es descrita de la siguiente manera:

$$C_p \frac{d(VT)}{dt} = C_p(q_o T_o - qT) + \sum_j (-\Delta H_j) V R_j - U(T - T_\infty) \quad (2)$$

en la que los términos son análogos a los de la ec. 1., excepto por el último, que es considerado debido a que algunas veces es necesario transferir calor con el exterior por medio de una chaqueta de calentamiento o enfriamiento. Las demás variables se definen como

C_p = capacidad calorífica por unidad de volumen de material



T_o = temperatura de alimentación.

ΔH_j = calor de reacción por mol de producto j formado.

U = coeficiente total de transferencia de calor.

T_w = temperatura ambiente, o en su caso, la del fluido que enfría o calienta el reactor.

El paralelismo entre las ecs. 1 y 2 puede hacerse más obvio definiendo una temperatura reducida $\eta = CpT/\Delta H$. Utilizando esta relación en la ec. 2, se obtiene, para un volumen constante del reactor, la siguiente ecuación:

$$V \frac{d\eta}{dt} = q(\eta_o - \eta) + VR - \frac{U}{Cp}(\eta - \eta_w) \quad (3)$$

Cuando la reacción se lleva a cabo con dos o más reactivos, la ec. 1 define el balance de materia para cada componente i de la siguiente forma

$$V \frac{dC_i}{dt} = q(C_{oi} - C_i) - VR(C_i C_j) \quad (4)$$

y para los productos j

$$V \frac{dC_j}{dt} = q(C_{oj} - C_j) + \gamma VR(C_i C_j) \quad (5)$$

donde el cambio de signo y el coeficiente γ en el último término de la ec. 5 es originado por la estequiometría de la reacción, suponiendo la formación de Γ moles de producto por cada mol de reactivo base consumido. Por supuesto, si el reactor no puede ser mantenido a una temperatura razonablemente constante, la reacción dependerá también de la temperatura y la ec. 2 tiene que ser combinada con las ecs. 4 y 5. Esto sucede porque el término de reacción $R(T, C)$ es generalmente no lineal, el cual obedece la ley de Arrhenius de la forma siguiente:

$$R(T, C_i, C_j) = k_o C_i^m C_j^n \exp(-Q/T) \quad (6)$$

donde m y n son los respectivos órdenes de reacción de reactivos y productos.



Los estados estacionarios de un CSTR pueden ser encontrados buscando los valores C_p , C_{sf} y T_s para los cuales las derivadas de las ec. 3, 4 y 5 son iguales a cero:

$$0 = q(C_{sf} - C_p) - VR(C_p C_p) \quad (7)$$

$$0 = q(C_{sf} - C_p) + \gamma VR(C_p C_p) \quad (8)$$

$$0 = q(\eta_o - \eta) + VR - \frac{U}{Cp}(\eta - \eta_w) \quad (9)$$

tomando la dependencia de la temperatura en el término de reacción de acuerdo a la relación de Arrhenius (Ec. 6). La existencia de la no linealidad debida a la relación de Arrhenius es lo que provoca que puedan encontrarse varias soluciones de las ecs. 7-9 para un mismo conjunto de parámetros de operación, pero diferentes condiciones iniciales.

Hasta en la forma más simple el análisis de un CSTR debe considerar los balances de energía. Como una consecuencia, los posibles estados estacionarios que se pueden encontrar al resolver las ecs. 7-9 requerirán de una tediosa manipulación algebraica, lo cual algunas veces ni siquiera es posible realizar, para encontrar una variable de manera explícita. Como esto algunas veces no es posible, entonces se deberán resolver las ecs. 7-9 numéricamente, para un grupo dado de parámetros. Para realizar esto se definen el calor generado (el término de reacción) y el calor absorbido (el término de entrada menos salidas más el calor absorbido o cedido por la chaqueta) de la siguiente manera:

$$Q_g = V\Delta HR(C_p, C_p, T) \quad (10)$$

$$Q_r = \Delta H[q(\eta - \eta_o) + \frac{U}{Cp}(\eta - \eta_w)] \quad (11)$$

La ec. 10 tiene una forma sigmoideal como la mostrada en las Figs. 2 y 3 para el calor generado. Cuando la función lineal Q_r es sobrepuesta sobre el mismo diagrama es evidente que $Q_g = Q_r$ en algún punto definido, lo cual define uno o más estados estacionarios, el o los cuales corresponden a cada intersección, dependiendo de los parámetros de determinan la pendiente de Q_r .



Examinando los diagramas se observa que un estado estable puede ser muy sensible a pequeños cambios en los parámetros, si las condiciones dan lugar a una triple intersección.

Por ejemplo, la línea de Q_r puede moverse de A hacia C, o bien, de E hasta G, produciendo un cambio radical en la composición y temperatura del reactor. Cuando una variación en la temperatura ocurre de manera súbita, puede dar lugar a que el sistema se desplace al punto superior, llamado "ignición". Si la variación es a la inversa, el punto que se obtiene es el de "extinción", suponiendo que el reactor opera en el punto intermedio. Este es el resultado de una gran sensibilidad a algún parámetro del reactor.

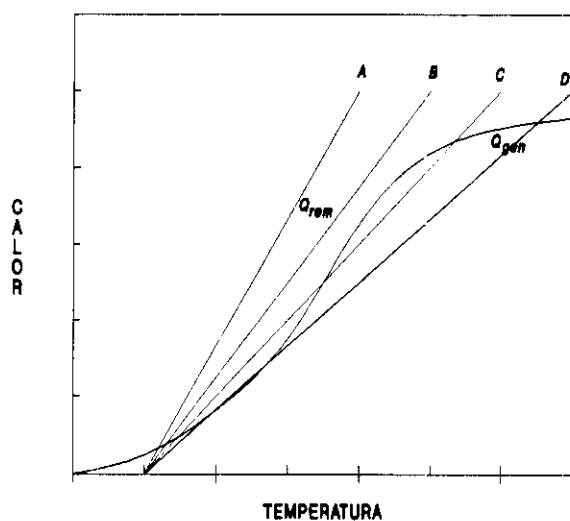


Fig. 2.- Multiplicidad para un RTCA a diferentes pendientes de la línea de calor removido.

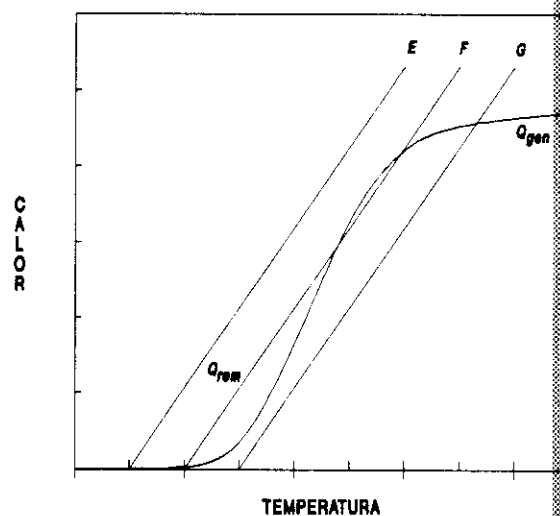


Fig. 3.- Multiplicidad para un RTCA con la línea de calor removido para diferentes temperaturas de entrada.

La estabilidad del estado estacionario está determinada por las pendientes. Si la pendiente de Q_r es mayor que la correspondiente al Q_g el estado estacionario se considera estable, y en el caso inverso, inestable.

Como el diagrama es útil para el análisis de multiplicidad, éste también es válido para



sistemas multifásicos de orden dos o más. Nuevamente, la habilidad para reducir las ecuaciones a una sola variable es esencial.

En el caso de partículas de catalizador con un fluido, puede considerarse cada gránulo de manera individual como un microrreactor; o bien, describir el conjunto de partículas utilizando coeficientes de transferencia de masa y calor. Si se utiliza este último criterio se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$V \frac{dC_1}{dt} = q(C_o - C_1) + \kappa_g(C_2 - C_1) \quad (12)$$

$$VC_p \frac{dT_1}{dt} = qC_p(T_o - T_1) + h(T_2 - T_1) + U(T_w - T_1) \quad (13)$$

$$V \frac{dC_2}{dt} = \kappa_g(C_1 - C_2) - VR(C_2, T_2) \quad (14)$$

$$VC_p \frac{dT_2}{dt} = h(T_1 - T_2) + \Delta HVR(C_2, T_2) \quad (15)$$

donde h y κ_g son los coeficientes de transferencia de calor y masa, respectivamente; y el subíndice 1 denota la fase 1 y el subíndice 2 denota la fase 2 (donde se lleva a cabo la reacción).

2.3 REACTOR DE FLUJO PISTON.^[36,37]

En contraste con el reactor tipo TCA, algunos sistemas físicos son descritos adecuadamente utilizando un reactor que no está del todo bien mezclado. Levenspiel (Perlmutter, 1972) ha demostrado que cuanto más pequeño sea el volumen de la mezcla reaccionante mejores conversiones pueden obtenerse en reactores que están, de hecho, totalmente sin mezclar. Además, existen otras ventajas mecánicas relacionadas con los requerimientos de transferencia de calor del empacado del lecho y mantenimiento del reactor. Para formular un modelo para un sistema así se considera una concentración C_o y una temperatura reducida η_o a la entrada del tubo y un flujo en dirección axial z sin retromezclado con velocidad uniforme v . Se supone que no hay gradientes



radiales de velocidad, composición y temperatura. Por supuesto, las dos últimas cambian axialmente y con el tiempo. El objetivo del modelo propuesto es describir estos cambios.

Un balance de masa sobre un segmento diferencial de tubo, pero similar al producido por medio de la ec. 1 da lugar, en este caso, una ecuación diferencial parcial en tiempo y en espacio que se muestra a continuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial z} - R \quad (16)$$

El correspondiente balance de energía es el siguiente

$$C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -C_p v \frac{\partial T}{\partial z} + \Delta h R - h(T - T_w) \quad (17)$$

donde h es el coeficiente de transferencia de calor de la pared, cuyas unidades incluyen el volumen del reactor tubular. En términos de la temperatura reducida se obtiene

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -v \frac{\partial \eta}{\partial z} + R - \frac{h}{C_p} (\eta - \eta_w) \quad (18)$$

Las ecs. 12 y 14 son un modelo del reactor usualmente denominado reactor tubular en flujo pistón debido a que toda la variación se da en la dirección axial, es decir, es como si el elemento diferencial de reacción se moviera a través del tubo con velocidad constante, intercambiando solo calor con los alrededores. Como antes, una descripción completa requiere que las condiciones iniciales y de frontera sean especificadas. En este caso, perfiles iniciales de concentración y temperatura son necesarios, así como las condiciones finales para un tiempo dado.

Desviaciones del flujo pistón idealizado pueden producirse debido a un gran número de circunstancias. Cuando el efecto es una consecuencia de un gran número de eventos, como por ejemplo, la adsorción del reactivo en el lecho de catalizador hacen necesaria aplicar la ley de Fick de la difusión, lo cual produce la siguiente modificación al modelo definiendo lo que se denomina



dispersión o mezclado axial:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - R \quad (19)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} - v \frac{\partial \eta}{\partial z} + R - \frac{h}{Cp} (\eta - \eta_w) \quad (20)$$

donde los coeficientes D y α no son difusividades verdaderas, sino coeficientes totales de dispersión de masa y temperatura. Las condiciones de frontera para este modelo son las mismas para el primer caso, solo que ahora son necesarias dos condiciones de frontera más en espacio.

La no idealidad que justifica la inclusión de términos de dispersión es también aplicable en la dirección radial. Un gradiente de temperatura apreciable es esperado, independientemente del calor generado por la reacción en el centro del tubo y el absorbido en la pared del mismo, debido a las condiciones hidrodinámicas que se presentan en un reactor de este tipo. Además, los gradientes de concentración resultan del incremento de la reacción a más altas temperaturas (caso de reacción exotérmica). Utilizando la simetría radial de la geometría tubular se llega a un modelo bidimensional en términos del radio Y y de los coeficientes de dispersión

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial C}{\partial Y} \right] - v \frac{\partial C}{\partial z} - R \quad (21)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \alpha \left[\frac{\partial^2 \eta}{\partial Y^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial \eta}{\partial Y} \right] - v \frac{\partial \eta}{\partial z} - R \quad (22)$$

Evidencias experimentales y análisis teóricos demuestran que los coeficientes de dispersión axial y radial no son los mismos para un lecho empacado. El primero es diez veces mayor, aproximadamente. Para este caso, nuevamente, son necesarias dos condiciones de frontera, una de las cuales puede contener el calor removido a través de la pared, y la otra la simetría del sistema.

En lechos empacados cada partícula puede tratarse individualmente, como en el RTCA,



si tomamos una dimensión y partículas esféricas activas solo en una monocapa superficial se obtiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - R \quad (23)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} + R \quad (24)$$

las cuales necesitan sus condiciones iniciales y de frontera respectivas.

Alternativamente, si los flujos de masa y calor son conocidos a través de los coeficientes de transferencia correspondientes, se tendrá que:

$$D \frac{\partial C}{\partial t} = k_g (C_o - C), \quad z=l \quad (25)$$

$$\alpha \frac{\partial \eta}{\partial t} = h_g (\eta_o - \eta), \quad z=l \quad (26)$$

donde los nuevos parámetros k_g y h_g son los coeficientes de transferencia de masa y calor totales entre ambas fases, respectivamente, incluyendo el area efectiva de transferencia interfacial.

Suponiendo flujo pistón, que toda la reacción se lleva a cabo dentro del sólido y que ella sólo es afectada por la transferencia de calor entre las fases el modelo resultante es

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -v \frac{\partial C_1}{\partial z} + k_p (C - C_1) \quad (27)$$

$$\frac{\partial \eta_1}{\partial t} = -v \frac{\partial \eta_1}{\partial z} + \frac{h_p}{C_p} (\eta - \eta_1) - \frac{h_p}{C_p} (\eta - \eta_w) \quad (28)$$

donde k_p y h_g son coeficientes de transferencia de masa y calor, respectivamente, y el subíndice p diferencia a éstos respecto a los utilizados en el RTCA.



Cuando un reactor de flujo pistón tiene un perfil único de estado estacionario, es necesario especificar un conjunto dado de parámetros que son, ordinariamente, v , T_w y h . El efecto de estas variables puede ser sorprendente, ya que pueden obtenerse zonas calientes o máximos en temperatura en un punto a lo largo del reactor, inestabilidad en el estado estacionario, o bien, varios de éstos para un mismo conjunto de parámetros. Se ha demostrado la existencia de multiplicidad en ese tipo de reactores, especialmente cuando existe retromezclado, dispersión o recirculación.

Sin embargo, no es posible encontrar varios perfiles axiales de concentración y temperatura al mismo tiempo para las mismas condiciones de operación. Estos se producen a partir de diferentes condiciones iniciales.

2.4 CONTROL RETROALIMENTADO CONVENCIONAL. ^[38,39]

Una planta química es un arreglo de unidades de proceso integrados una con otra de manera racional y sistemática. El objetivo de la planta es convertir ciertos materiales o materias primas iniciales en productos particularmente deseados, de modo que exista un beneficio económico. Durante su funcionamiento, se tienen que satisfacer varios requerimientos impuestos por el diseñador, como pueden ser seguridad, especificaciones del producto, restricciones ambientales, limitaciones en las condiciones de operación, económicas, etc.

Todos estos requerimientos son monitoreados en la operación de la planta y por manipulaciones externas para garantizar la satisfacción de los objetivos operacionales (control del proceso).

Existen cuatro clases de necesidades que un sistema de control tiene que satisfacer (objetivos de control):

- a) Contrarrestar la influencia de perturbaciones externas.
- b) Asegurar la estabilidad de un proceso químico; es decir, operar alrededor de un punto sin grandes desviaciones cuando se está cerca de restricciones operacionales.
- c) Optimizar el funcionamiento de un proceso químico.



d) Una combinación de los puntos anteriores.

Las variables asociadas con un proceso químico son de dos tipos: variables de entrada (manipuladas y perturbaciones) y variables de salida (medibles y no medibles). Las primeras son utilizadas para controlar el proceso en base a las salidas que se desean obtener.

Una vez que se han establecido los objetivos de control, las posibles variables medibles y además las posibles perturbaciones han sido identificadas, el problema final es la definición de la configuración de control más adecuada. Una configuración de control (o estructura de control) es la información utilizada para relacionar las variables medibles disponibles con las variables manipuladas a utilizar.

Dependiendo del número de variables de salida que se deseen controlar y del número de las manipuladas disponibles en un proceso químico, se pueden distinguir las configuraciones: SISO, una entrada-una salida; o bien, MIMO, múltiples entradas-múltiples salidas. Generalmente se tienen configuraciones del tipo MIMO, pero independientemente de los tipos de configuraciones anteriores, éstas se pueden clasificar también de la siguiente manera:

a) retroalimentado: utiliza las mediciones directas de las variables de control para ajustar los valores de las variables manipuladas.

b) inferencial: utiliza mediciones inferenciales de las variables de control (debido a que las variables de control no pueden ser medidas directamente) para ajustar las variables manipuladas.

c) prealimentado: utiliza las mediciones directas de las perturbaciones para ajustar las variables manipuladas.

El objetivo de las configuraciones anteriores es mantener las variables de control en un valor constante deseado. En cada una de ellas el controlador es un elemento activo que recibe la información de las mediciones y toma las acciones apropiadas de control para ajustar las variables



manipuladas adecuadamente: esta es la ley de control.

Considerando el proceso general de una salida y , una entrada m , una perturbación d (que se supone cambia de una manera impredecible), y que el objetivo de control es mantener la variable y en un valor fijo, un control retroalimentado se comporta de la siguiente manera:

1.- Mide el valor de la variable de salida utilizando un instrumento de medición adecuado. A este valor se le llama y_m .

2.- Compara el valor y_m con el valor deseado y_{sp} de la salida. Se le llama e al error de la salida, es decir, $e = y_{sp} - y_m$.

3.- El valor del error e es proporcionado al controlador principal. Este cambia el valor de la variable manipulada de tal forma que se reduzca el valor del error al mínimo. Usualmente esta variable no es afectada directamente, sino a través de otro instrumento conocido como el elemento final de control (válvula, resistencia, etc).

Cuando no existe una acción de control se dice que el sistema se encuentra a lazo abierto, mientras que cuando existe un control se dice que está a lazo cerrado. También, cuando la perturbación se hace presente, el primer caso denota una respuesta a lazo abierto, pero cuando el control actúa, genera una respuesta a lazo cerrado.

De acuerdo a lo anterior, un lazo de control retroalimentado requiere de los siguientes tangibles:

- proceso.
- instrumentos de medición o sensores.
- líneas de transmisión.
- controlador.
- elemento final de control.



El controlador funciona recibiendo el valor de la medición de la variable de salida y después de compararlo con el valor deseado $y_{sp}(t)$ produce una señal $c(t)$ que trata de hacer regresar el valor de $y_{sal}(t)$ a su valor deseado $y_{sp}(t)$. Los tipos de relaciones existentes entre la señal c y el valor del error e son los siguientes:

1.- Proporcional (P). Este supone que la variable manipulada cambia proporcionalmente con la magnitud del error de la forma

$$c(t) = k_c e + c_s \quad (29)$$

donde k_c es la ganancia proporcional del controlador y c_s es la señal cuando el error e es igual a cero.

Para este caso cuanto mayor sea el valor de k_c mayor sensibilidad se tendrá en el controlador que actúa sobre el error. Desafortunadamente, nunca alcanza el valor deseado de la variable y , de tal forma que siempre existe un valor diferente de cero para el error e , denominado, para este caso, desviación (offset).

2.- Integral (I). Este supone que la integral del error es proporcional al valor de la variable manipulada de la forma

$$c(t) = \frac{k_c}{\tau_I} \int e(t) dt \quad (30)$$

Para esta situación el valor del error puede hacerse cero y disminuirse el tiempo de respuesta al aumentar el valor de k_I , pero a costa de oscilaciones que pueden ser grandes o pequeñas, además de hacer la respuesta más sensible.

3.- Proporcional-Integral (PI). Si se combinan ambas configuraciones anteriores se puede eliminar la desviación (offset) y obtener un tiempo de respuesta menor. La respuesta es de la forma



$$c(t) = k_c e(t) + \frac{k_c}{\tau_I} \int e(t) dt + c_s \quad (31)$$

El término integral continúa cambiando en tanto que el error no sea cero. Regularmente los errores no se pueden eliminar rápidamente. Para un tiempo dado el controlador produce valores más grandes del término integral, el cual mantiene la acción de control hasta que se satura (por ejemplo, una válvula completamente abierta). Aún cuando el error sea cero, la acción de control permanece saturada, de modo que un controlador PI necesita especial cuidado para poder prever esta situación. Si la k_c aumenta la repuesta es más rápida y tiende a ser más oscilatoria, provocando inestabilidad.

4.- Proporcional-Integral-Derivativo (PID). El controlador adiciona a la respuesta PI una acción denominada "derivada del error" que en conjunto con la acción PI, anticipa lo que será el error en el futuro, dando como resultado una respuesta más rápida. Esta acción PID está dada por la siguiente ecuación:

$$c(t) = k_c e(t) + \frac{k_c}{\tau_I} \int e(t) dt + k_c \tau_D \frac{d}{dt}[e(t)] + c_s \quad (32)$$

La desventaja de este tipo de control es que amplifica el ruido o imperfecciones que se dan en la medición, de tal forma que la respuesta de la variable de salida es oscilatoria, pero con errores muy pequeños. Cuando se tiene valores altos de k_c y se presenta inestabilidad, la acción derivativa proporciona estabilidad al sistema. Así, se puede tener una aceptable velocidad en la respuesta sin oscilaciones muy grandes.

Ahora el problema es como elegir los valores óptimos del controlador elegido. Existen varias formas de hacer esto, las cuales deberán llevarse a cabo para obtener:

- un error tan pequeño como sea posible.
- un tiempo mínimo de respuesta.
- evitar las oscilaciones, o que sean de la menor amplitud posible.



3.- MODELACION DE UNA UNIDAD DE CRAKING CATALITICO.

3.1 TRABAJOS PREVIOS.

La deposición de coque sobre un catalizador de cracking se comenzó a estudiar hace algunas décadas. Voorhies (1945), en base al análisis de datos tomados del cracking catalítico, demostró que la cantidad de carbón depositado sobre el catalizador es aproximadamente una función logarítmica del tiempo de residencia de éste en el reactor. Esta relación está dada por la ecuación siguiente:

$$C_c = A\theta^n \quad (33)$$

donde θ = tiempo de residencia, n = una constante que depende solo de manera mínima del tipo de catalizador, gasóleo y temperatura, y A = una constante que depende, también, del tipo de catalizador, gasóleo y de la temperatura.

Se sabe, además, que esta relación es válida también para los catalizadores utilizados actualmente: las zeolitas (Jacob et al, 1976; Venuto y Habib, 1978; Weekman, 1979).

Respecto a la combustión del coque, Prater (1958) mostró que la temperatura dentro de una partícula de catalizador, independientemente de su forma geométrica, es proporcional a la concentración del reactivo en el interior de la misma. Así, la diferencia de temperatura entre la superficie y cualquier punto dentro de la partícula está dada por

$$T - T_s = -\Delta H \frac{D_c}{K} (C_s - C) \quad (34)$$

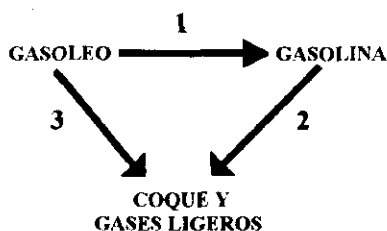
donde T = temperatura en cualquier punto de la partícula, T_s temperatura de la superficie, C_s = concentración en la superficie, ΔH = calor de reacción, D_c = difusividad y K = conductividad térmica del material. Esto demuestra que pueden existir gradientes de temperatura apreciables dentro de la partícula debido a la combustión del coque, el cual no está uniformemente adsorbido en todo el volumen del catalizador.

Esta relación (Prater, 1958) fue probada con un catalizador de sílico-alúmina usado en el cracking catalítico térmico con un diámetro promedio de 0.304 cm. En este caso, la máxima diferencia de temperatura encontrada fue de 1.1°C. Sin embargo, como la zeolita utilizada actualmente en el cracking es de diámetro muy pequeño ($\approx 50\mu$), los gradientes máximos de temperatura podrían suponerse de menor magnitud. De hecho, en el presente trabajo se considera una temperatura y concentración de coque uniformes en toda la partícula (López-Isunza, 1992).

A mediados de 1960 se experimentó la transición de los catalizadores de sílico-alúmina a las nuevas zeolitas, las cuales motivaron el mejoramiento del proceso de craking, debido a su mayor selectividad a gasolina.

Se comenzaron a realizar experimentos para poder averiguar más exactamente que productos eran obtenidos al utilizar este nuevo catalizador. Weekman y Nace (1968), tomando datos de laboratorio, estudiaron las cinéticas de las reacciones de cracking para la zeolita, encontrando que esos productos podían agruparse en tres pseudoespecies principales: el gasóleo sin convertir, la gasolina obtenida y el coque más los gases ligeros producidos.

A esta cinética (Weekman y Nace, 1968) se incorporó la relación de Voorhies (1945) para la desactivación del catalizador, que también es aplicable a los catalizadores de zeolita X e Y (Jacob et al, 1976; Venuto y Habib, 1978; Weekman, 1979), dando como resultado un conjunto de relaciones cinéticas sencillas pero satisfactoriamente descriptivas de las reacciones de cracking catalítico:



O bien

$$\frac{dy_1}{du} = -(K_1 - K_3)y_1^2$$

$$\frac{dy_2}{du} = K_1y_1^2 - K_2y_2$$

$$\frac{dy_3}{du} = K_3y_1^2 + K_2y_2$$

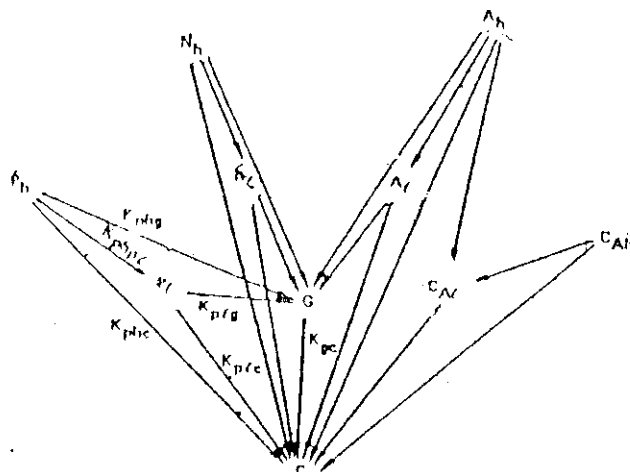
donde u = tiempo.
 y_1 = gasóleo.
 y_2 = gasolina.
 y_3 = coque y gases ligeros.

Por su simplicidad y satisfactorio ajuste con los datos de planta, esta cinética (Weekman y Nace, 1970) fue adoptada en un modelo particular reportado anteriormente (López-Isunza, 1992), el cual es utilizado en este trabajo para describir las reacciones que se llevan a cabo en el reactor.

A pesar de que ya existía una cinética adecuada para las reacciones de cracking, Jacob et al, (1976) propusieron un novedoso esquema cinético de diez pseudoespecies. Esta cinética es muy completa ya que incorpora fenómenos importantes que suceden dentro del reactor, como son el envenenamiento por nitrógeno, adsorción de anillos aromáticos y el decaimiento en la actividad del catalizador (Voorhies, 1945). Además, es mucho más descriptiva que la cinética de tres pseudoespecies, solo que el ajuste de parámetros se vuelve muy complicado, ya que hay que estimar 20 al menos (Weekman, 1979). Moharir y Sarae (1982) han demostrado las ventajas de una cinética de 10 parámetros agrupados (Jacob, et al., 1979) respecto a la que incluye únicamente tres (Weekman y Nace, 1979), porque el primero es una elección más adecuada si se desea una mayor exactitud matemática entre los resultados de la simulación y la realidad. Aunado a esto, la descripción respecto a resultados experimentales es excelente (Jacob et al., 1976; Weekman, 1979).



El esquema de 10 parámetros agrupados es el siguiente:



donde

P_t = % en peso de parafinas, 222-342°C.

N_t = % en peso de naftalenos, 222-342°C.

C_{Al} = % en peso de anillos aromáticos, 222-342°C.

P_h = % en peso de parafinas, 342°C+.

N_h = % en peso de naptalenos, 342°C+.

C_{Ah} = % en peso de anillos aromáticos, 342°C+.

A_h = % en peso de grupos sustituyentes, 342°C.

G = % en peso de gasolina, 222°C.

C = % en peso de coque (C_1 a C_4 + coque).

$C_{Al} = P_t + N_t + A_t = \text{LFO}, 222-342^\circ\text{C}.$

$C_{Ah} = P_h + N_h + A_h = \text{HFO}, 342^\circ\text{C}.$

Las cinéticas anteriores han sido incorporadas a la mayoría de los modelos que se han propuesto hasta la fecha (Weekman y Nace, 1970; Lee y Kulegman, 1973; Jacob et al., 1976; Elnashaie y El-Hennawi, 1979; McGraevy y Smith, 1984; Edwards y Kim, 1988; Elshishini y Elnashaie, 1990; López-Isunza, 1990; Arandes y de Lasa, 1992). Teniendo las constantes de velocidad apropiadas para

las principales reacciones de cracking y la desactivación del catalizador, además de los fenómenos de transporte involucrados, es relativamente sencillo llevar a cabo el cálculo del comportamiento descrito por el conjunto de ecuaciones que constituyen el modelo propuesto (Moharir y Sarae, 1984).

Hay que hacer incapié en que la sencillez de un modelo disminuye el tiempo y complejidad computacional necesaria para su simulación. Esto hace que la estimación de sus parámetros sea más fácil, así como su optimización y el control; además, el método numérico elegido debe ser adecuado, ya que de su estabilidad y exactitud dependen la confiabilidad de los resultados obtenidos.

Kurihara (1967) propuso un modelo considerando al reactor y al regenerador como reactores tipo tanque continuos e idealmente agitados. Se utilizaron cinéticas de cracking deducidas de manera empírica al igual que para las reacciones de combustión, considerando la formación de dos tipos de coque (catalítico y aditivo). Este modelo se ajustó satisfactoriamente a lo observado en planta; sin embargo, no fue muy aceptado debido a algunas deficiencias (Eng, et al., 1974). En realidad, el objetivo del trabajo de Kurihara fue la aplicación de la teoría de control óptimo a un proceso industrial complejo.

Iscol propone un modelo basado en correlaciones empíricas de los datos de operación de una planta. La desventaja de este modelo, al igual que el de Kurihara y otros (Lee y Kulegman, 1973) es que consideran solo los balances de coque en el reactor y en el regenerador; y como se sabe, la cantidad de reacciones que se llevan a cabo en el reactor es muy grande (Lee y Weekman, 1976).

En la compañía Amoco Oil, Wollanston et al., (1975) desarrollaron un modelo basado en correlaciones de planta utilizando una gran variedad de gasóleos y catalizadores. Las cinéticas mostradas anteriormente (Weekman y Nace, 1970) son similares a las desarrolladas en Amoco Oil. Así, cuando transformaciones apropiadas son hechas, ambos modelos dan resultados muy semejantes. En este modelo (Wollanston et al, 1975) el reactor y el regenerador son considerados como reactores de flujo pistón de dos fases, tomando las reacciones del cracking del gasóleo como de segundo orden. El modelo fue validado, ajustándose bien al comportamiento observado en planta.



Elnashaie y El-Hennawi (1979) desarrollan un modelo que incluye las cinéticas de reacción de cracking, las de combustión de coque en el regenerador y la naturaleza de dos fases de éste. Este modelo es muy confiable ya que toma en cuenta algunas condiciones hidrodinámicas del lecho fluidizado del regenerador; es resuelto en estado estacionario para analizar la existencia de multiplicidad. Se encontró que este fenómeno se presenta en un amplio rango de parámetros y variables de operación.

A medida que se han ido profundizando los estudios acerca del comportamiento reactor-regenerador, se ha demostrado que la dinámica del sistema está dominada por el regenerador (Kurihara, 1967; Wollanston et al., 1975; Mcgreavy y Smith, 1984; López-Isunza, 1992).

Debido a esto, de Lasa y Grace (1979) desarrollaron un modelo más completo para el regenerador de lecho fluidizado, incluyendo la región de lecho diluido (freeboard) y analizando su importancia en el comportamiento global del sistema.

De acuerdo con de Lasa y Grace (1979), el efecto de esta zona (freeboard) puede ser muy significativa, especialmente para lechos poco profundos y para casos donde el diámetro de la partícula se acerca a un valor crítico (v.gr: cuando la velocidad de las partículas a la salida del lecho es igual a la velocidad superficial del gas). Existen relativamente pequeños gradientes de temperatura y de concentración de coque en esta región, lo cual sugiere que su efecto total surge de la recirculación de las partículas hacia el lecho por los ciclones.

Las conversiones de coque son relativamente constantes a lo largo del lecho diluido, independientemente del flujo de sólidos. Si el diámetro de partícula aumenta, crece el tiempo de residencia, y por lo tanto, la combustión. También la concentración de oxígeno es un parámetro muy importante en el comportamiento del regenerador, como ha sido visto por otros autores (Kurihara, 1967; Iscol, 1970; Lee y Kulegman, 1973; Eng et al., 1974).

Cuando la región del lecho diluido se adiciona a un lecho burbujeante en el cual sus efectos habían sido ignorados (representado como un RTCA), la concentración de coque en esta zona disminuye y su temperatura aumenta, debido, nuevamente, al efecto de la recirculación del catalizador



por los ciclones (de Lasa y Grace, 1979).

Otro modelo para el regenerador ha sido propuesto (Krishna y Parking, 1985) de la Gulf Co., con el cual se puede optimizar la operación del sistema reactor-regenerador. Se utilizan cinéticas de la literatura y correlaciones basadas en los datos de planta piloto.

El uso de promotores para facilitar el quemado de CO en el lecho denso es uno de los factores más significativos, ya que provoca mayor eficiencia en la regeneración. Así, la temperatura es más alta y la conversión en el reactor se incrementa, además de que la actividad del catalizador en el reactor es mayor al tener menos coque remanente depositado en él. Sin embargo, la posibilidad de que se presente el sobrequemado es muy alta (Krishna y Parking, 1985).

Acoplado con el modelo del reactor, el regenerador puede ser utilizado para evaluar y optimizar el proceso. Cuando se analiza su comportamiento pueden obtenerse resultados satisfactorios respecto al reactor. Krishna y Parking (1985) demuestran que las variables claves del reactor son su temperatura y la velocidad de recirculación de aceites pesados, las cuales pueden ser utilizadas como variables manipuladas en un algoritmo de control.

Un nuevo modelo de lecho transportado para el reactor y para el regenerador ha sido propuesto (López-Isunza, 1992) con muy buenos resultados. Se toma en cuenta la naturaleza bifásica de ambos reactores y un parámetro importante en el comportamiento energético del sistema: la recirculación interna de catalizador en el regenerador.

De acuerdo a análisis comparativos, el funcionamiento del reactor es más eficiente cuando el catalizador y el gasóleo fluyen en corriente paralela que a contracorriente, debido a las correspondientes implicaciones termodinámicas de cada proceso (López-Isunza, 1992).

El coeficiente de transferencia de masa en el regenerador es un parámetro muy importante, ya que valores pequeños pueden darse debido al acanalamiento del gas o a un mezclado pobre durante los periodos iniciales del proceso. Esto provoca gradientes de temperatura apreciables entre la fase gas y la emulsión en el arranque, lo cual facilita la aparición del sobrequemado de CO.



aún cuando el modelo no considera la región de lecho diluido (López-Isunza, 1992).

La recirculación de catalizador en el regenerador amortigua los cambios energéticos que se dan en el sistema debidos a perturbaciones en las variables de operación. Aunque altos valores de recirculación hacen que el regenerador se comporte como un RTCA debido al incremento del retromezclado, temperaturas más pequeñas se presentan en la fase emulsión por la dilución del coque alimentado al regenerador. Esto afecta severamente la cantidad de calor desprendido por las reacciones de combustión (López-Isunza, 1992).

Los estudios de sensibilidad paramétrica realizados han demostrado (López-Isunza, 1992) que existe una relación C/O y una temperatura de alimentación del gasóleo (T_o) óptimos de tal manera que se pueda obtener un máximo en la producción de gasolina. A mayores valores de T_o y C/O la conversión es mayor. Además, si T_o aumenta, para C/O constante, la sensibilidad del sistema se incrementa considerablemente de tal forma que el fenómeno de ignición se predice para valores de $T_o > 365^\circ\text{C}$ y C/O=9.50 (López-Isunza, 1992).

De todos los investigadores que han propuesto modelos dinámicos sólo algunos han estudiado la existencia de múltiples estados estacionarios en el comportamiento dinámico de una unidad de desintegración catalítica de gasóleos (Iscol, 1970; Lee y Kulegman, 1976; Elnashaie y El-Hennawi, 1979; Edwards y Kim, 1988; Arandes y de Lasa, 1992). Sin embargo, se demuestre o no la existencia de varios estados estacionarios, la implementación de un sistema de control para mejorar la operación de una planta es muy necesario.

Kurihara (1967), en su tesis doctoral, investigó la aplicabilidad de la teoría de control óptimo en sistemas multivariables no lineales. Una planta de cracking catalítico fue seleccionada para este fin.

Para el análisis, el modelo original fue simplificado adecuadamente para facilitar el tratamiento matemático y computacional. Se le implementó un control retroalimentado que controla la concentración de oxígeno manipulando el flujo de catalizador; la temperatura del regenerador es controlada por el flujo de aire (control P-I), contrario a lo que industrialmente se hace: control de



temperatura en el reactor con el flujo de catalizador y del nivel de oxígeno en el regenerador con el flujo de aire. Como resultado se obtiene que ésta última configuración es significativamente menos eficiente que la primera (Kurihara, 1967).

El control convencional tiene varias desventajas: no puede eliminar la variación de la temperatura en el regenerador y su nivel de oxígeno; además, tiene un pequeño factor de amortiguamiento; es decir, el ajuste de los parámetros del controlador no es trivial y requiere de mucho cuidado. El periodo de oscilación es largo y el alcance del valor deseado de la variable controlada no puede realizarse en un tiempo razonablemente corto (Kurihara, 1967).

Por estas razones un sistema de control alternativo fue diseñado (Kurihara, 1967), basado en la teoría de control óptimo, la cual asume que la planta esta descrita por un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias del siguiente tipo:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, u) \quad (38)$$

donde x representa el vector de variables de estado y u el vector de variables de control. Una función objetivo fue definida de la forma dada a continuación:

$$J(u) = \int_0^{t_1} L(x, u) dt \quad (39)$$

donde L puede ser una función arbitraria de x y u . La función objetivo es una medida de que tanto se ha mejorado en la operación de la planta durante un periodo de tiempo desde el inicio hasta t_1 y puede estar basada en ganancias, costos y otros parámetros. La teoría de control óptimo exige que se elija $u(t)$ de tal forma que $J(t)$ sea un máximo o un mínimo en el intervalo considerado. Si el tiempo tomado tiende al infinito, $u(t)$ será seleccionada para llevar a la planta desde un punto de operación arbitrario a un punto óptimo; así se da la ley de control óptimo que determina la estructura a lazo cerrado de una planta. Como t_1 debe ser significativamente largo, las ecuaciones del modelo deben representar unicidad en el rango de parámetros de operación considerado.



Este algoritmo de control fue probado con el modelo sencillo y luego perfeccionado con el original (Kurihara, 1967) mostrando que la ley de control óptimo es mucho más eficiente que el control retroalimentado convencional.

Iscol (1970) analiza la estabilidad de un FCC a través de un modelo que contiene solo balances de materia y energía para el coque. Se demuestra la existencia de dos puntos de equilibrio, o estados estacionarios, los cuales aparecen debido a la existencia de un término cúbico de temperatura en una de las ecuaciones del balance de energía (Lee y Kulegman, 1973).

Por el contrario, Lee y Kulegman (1973), modificando el modelo de Kurihara (1967), demostraron que el FCC no tiene múltiples estados estacionarios a través de un rango de parámetros de operación de interés práctico, y que la operación a lazo abierto es localmente estable bajo las mismas condiciones. Sin embargo, esta conclusión depende del modelo utilizado y de sus parámetros. Además, la forma en que fue realizado el tratamiento para deducir esta conclusión no fue la más adecuada (Edwards y Kim, 1980).

Eng et al., (1974) adaptan un sistema de control prealimentado no lineal al modelo de Kurihara (1967). Este tipo de control no es muy eficiente ya que presenta una desviación en la respuesta de salida (offset), la cual sólo puede ser eliminada por medio de control retroalimentado. Debido a esto, una configuración PI fue seleccionada, dando como resultado una combinación muy eficiente.

La parte de control retroalimentado provoca un retraso en la lectura y, como consecuencia, causa oscilaciones cuya amplitud tiende a disminuir con el tiempo. La adición de este tipo de control a dinámicas lineales y a cualquier control prealimentado produce respuestas menos sensibles que el control retroalimentado solo. Sin embargo, la respuesta de un control prealimentado no lineal (segundo o tercer orden) acoplado a un retroalimentado es más efectiva que utilizando un control retroalimentado únicamente (Eng, et al., 1974).

El sistema de control es vital para este modelo (Eng et al, 1974) porque el esquema a lazo abierto nunca llega a un nuevo estado estacionario en un tiempo relativamente largo (10hr).



cuando es sometido a perturbaciones en las variables de operación (flujo de gasóleo alimentado), aún cuando éstas sean de muy pequeña magnitud.

En 1979 (Elnashaie y El-Hennawi) se demostró la existencia de multiplicidad con un modelo que incluye las cinéticas de reacción de cracking y de combustión de coque en el regenerador, así como la naturaleza de dos fases de éste. La existencia de multiplicidad, a través de un amplio rango de valores en las variables de operación y parámetros del modelo, es un fenómeno que depende de la tasa de intercambio de masa y calor entre la fase gas y la emulsión en ambos reactores, ya que para ciertos valores se encontraron hasta cinco estados estacionarios y con otros solo tres. Aunado a esto, se presenta el fenómeno de histéresis, es decir, cuando existe una perturbación el sistema se mueve a otro estado estacionario, pero cuando se corrige, el reactor no regresa al estado anterior, sino a otro en el cual la conversión es distinta (Elnashaie y El-Hennawi, 1979).

Mc. Greavy y Smith (1984) hacen un estudio utilizando un modelo ya establecido, al cual se le implementan consideraciones que son señaladas como importantes por otros autores, y a su vez, un algoritmo de control PID.

Los pequeños tiempos muertos existentes en el reactor, el cual es muy sensible a las perturbaciones dadas en el regenerador, hacen que un esquema de control convencional (PID) sea por naturaleza ineficiente. El factor crucial es la sensibilidad del controlador al pequeño tiempo de contacto que hay en el reactor y a los cambios en el regenerador.

Este tipo de problemas generalmente no se presentan en las unidades denominadas de cracking de alta temperatura (HTR), donde no existen limitaciones en la temperatura. Las características de estabilidad del proceso y el sistema de control son muy diferentes, lo que da como consecuencia una mejor viabilidad económica y de producción (Mcgreavy y Smith, 1984).

Edwards y Kim (1988), utilizando un modelo patentado por Shell Oil Company, demuestran que la multiplicidad existe en un FCC. Además, los ingenieros de planta apoyan esta conclusión porque señalan que este comportamiento es visto realmente en la operación de la planta.



El estado estacionario de máxima producción de gasolina es inestable, y por lo mismo, se hace indispensable la implementación de un sistema de control (Edwards y Kim, 1988). Además, la operación a lazo abierto puede sobrepasar las limitaciones de seguridad muy fácilmente, aún sin cambiar de estado estacionario. Una posibilidad para desplazar el sistema en donde solo exista un estado estacionario y que a su vez sea estable es la adición de ácido (Edwards y Kim, 1988). Al disminuir el pH la tasa de reacción es más rápida, lo cual mueve la curva de generación de calor a un punto donde únicamente existe una intersección con la línea de calor removido. Esto podría llevarse a cabo con un sistema de control manipulando la adición de ácido al catalizador para controlar la temperatura de reacción. Otra técnica sería instalar un sistema de enfriamiento en el reactor y manipular la temperatura del agua como medio de control (Edwards y Kim, 1988).

Si se mantiene el flujo de catalizador fijo, existe uno y solo un estado estacionario a lazo abierto (Edwards y Kim, 1988). Lo que en realidad se hace en planta es mantener el flujo de alimentación fijo y manipular el catalizador ante cualquier imprevisto. Con esto, es lógico pensar que el análisis de multiplicidad en un modelo debe hacerse de acuerdo a las características con las cuales una planta opera.

Esto está en contra de lo mencionado por Lee y Kulegman (1973), cuyo análisis consideró fijo el flujo de catalizador y a la temperatura de alimentación del gasóleo variable, lo cual no es representativo de la realidad (Edwards y Kim, 1988). También, las cinéticas de reacción son diferentes. Estas razones son suficientes para que se obtenga unicidad o multiplicidad en el modelo de Lee y Kulegman (1973) o en el de Edwards y Kim (1988), respectivamente.

Elshishini y Elnashaie (1990) modifican un modelo anterior (Elnashaie y El-Hennawi, 1979) para simular dos diferentes unidades industriales. El modelo presenta tres estados estacionarios en ambos casos y cada uno de ellos se comporta de manera diferente ante las mismas perturbaciones. Además, la planta opera en un punto inestable y la producción de gasolina puede incrementarse manipulando algunas variables de operación adecuadamente.

La región de multiplicidad es muy amplia y se incrementa si el flujo de catalizador disminuye. Además, esta zona incluye regiones muy sensibles pero muy cerca del punto de ignición,



en el cual la producción de gasolina se incrementa considerablemente. La respuesta del estado estacionario inestable es opuesta a lo que presenta el estado estacionario superior para las mismas perturbaciones, lo cual es provocado por las diferentes conversiones que se dan bajo esas circunstancias (Elshishini y Elnashaie 1990).

Existe un punto óptimo en el cual la producción de gasolina es máxima (Elshishini y Elnashaie, 1990); pero, desgraciadamente, la planta habría sobrepasado las restricciones de seguridad. Así, el mejor punto para operar es lo más cercano posible, dentro de las normas de seguridad, al punto donde comienza a aparecer el sobrequemado.

Para optimizar la operación, se han implementado sistemas de control multivariable en diversas plantas. Grosdidier et al., (1992) analizan el comportamiento de una unidad industrial en Neste Oy's Porvoo (Finlandia) con un sistema de control multivariable que incluye los siguientes lazos de control: concentración de oxígeno, capacidad de compresión de aire, temperatura del regenerador, temperatura del reactor, presión del fraccionador posterior a la unidad y la cantidad del gas de combustión; donde todos los controles utilizados son del tipo PI.

El éxito de estos controles depende de la habilidad de trabajar con limitantes operacionales (capacidad del equipo, normas de seguridad, por ejemplo) y de las ganancias obtenidas (el punto donde la máxima producción de gasolina se da). De esta forma, el proceso permanece tan cerca como sea posible del punto óptimo de operación al tiempo que se garantiza que no se viole ningún parámetro de seguridad.

De esto podemos pensar que un modelo específico puede presentar multiplicidad. Sin embargo, si elegimos otro distinto existe la posibilidad de concluir lo contrario. Esto podría ser debido a que cada modelo necesita valores de parámetros diferentes, aún cuando se utilicen los mismos datos de operación.

La página siguiente muestra un cuadro sinóptico con los principales modelos que se han realizado y las características más importantes de ellos.



KURIHARA, 1967.	PROPONE UN MODELO COMO CSTR PSEUDOHOMOGENEO PARA LOS BALANCES DE MATERIA Y HETEROGENEO PARA LOS DE ENERGIA. IMPLEMENTA UN ALGORITMO DE CONTROL CONVENCIONAL Y OTRO DE CONTROL OPTIMO.
ISCOL, 1970.	SUGIERE UN MODELO PSEUDOHOMOGENEO. ESTUDIA SU DINAMICA Y ENCUENTRA MULTIPLICIDAD.
ENG, ET. AL., 1974.	ADOPTAN EL MODELO DE KURIHARA, AL CUAL SE LE IMPLEMENTA CONTROL PREALIMENTADO NO LINEAL.
WOLLASTON, ET.AL., 1975	DEDUCEN UN MODELO EN FORMA FUNCIONAL PARA EL GASOLEO Y COQUE Y REALIZAN SU SIMULACION.
LEE Y KULEGMAN, 1976.	UTILIZAN UN MODELO DE KURIHARA MODIFICADO POR ELLOS, CON EL CUAL EXISTE UNICIDAD EN UN RANGO DE VARIABLES DE OPERACION DE INTERES.
ELNASHAIE Y EL-HENNAWI, 1979.	ENCUENTRAN MULTIPLICIDAD CON UN MODELO DE DOS FASES PARA EL REGENERADOR.
DE LASA Y GRACE, 1979.	CONSTRUYEN UN MODELO DE DOS FASES PARA EL REGENERADOR TOMANDO EN CUENTA LA REGION DEL LECHO DILUIDO DEL REGENERADOR.
Mc. GREAVY Y SMITH, 1984.	ANALIZAN LA DINAMICA DE UN FCCU ANTE PERTURBACIONES EN LAS VARIABLES DE OPERACION.
KRISHNA Y PARKING, 1985	PROPONEN UN MODELO DE DOS FASES TOMANDO EN CUENTA LA REGION DE LECHO DILUIDO DEL REGENERADOR.
EDWARDS Y KIM, 1988.	UTILIZANDO UN MODELO PATENTADO POR SHELL-FCC ENCUENTRAN MULTIPLICIDAD EN UN RANGO DE INTERES EN LAS VARIABLES DE OPERACION.



ELSHISHINI Y ELNASHAIE, 1990.	MODIFICAN EL MODELO DE ELNASHAIE Y EL-HENNAWI Y REALIZAN SIMULACION DINAMICA.
GROSDIDIER, ET.AL., 1992.	ANALIZAN LA IMPLEMENTACION DE CONTROL MULTIVARIABLE EN UNA PLANTA INDUSTRIAL DE FCC.
LOPEZ-ISUNZA, 1992.	PROPONE UN MODELO DE LECHO TRANSPORTADO CON DOS FASES EN EL REACTOR Y EN EL REGENERADOR.
ARANDES Y DE LASA, 1992.	DEDUCEN UN MODELO TIPO CSTR PARA EL REACTOR Y EL REGENERADOR, ENCONTRANDO MULTIPLICIDAD EN UN RANGO ADECUADO DE PARAMETROS.

3.2 MODELO UTILIZADO.

El modelo describe el comportamiento dinámico del sistema reactor-regenerador de una unidad de desintegración catalítica de gasóleos y la interacción entre ellos, de acuerdo al diagrama esquemático siguiente:

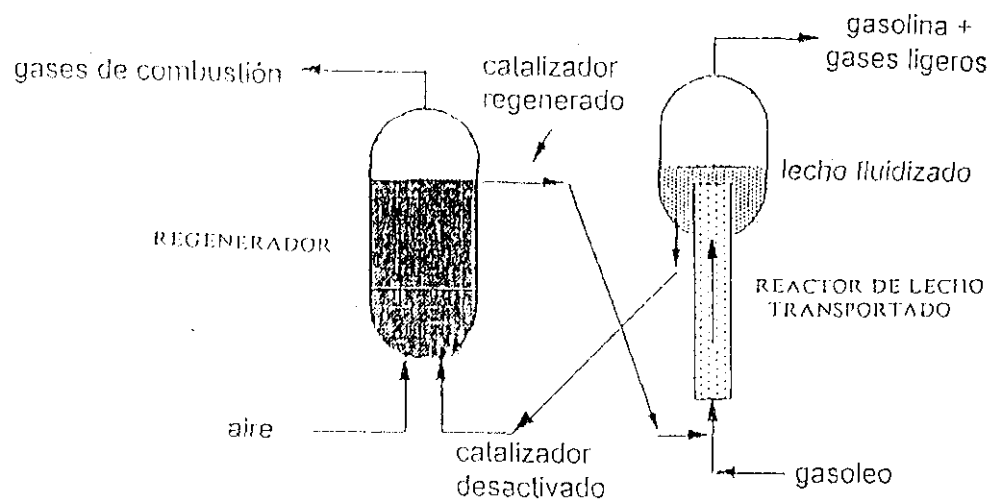


DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL SISTEMA REACTOR-REGENERADOR DE DESINTEGRACION CATALITICA DE GASOLEOS.



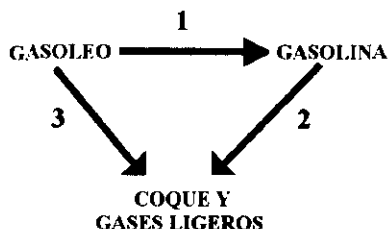
Se considera al reactor en dos partes: un lecho transportado (riser) donde el gasóleo vaporizado se mezcla con el catalizador caliente y las reacciones de desintegración catalítica y deposición de coque toman lugar, y una sección superior donde los productos vaporizados son separados del catalizador con vapor de agua. La parte superior es modelada como un tanque continuo agitado sin reacción.

El regenerador de lecho fluidizado está modelado como un arreglo de reactores continuos idealmente mezclados, emulsión y burbuja, los cuales intercambian calor y masa. Una fase emulsión donde el coque depositado es quemado con oxígeno del aire para producir CO y CO₂. Parte del CO formado se transfiere a la burbuja, al igual que el CO₂, y aquel puede ser oxidado a CO₂ en ambas fases.

La conexión entre el reactor y el regenerador está dada por dos tubos verticales que transportan el catalizador sin ocurrir ninguna reacción, donde no se consideran pérdidas de calor.

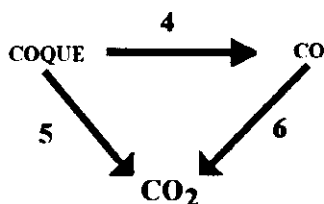
El desarrollo del modelo está basado sobre las siguientes suposiciones:

1.- El esquema cinético de las reacciones de cracking y deposición de coque en este estudio fueron tomados del trabajo de Weekman y Nace (1968), el cual ya considera la desactivación del catalizador por la deposición de coque:



2.- La cinética para el regenerador considera la combustión de coque para producir CO y CO₂, y la posterior oxidación de CO a CO₂ (López-Isunza, 1992). El esquema está dado por:





3.- Tanto el reactor como el regenerador se consideran adiabáticos, debido a que el calor generado por el segundo es consumido por el primero (López-Isunza, 1992).

4.- Se supone la formación de un solo tipo de coque en el reactor (Voorhies, 1945; Lee y Wekman, 1976; López-Isunza, 1992).

5.- La cinética de oxidación de CO es diferente para la fase burbuja y para la fase emulsión (López-Isunza, 1992); además, la combustión del coque se lleva a cabo exclusivamente en la fase emulsión del regenerador (López-Isunza, 1992).

6.- La concentración de reactivos y productos dentro de cada partícula de catalizador, así como su temperatura, se considera uniforme (Prater, 1950; López-Isunza, 1992).

7.- No se considera la región del lecho diluido del regenerador (freeboard) como una simplificación del modelo (López-Isunza, 1992).

8.- El intercambio de calor y masa entre las fases está determinado por los respectivos coeficientes de transferencia, en el reactor y en el regenerador.

9.- Los calores de reacción, energías de activación, presión y las propiedades físicas de los gases y sólido son asumidas constantes.

10.- El inventario de catalizador en ambos reactores es constante.



Las concentraciones en el reactor fueron normalizadas respecto al gasóleo de la alimentación y las del regenerador fueron normalizadas respecto a la concentración de oxígeno de entrada en la fase burbuja (López-Isunza, 1992). En ambos reactores la concentración de coque fue normalizada con respecto a un valor máximo producido en el riser. Esta cantidad fue igual al 12% del gasóleo, considerando conversiones del 80% en todos los casos (Pohlenz, 1963; Lopez-Isunza, 1992).

** El modelo adimensional del reactor es el presentado a continuación.

-- balances de materia.

$$\text{gasóleo} \quad \frac{\partial Z_A}{\partial \tau} + \frac{\partial Z_A}{\partial \zeta} = -Dg_2(K_1 + K_3)Z_A^2 e^{-\beta \zeta} \quad (27)$$

$$\text{gasolina} \quad \frac{\partial Z_B}{\partial \tau} + \frac{\partial Z_B}{\partial \zeta} = [Dg_2 K_1 Z_A^2 - Dg_1 K_2 Z_B] e^{-\beta \zeta} \quad (28)$$

$$\text{coque} \quad \frac{\partial Z_C}{\partial \tau} + v_s \frac{\partial Z_C}{\partial \zeta} = [Dw_2 K_3 Z_A^2 + Dw_1 K_2 Z_B] e^{-\beta \zeta} \quad (29)$$

El primer término del lado izquierdo representa el cambio en la concentración del componente respectivo (A, B o C) con respecto al tiempo; el segundo corresponde al cambio de concentración del mismo componente con respecto a su posición axial en el reactor. El lado derecho corresponde a los términos de reacción para cada componente donde la parte exponencial representa la desactivación del catalizador por la deposición de coque (Weekman y Nace, 1968).

-- balance de calor en el gas.

$$\frac{\partial y_g}{\partial \tau} + \frac{\partial y_g}{\partial \zeta} = a_k (y_s - y_g) \quad (30)$$

El primer término del lado izquierdo representa el cambio de la temperatura de la fase gas con respecto al tiempo; el segundo corresponde al cambio de la misma temperatura con respecto



a la posición axial en el reactor. El lado derecho el lado derecho corresponde exclusivamente a la transferencia de calor entre la fase gas y el sólido.

-- balance de calor en el sólido.

$$\frac{\partial y_s}{\partial \tau} + v_s \frac{\partial y_s}{\partial \zeta} = a_s(y_g - y_s) - e[Dg_2(\beta_1 K_1 + \beta_3 K_3)Z_A^2 + Dg_1 \beta_2 K_2 Z_B]e^{-\beta \zeta} \quad (31)$$

El lado izquierdo representa lo mismo que antes; el primer término del lado derecho corresponde a la transferencia de calor entre el sólido y el gas y el segundo término corresponde a el calor absorbido por las reacciones endotérmicas de cracking, tomando en cuenta las cinéticas respectivas y la desactivación del catalizador (término exponencial).

Las condiciones de frontera e iniciales son las siguientes:

t=0	$Z_N(\zeta, 0) = Z(\zeta)_{ss0};$	N=A, B, C.	A=gasóleo.
	$y_g(\zeta, 0) = y_g(\zeta)_{ss0};$	$y_s(\zeta, 0) = y_s(\zeta)_{ss0}$	B=gasolina.
$\zeta=0$	$Z_A(0, t) = y_{Ao}(t);$	$Z_B(0, t) = 0;$	C=coque.
	$Z_C(0, t) = X_c(1, t - \delta t);$		
	$y_g(0, t) = y_{go}(t);$	$y_s(0, t) = y_{so}(t)$	

** El modelo del regenerador está dado por las ecuaciones siguientes:

-- fase burbuja.

$$\frac{dX_{O_2}}{d\tau} = Rl(X_{O_2}^o - X_{O_2}) + K_m(X_{O_2} - X_{CO_2}) - \frac{1}{2}Da_1 K_{68} X_{O_2} X_{CO_2} \quad (45)$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{d\tau} = Rl(-X_{CO_2}) + K_m(X_{CO_2} - X_{O_2}) - Da_1 K_{68} X_{O_2} X_{CO_2} \quad (46)$$



$$\frac{dX_{CO_2}}{d\tau} = R1(-X_{CO_2}) + K_m(X_{CO_2} - X_{CO_2}) + Da_1 K_{6g} X_{O_2} X_{CO_2} \quad (47)$$

$$\frac{dY_g}{d\tau} = R1(Y_g^o - Y_g) + H_g(Y_g - Y_g) + Da_1 \beta_{6g} K_{6g} X_{O_2} X_{CO_2} \quad (48)$$

El miembro izquierdo representa el cambio de la concentración de cada componente (ecs. 45-47) y de la temperatura del gas (ec. 48) con respecto al tiempo; el primer término del miembro del lado derecho representa la diferencia de las entradas menos las salidas, el segundo término se debe al intercambio de masa (ecs. 45-47) y calor (ec. 48) entre las fases y el último es el término de reacción (ecs. 45-47) y el calor generado por la reacción (ec. 48).

-- fase emulsión.

$$\frac{dX_{O_2}}{d\tau} = R2(X_{O_2}^o - X_{O_2}) + K_m(X_{O_2} - X_{O_2}) - [(K_4 + K_5)Da_2 X_{C_i} + \frac{1}{2}(\frac{\epsilon}{1-\epsilon})K_6 Da_1 X_{CO_2}]X_{O_2} \quad (49)$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{d\tau} = R2(-X_{CO_2}) + K_m(X_{CO_2} - X_{CO_2}) + [K_4 Da_2 X_{C_i} - (\frac{\epsilon}{1-\epsilon})K_6 Da_1 X_{CO_2}]X_{O_2} \quad (50)$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{d\tau} = R2(-X_{CO_2}) + K_m(X_{CO_2} - X_{CO_2}) + [K_5 Da_2 X_{C_i} + (\frac{\epsilon}{1-\epsilon})K_6 Da_1 X_{CO_2}]X_{O_2} \quad (51)$$

$$\frac{dX_{C_i}}{d\tau} = R2(X_{C_i}^o - X_{C_i}) - (K_4 + K_5)(\frac{\epsilon}{1-\epsilon})Da_1 X_{C_i} X_{O_2} \quad (52)$$

$$\frac{dY_g}{d\tau} = R2(Y_g^o - Y_g) + H_g(Y_g - Y_g) + [(\beta_4 K_4 + \beta_5 K_5)Da_2 X_{C_i} + (\frac{\epsilon}{1-\epsilon})\beta_6 K_6 Da_1 X_{CO_2}](\frac{\epsilon}{1-\epsilon})X_{O_2} \quad (53)$$

El miembro izquierdo representa el cambio de la concentración de cada componente (ecs. 49-52)



y de la temperatura de la emulsión (ec. 53) con respecto al tiempo; el primer término del lado derecho representa la diferencia de las entradas menos las salidas, el segundo término se debe al intercambio de masa (ecs. 49-52) y calor (ec. 53) entre las fases y el último es el término de reacción y del calor generado por las reacciones (ec. 53).

Las condiciones iniciales son las siguientes:

gas	$t=0$	$X_{O_2g} \approx 1;$	$X_{COg}=X_{CO_2g}=0;$	$Y_g=1$
emulsión	$t=0$	$X_{O_2e} \approx 1;$	$X_{COe}=X_{CO_2e}=0;$	$Y_e=1; X_{Ce}=2.5$

3.3 SOLUCION NUMERICA DEL MODELO.

La solución del modelo dinámico del reactor fue obtenida usando el método de las características. Este método permite reducir un sistema de ecuaciones diferenciales parciales del tipo hiperbólico en un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales ordinarias en tiempo (balances de masa y calor) y en espacio (balances de masa y calor para la fase gaseosa).

El modelo fue resuelto numéricamente utilizando un método Runge-Kutta de cuarto orden explícito. La integración fue hecha a lo largo de las características dadas por:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = 1 \quad \frac{\partial \zeta}{\partial \tau} = v_r \quad (54)$$

El término v_r es el cociente de la velocidad de los sólidos entre la velocidad de los gases en el reactor.

La solución del modelo del regenerador fue llevada a cabo utilizando un método Runge-Kutta de cuarto orden explícito.



Los datos de operación utilizados en la simulación son los siguientes:

reactor (diámetro, longitud)	0.8m, 30m
regenerador (diámetro, longitud)	8.10, 5.2m
inventario de cat. en el reg.	120,000kg
inventario de cat. en el reactor	25,000kg
gasóleo alimentado	66.26kg/s
flujo de catalizador	460kg/s
flujo de aire	42kg/s
Temperatura de alimentación del gasóleo	365°C
Temperatura de alimentación del aire	560°C
relación catalizador-gasóleo (C/O)	6-11

Los parámetros cinéticos del modelo son

$\Delta H_1 = 148.3 \text{ cal/gr}$	$A_1 = 318.0 \text{ cm}^3/\text{mol-s}$	$E_{a1} = 1.49 \times 10^4 \text{ cal/mol}$
$\Delta H_2 = 1027.0 \text{ "}$	$A_2 = 450.0 \text{ "}$	$E_{a2} = 1.71 \times 10^4 \text{ "}$
$\Delta H_3 = 1041.0 \text{ cal/gr}$	$A_3 = 160.0 \text{ cm}^3/\text{mol-s}$	$E_{a3} = 1.55 \times 10^4 \text{ cal/mol}$
$\Delta H_4 = -1.85 \times 10^5 \text{ "}$	$A_4 = 3.60 \times 10^{10} \text{ "}$	$E_{a4} = 3.75 \times 10^4 \text{ "}$
$\Delta H_5 = -1.34 \times 10^6 \text{ "}$	$A_5 = 5.00 \times 10^{10} \text{ "}$	$E_{a5} = 1.64 \times 10^4 \text{ "}$
$\Delta H_6 = -7.86 \times 10^4 \text{ "}$	$A_6 = 2.08 \times 10^8 \text{ "}$	$E_{a6} = 2.40 \times 10^4 \text{ "}$

Los parámetros adimensionales del modelo son

$Dg_1 = 3.012$	$Dg_2 = 70.13$	$Da_1 = 2.793$
$Da_2 = 5.592$	$Dw_1 = 18.42$	$Dw_1 = 429.0$
$K_m = 9.028$	$H_g = 66.91$	$H_g = 0.1054$
$\beta = 0.8$	$R1 = 1.042$	$R2 = 1.565$
$\beta_1 = 0.0555$	$\beta_2 = 0.3967$	$\beta_3 = 0.4020$
$\beta_4 = 0.0120$	$\beta_5 = 0.0869$	$\beta_6 = 0.0051$
$\beta_{6\eta} = 2.18$	$v_r = 0.8$	



4.- RESULTADOS Y DISCUSION.

Las simulaciones realizadas en el presente trabajo, los resultados obtenidos y la discusión correspondiente comprenden lo siguiente:

1.- Se analizan los perfiles axiales del reactor en estado estacionario; asimismo, los perfiles del reactor y del regenerador con respecto al tiempo.

2.- Se discute la posible existencia de multiplicidad.

3.- Se realizan variaciones en las condiciones de entrada: temperatura de alimentación del gasóleo, recirculación de catalizador, cantidad base de coque y coeficiente de transferencia de masa en el regenerador.

4.- Se hacen perturbaciones dinámicas en las variables de operación: recirculación de catalizador, flujo de gasóleo, temperatura de alimentación del gasóleo y tipo de gasóleo.

5.- Se implementa un algoritmo de control convencional de temperatura en el reactor y en el regenerador y se analiza la respuesta del sistema para perturbaciones en la temperatura de alimentación del gasóleo utilizado.

4.1 EL ESTADO ESTACIONARIO.

4.1.1 PERFILES AXIALES DE CONCENTRACION Y TEMPERATURA EN EL REACTOR.

La mayor parte de las reacciones de cracking del gasóleo se producen en la parte inicial del reactor, debido a la deposición de coque, causando la desactivación del catalizador observada (Voorhies, 1945; Jacob, et.al., 1976; Venuto y Habib, 1978; Weekman, 1979) (Fig. 4). Al analizar este

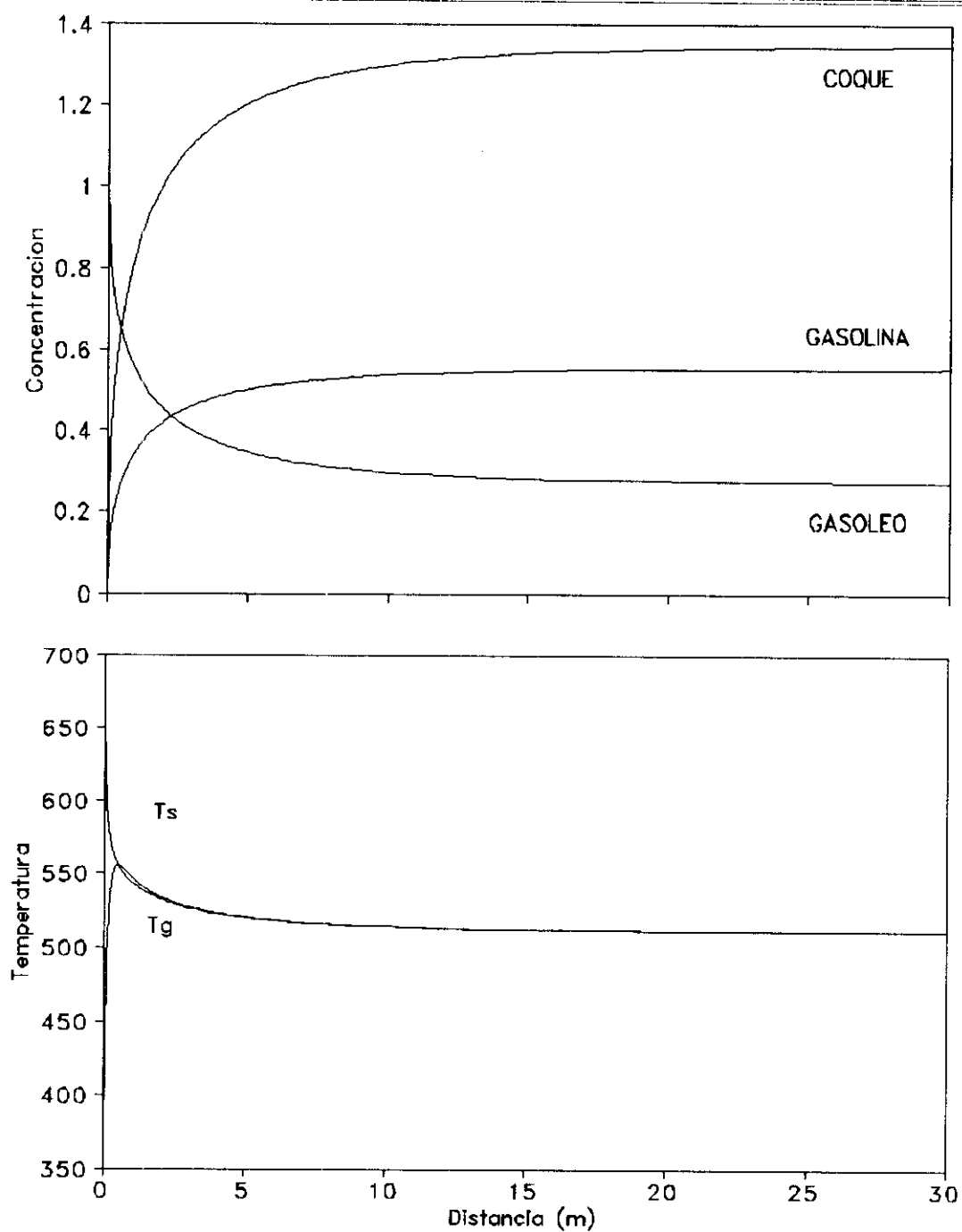


comportamiento podría pensarse que la longitud total del reactor es muy grande, puesto que la mayoría de las reacciones se llevan a cabo en la zona inferior. Sin embargo, condiciones hidrodinámicas inherentes al comportamiento de un reactor de lecho transportado (Paraskos et al., 1976; Fan et al., 1984) y a las características de las reacciones de cracking hacen necesaria que sus dimensiones sean de ese orden de magnitud. Además, no existen datos reportados acerca de concentraciones de reactivos o productos a lo largo del reactor que puedan demostrar que realmente la longitud del reactor no es la adecuada.

La transferencia de calor entre el catalizador y el gasóleo es rápida. Toda la energía del sólido es utilizada por el hidrocarburo para reaccionar, lo cual provoca que la temperatura del catalizador sea menor que la del gas en gran parte de la longitud del reactor. Finalmente, debido a que la mayor parte del gasóleo ha reaccionado, ambas fases tienden a igualar su temperatura en la parte superior del reactor (Fig. 5).

Un comportamiento semejante fue observado por Pohlenz (1963), quien reporta datos comerciales de la conversión volumétrica del gasóleo a diferentes longitudes del reactor; se aprecia que el 60% de la conversión se lleva a cabo en los primeros 8.9 m del reactor, cuya longitud total es de 27.43 m, aunque hay que señalar que los datos fueron obtenidos en 1949, cuando las zeolitas no eran siquiera conocidas (se utilizó un catalizador de sílico-alúmina, el cual tiene una menor selectividad hacia gasolila que las zeolitas actuales). López-Isunza (1992) ha observado, por medio de la simulación realizada por él, el mismo comportamiento observado aquí, debido a que su modelo del reactor y el utilizado aquí es el mismo.





Figs. 4 y 5.- Perfil de concentraciones y temperaturas axiales en el reactor en el estado estacionario.



4.1.2 LOS PERFILES EN EL TIEMPO.

En la simulación del modelo, el gasóleo es alimentado en forma de rampa hasta los dos minutos, en donde el flujo se hace constante e igual a 40,000 bbl/d (66.28 kg/s; López-Isunza, 1992). Se supone una cantidad alta de coque inicial para cubrir los requerimientos iniciales de energía del reactor (Kurihara, 1967; López-Isunza, 1992), lo cual simula aproximadamente lo realizado industrialmente para el arranque del sistema reactor-regenerador.

El estado estacionario mostrado en las Figs. 6-11 fue alcanzado a los 20 minutos de tiempo transcurrido. Este difiere cuantitativamente respecto al observado anteriormente de 80 minutos (López-Isunza, 1992). Esta discrepancia es debida al modelo del regenerador utilizado en cada caso, lo que demuestra que la dinámica del sistema está dominada por el regenerador, algo que ya ha sido señalado anteriormente (Kurihara, 1967; Wollanston et al, 1975; Mcgreavy y Smith, 1984; Krishna y Parking, 1985; López-Isunza, 1992), ya que el modelo del reactor es exactamente el mismo en ambas simulaciones (López-Isunza, 1992). El modelo tipo RTCA disminuye el tiempo de estabilización y provoca respuestas más rápidas cuando se presentan perturbaciones en las variables de operación.

La temperatura inicial del sistema es de 700°C. Así, existe energía suficiente para que la combustión de coque inicial se lleve a cabo. Esta combustión, a su vez, provoca que la temperatura aumente todavía más; sin embargo, al incrementarse el flujo del gasóleo la temperatura tiende a disminuir debido al consumo de energía que existe por las reacciones endotérmicas de cracking.

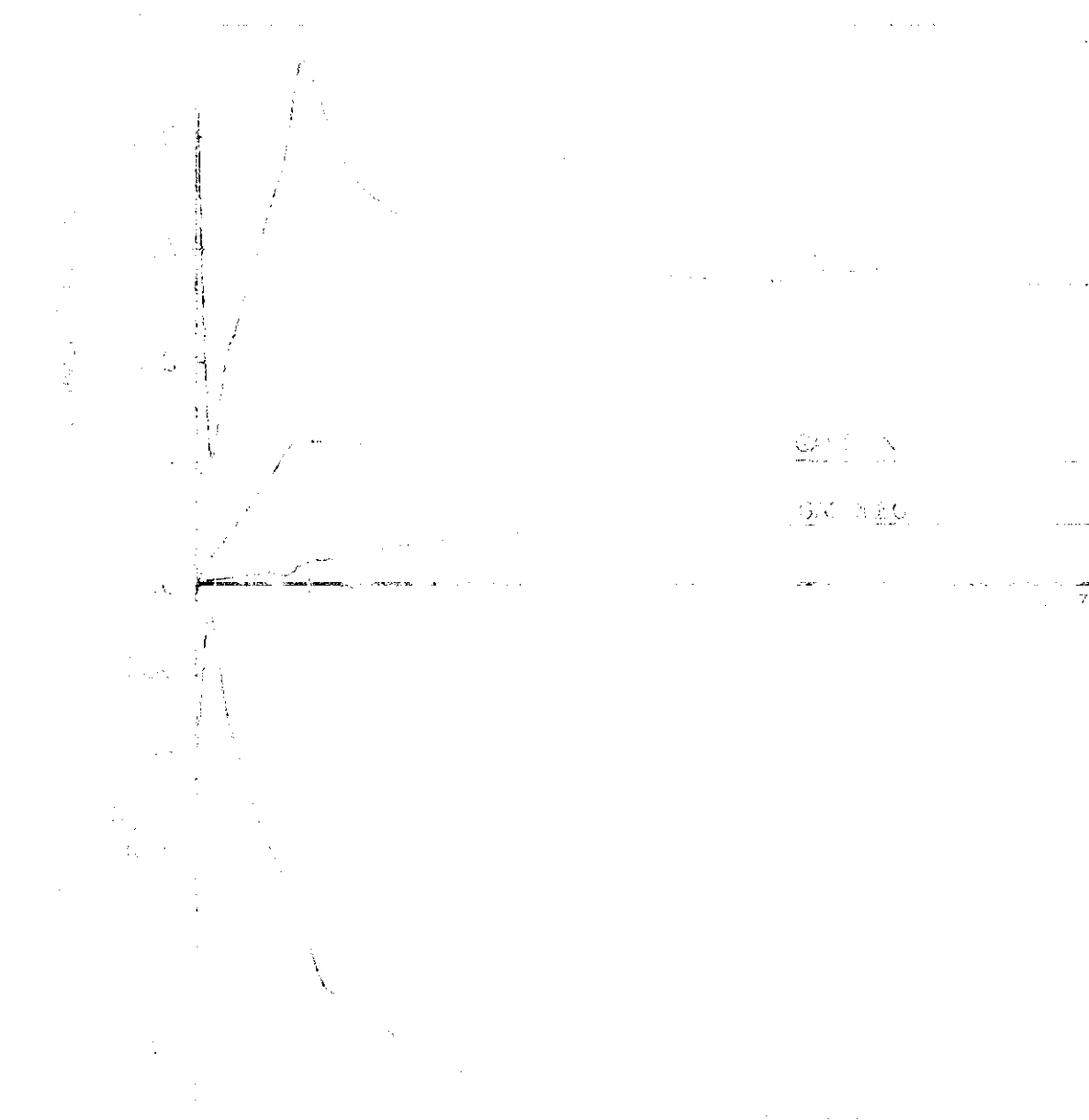
El segundo punto máximo en la temperatura del regenerador es el resultado de la combustión de la gran cantidad de coque que se produce en el reactor, porque la temperatura es todavía muy alta. Esto ocurre, aproximadamente, a los dos minutos, cuando el flujo de gasóleo ha llegado a su valor nominal (66.28 kg/s). A partir de este momento la temperatura global del sistema comienza a disminuir, debido a que el coque producido en el reactor no es suficiente para mantener esta elevada temperatura, provocando que la producción de coque decrezca hasta que el calor producido por su combustión en el regenerador es suficiente para proveer la energía requerida por las reacciones de cracking, condiciones en las cuales se considera que el sistema se ha estabilizado en un estado estacionario (Fig. 10).



El fenómeno discutido en el párrafo anterior es muy interesante si se analiza en conjunto con los perfiles de concentración del regenerador (Figs. 8 y 9). El segundo punto máximo de temperatura coincide con el observado en la concentración de coque, demostrando que, al inicio, la cantidad de oxígeno existente es insuficiente para quemar el coque producido, a pesar de la elevada temperatura que se tiene. Por lo tanto, existe una cantidad máxima de coque que puede producirse en el reactor y que el regenerador es capaz de quemar, la cual depende de la concentración de oxígeno en la fase emulsión. Es posible aumentar esa cantidad incrementando la transferencia de masa del gas hacia la emulsión, porque en el gas existe todavía una cantidad significativa de oxígeno que puede ser utilizada para la combustión. De acuerdo a esto, podemos concluir que el comportamiento inicial del sistema depende en gran parte del coeficiente de transferencia de masa del gas a la emulsión (McGreavy y Smith, 1984; López-Isunza, 1992).

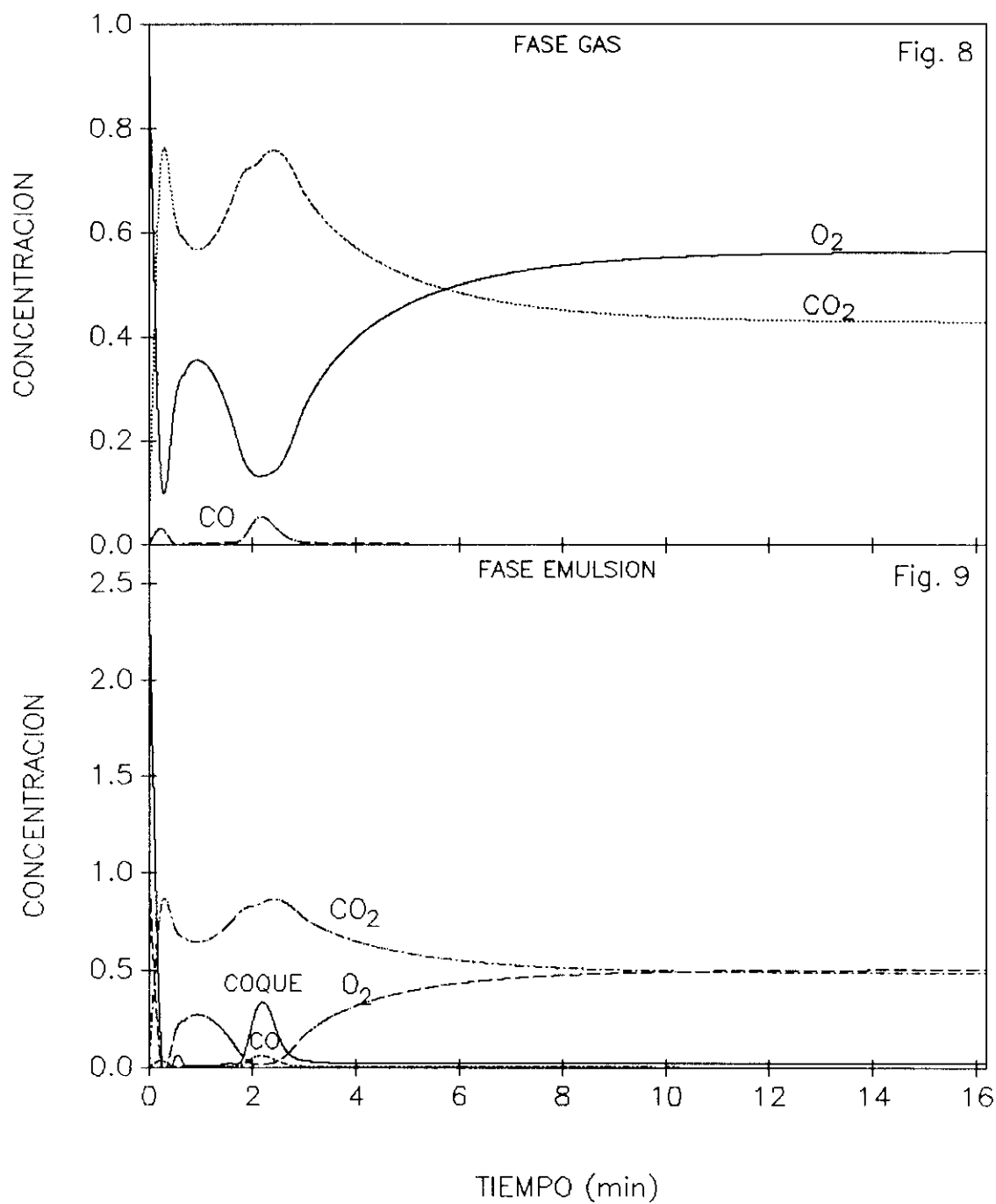
El riesgo de sobrequemado en este momento (a los 2 minutos) está dado por la altura del pico mostrado en la concentración del CO en ambas fases del regenerador (Figs. 8 y 9), a pesar de que la concentración calculada es relativamente pequeña. De hecho, dependiendo de los parámetros y condiciones de operación, este fenómeno se presenta y cuando esto sucede es predicho por el modelo (López-Isunza, 1992); esto es concluido en base a la pendiente de la concentración de CO en ambas fases.





Figs. 6 y 7.- Perfiles de concentración y temperatura a la salida del reactor desde el tiempo cero hasta alcanzar el estado estacionario.





Figs. 8 y 9.- Perfiles de concentraciones en el regenerador desde el tiempo cero hasta alcanzar el estado estacionario.



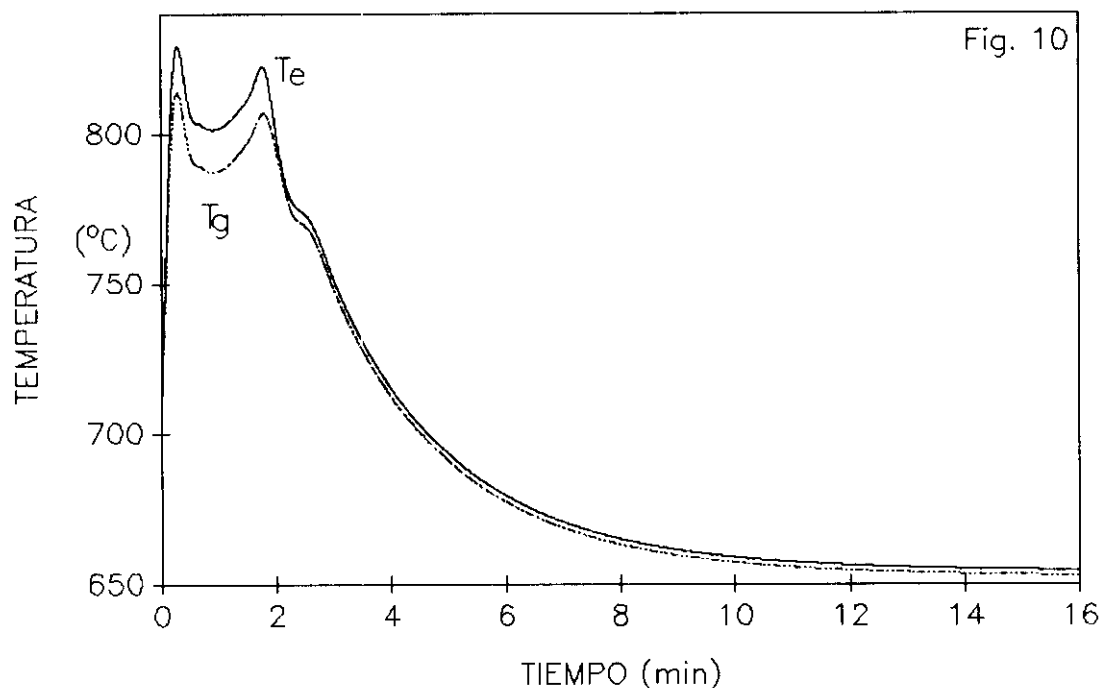


Fig. 10.- Perfil de temperaturas en el regenerador desde el tiempo cero hasta alcanzar el estado estacionario.

4.2 MULTIPLICIDAD.

La unidad de cracking catalítico ha sido ya analizada respecto a este comportamiento por diversos autores (Iscol, 1970; Lee y Kulegman, 1973; Elnashaie y El-Hennawi, 1979; Edwards y Kim, 1988; Elshishini y Elnashaie, 1990; Arandes y de Lasa, 1992).

Iscol (1970) fue el primero en introducir el concepto de multiplicidad usando un modelo empírico, el cual no contemplaba las cinéticas de cracking ni las dinámicas de ambos reactores. Sin embargo, se demostró que el FCC opera en una región donde existen varios estados estacionarios y que, específicamente, la planta opera en uno intermedio e inestable. Tres años más tarde, Lee y Kulegman (1973) modificaron el modelo de Kurihara (1967), el cual estaba restringido con demasiadas suposiciones, y se concluyó de su investigación que la multiplicidad no existe para valores de parámetros reales. Elnashaie y El-Hennawi (1979) desarrollaron un modelo más riguroso que incluía

las cinéticas del cracking (3 pseudoespecies) y la naturaleza de dos fases del reactor y del regenerador, para el cual tres estados estacionarios fueron observados para un amplio rango de parámetros de operación. Edwards y Kim (1988) predijeron multiplicidad utilizando un modelo empírico propiedad de Shell Co. Además, Arandes y de Lasa (1992) demuestran multiplicidad para dos tipos de gasóleos distintos.

Para Lee y Kulegman (1973), el modelo de Iscol presenta multiplicidad debido a un término cúbico de temperatura que contiene una de las ecuaciones de formación de coque. Sin embargo, el método utilizado por ellos no parece ser muy realista (Edwards y Kim, 1988), ya que el flujo de catalizador permanece constante y lo que se varía es la temperatura de alimentación del gasóleo; por el contrario, ésta es la forma típica de verificar la existencia de multiplicidad para un RTCA (Bilous y Admunson, 1963). En planta, el flujo de catalizador es utilizado como variable de control (Pohlenz, 1963; Kurihara, 1967; McGreavy y Smith, 1984) de modo que la conclusión basada en esas suposiciones no es muy aceptable (Edwards y Kim, 1988). Los autores que realizaron investigaciones sobre el tema en fechas posteriores a 1973 han determinado que la multiplicidad existe en un rango de parámetros de interés práctico.

La teoría puede o no ajustar con la realidad de un proceso; existe una inequívoca diferencia entre la teoría y la práctica (Lee y Weekman, 1976); sin embargo, hay al menos tres requerimientos para que el análisis de este fenómeno sea válido: suposiciones correctas, óptima representación del modelo, y que los resultados ajusten a la experiencia industrial (Edwards y Kim, 1988). Así, las conclusiones obtenidas dependen íntegramente del modelo utilizado y de las suposiciones que éste lleva implícitas (Lee y Weekman, 1976; McGreavy y Smith, 1984; Edwards y Kim, 1988).

Con el fin de estudiar la posible existencia de varios estados estacionarios en el presente modelo, se hicieron simulaciones variando la temperatura de alimentación del gasóleo (T_0) como condición inicial, hasta alcanzarse el estado estacionario.

Siguiendo la teoría clásica de multiplicidad para un RTCA (Bilous y Admunson, 1963), se graficó el calor generado y el calor removido versus la temperatura, exclusivamente para el



regenerador. Los resultados muestran un solo punto de intersección, y acorde con las pendientes, corresponde a un estado estacionario estable. El correspondiente a las condiciones del sistema cuando está apagado no se muestra en Fig. 11.

Si se utilizara el mismo criterio que los autores señalados anteriormente para decidir si la multiplicidad existe, la Fig. 11. demostraría que solo hay uno y solo un estado estacionario para un rango de valores de parámetros de operación de interés práctico. Sin embargo, también debe considerarse como un estado estacionario más cuando el sistema está apagado, aún si las reacciones de cracking que se llevan a cabo bajo esas circunstancias son despreciables. Así, el FCC presenta múltiples estados estacionarios y el punto donde la planta opera es estable (Elnashaie y El-Hennawi, 1979).

Para corroborar la estabilidad del estado estacionario en operación, se realizó el análisis de estabilidad local (Bilous y Admunson, 1963) para las ecuaciones del regenerador: se linealiza el sistema simultáneo de ecuaciones diferenciales ordinarias que representan el modelo del regenerador alrededor del estado estacionario donde se trabaja, con lo cual se obtiene un sistema de 9 ecuaciones diferenciales ordinarias lineales; como el análisis se hace en estado estacionario las derivadas son cero obteniéndose un sistema de 9 ecuaciones lineales simultáneas. Los coeficientes de tal sistema forman una matriz de 9x9 cuyos valores propios demuestran si el estado estacionario es estable o no. Se encontraron los siguientes valores propios de la matriz correspondiente:

-0.64277	-0.82238	-1.71245
-8.84943	-18.88163	-19.11043
-21.40913	-76.18965	-128.1572

Estos valores demuestran, nuevamente, la estabilidad del estado estacionario donde se lleva a cabo la operación, debido a que todos ellos son negativos (Bilous y Admunson, 1963).



El desarrollo del modelo simulado aquí supone al regenerador y al reactor adiabáticos; el hecho de que el sistema esté en un estado estacionario implica que el calor producido en el regenerador es exactamente el mismo que se utiliza en el reactor. Además, la dinámica del sistema está dominada por el regenerador. Por estas razones se infiere que el análisis hecho al regenerador es extrapolable al sistema completo; así, existen tres estados estacionarios y la planta opera en el superior, el cual es estable.

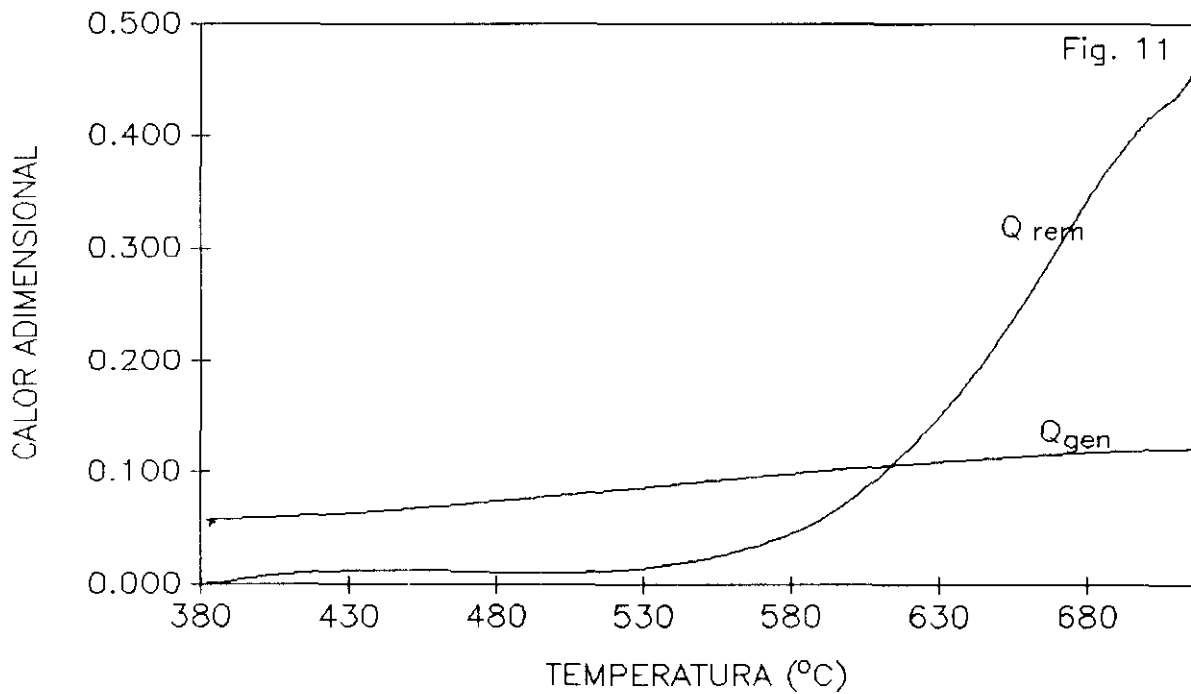


Fig. 11.- Representación de gráfica de la multiplicidad para el regenerador exclusivamente.

4.3 VARIACION DE LAS CONDICIONES INICIALES.

4.3.1 CANTIDAD BASE DE COQUE.

En ambos reactores la concentración de coque fue normalizada con respecto a un valor máximo que se produce en el reactor. Esta cantidad asumida es igual al 12% del gasóleo, considerando conversiones promedio del 80% del gasóleo en todos los casos (Pohlenz, 1963; López-Isunza, 1992). Este parámetro fue variado con el fin de determinar la sensibilidad del modelo.

Los perfiles mostrados deberían ser constantes en ambos reactores, excepto el de coque, ya que la cantidad de coque adimensional formada en el reactor y la consumida en el regenerador es diferente y proporcional a la cantidad base tomada. Sin embargo, la cantidad en peso real siempre es la misma en cada caso; si la base es del 6% el coque adimensional formado es mayor que el que se obtiene cuando la base es del 12%.

La respuesta del reactor está acorde con lo esperado (Fig. 12), no así la del regenerador (Figs. 13-14), cuyo modelo resulta ser muy sensible paramétricamente. Esto se concluye debido a que las concentraciones de los gases y las temperaturas no son constantes. Se explica porque el aumento de la base de coque hace que la concentración adimensional del mismo disminuya, provocando mayores concentraciones de oxígeno, el cual, adimensionalmente, siempre es el mismo dando lugar a mayores cantidades de oxígeno remanente.



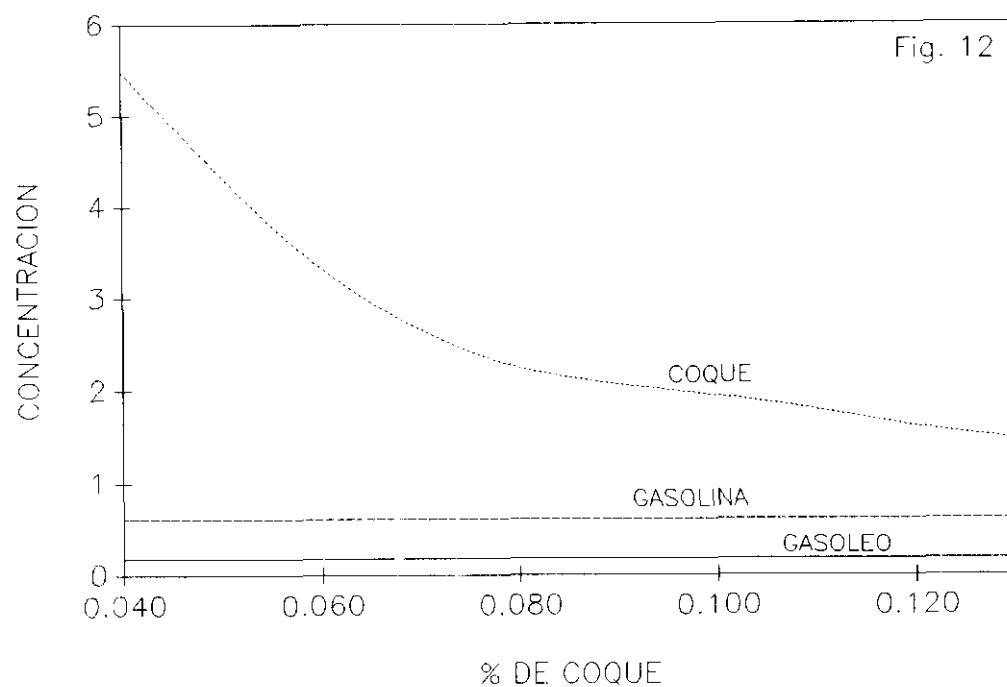
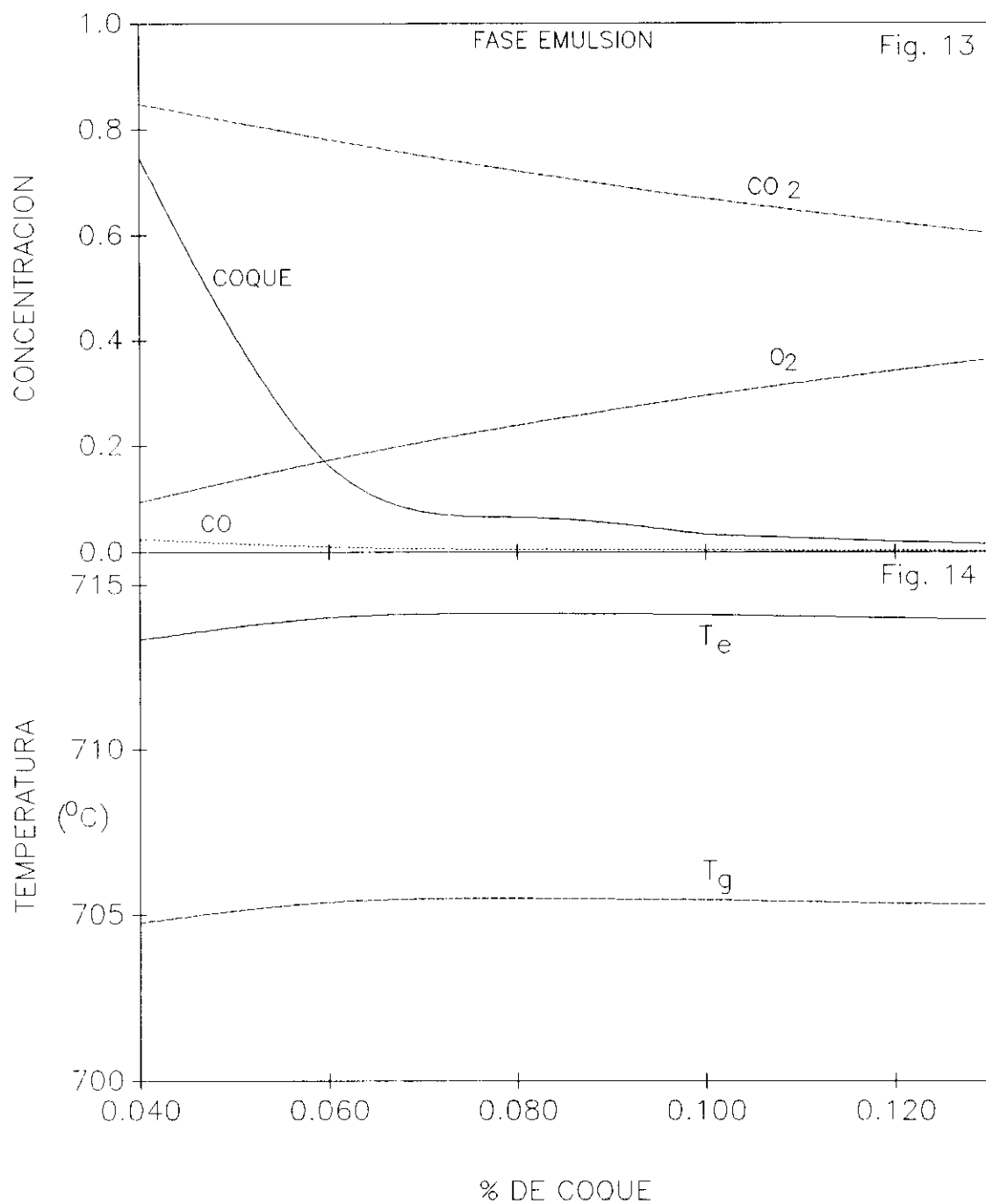


Fig. 12.- Perfil de concentraciones a la salida del reactor en estado estacionario para diferentes valores de la cantidad base de coque.



Figs. 13 y 14.- Perfil de concentraciones y temperaturas del regenerador en estado estacionario para diferentes valores de la cantidad base de coque.



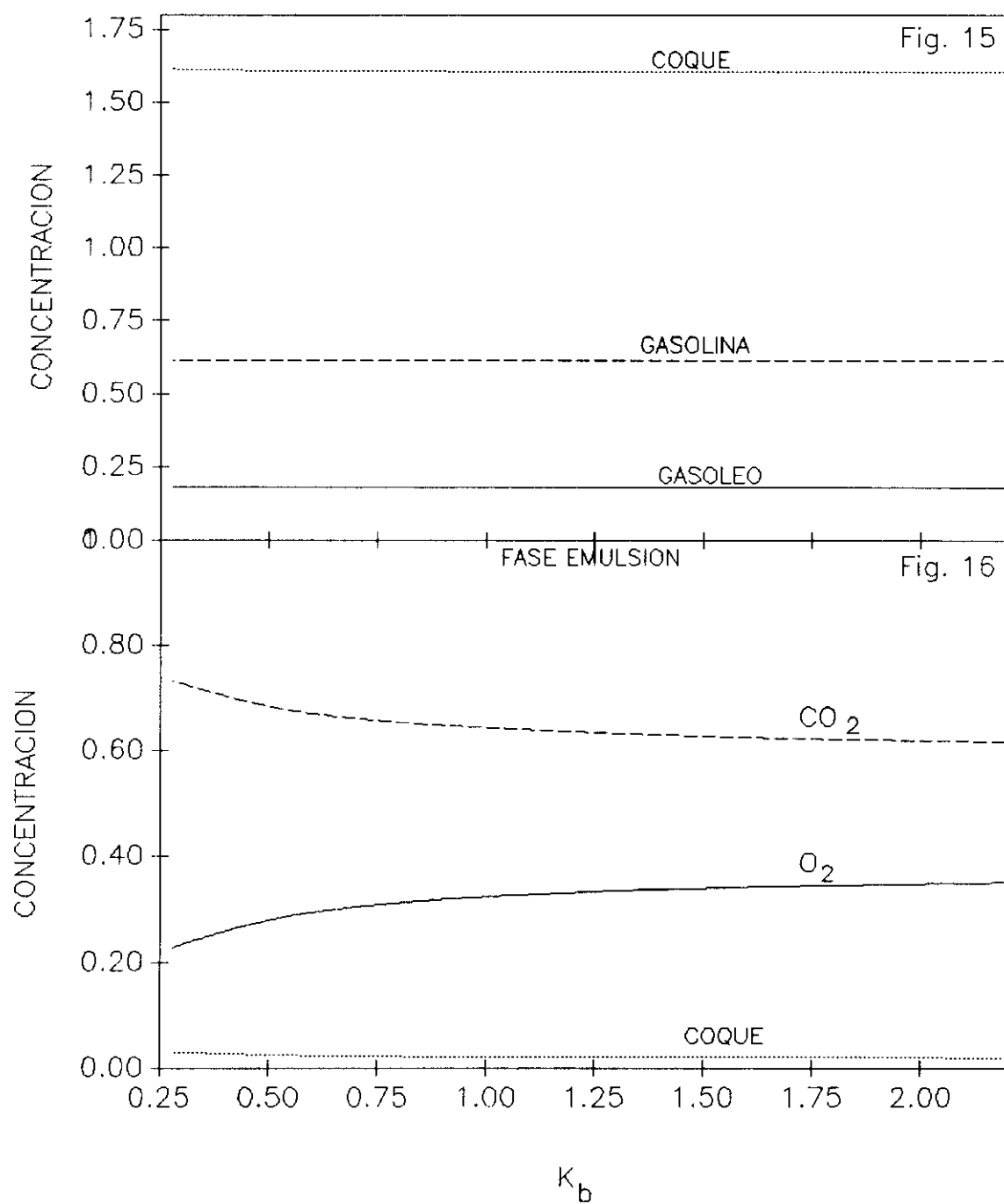
4.3.2 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA.

La variación del coeficiente de transferencia de masa (K_b) del regenerador no afecta el comportamiento del reactor (Fig. 15). La cantidad de coque remanente sobre el catalizador es muy pequeña, y su variación respecto a este parámetro también lo es, de modo que la actividad de cada partícula en el reactor es casi constante.

En el regenerador, al aumentar K_b se incrementa el paso de materia entre ambas fases. Por esa razón la concentración de oxígeno en la fase emulsión se eleva debido a que se transfiere más cantidad de masa del gas a la emulsión, a pesar de que la cantidad de coque disminuye al reaccionar con aquél. De la misma forma el CO y el CO₂ disminuyen en la emulsión porque se transfieren a la burbuja (Fig. 16).

El reactor demuestra que, independientemente del valor de K_b , la cantidad de coque producida siempre es la misma; por lo tanto, el calor producido en el regenerador tenderá a ser constante. Si en cada caso el calor generado es el mismo, se espera que la temperatura final también lo sea, y de hecho lo es, como puede verse en la Fig. 17a. Sin embargo, esto no sucede con la temperatura máxima observada, la cual tiende a ser mayor al aumentar el K_b porque el coque remanente al inicio (mostrado en la Fig. 9) se quema hasta consumir todo el oxígeno de la emulsión; si el K_b es mayor existirá una mayor transferencia de oxígeno a la emulsión, y por consecuencia, existirá una mayor cantidad de oxígeno para quemar el coque, dando lugar a que ese valor máximo en la concentración de coque disminuya, provocando que la temperatura en ese mismo instante se incremente (Fig. 17b).

Esto difiere cuantitativamente respecto a lo observado por otros autores (López-Isunza, 1992), ya que ahí se muestran temperaturas mucho más altas en el regenerador, así como una diferencia apreciable en la temperatura de la emulsión para diferentes valores de K_b (20°C para $0.2 < K_b < 1.5$). Esa diferencia de temperatura se debe a la combustión del exceso de CO existente en ambas fases del regenerador.



Figs. 15 y 16.- Perfil de concentraciones a la salida del reactor y del regenerador en estado estacionario para diferentes valores del coeficiente de transferencia de masa (K_b).



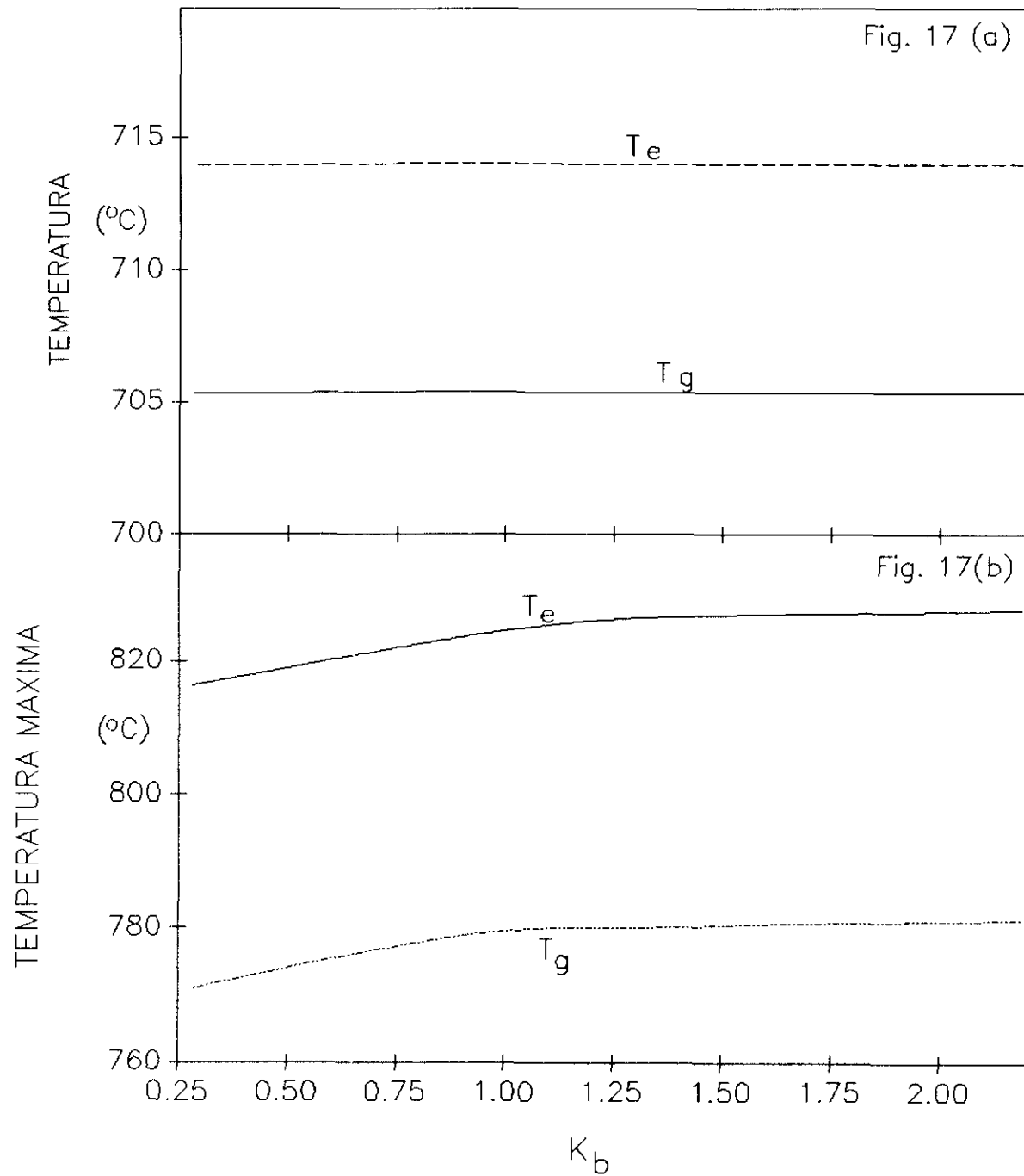


Fig. 17.- Perfil de temperaturas y temperaturas máximas en el regenerador en estado estacionario para diferentes valores del coeficiente de transferencia de masa (K_b).



4.3.3 EL EFECTO DE LA RELACION CATALIZADOR A GASOLEO (C/O) PARA DIFERENTES TEMPERATURAS DE ENTRADA DEL GASOLEO (T_o).

La búsqueda de un punto de operación óptimo fue realizada variando la temperatura de entrada de gasóleo (T_o) en un rango 315°C a 372°C y la relación formada por el cociente del flujo de catalizador sobre el flujo de gasóleo (C/O) para un rango de parámetros donde fenómenos indeseables no se presentaran (sobrequemado). En todos los casos el flujo de gasóleo (O) permaneció constante, así como los demás parámetros del modelo y las condiciones de operación.

Como se ha visto anteriormente, existe una temperatura de entrada de gasóleo mínima por debajo de la cual el sistema no enciende, independientemente de la relación C/O. Este valor se encuentra entre los 340 y 365°C. Al aumentar T_o una mayor conversión hacia gasolina se obtiene, al igual que una más grande cantidad de coque depositada sobre el catalizador y una temperatura más elevada en ambos reactores. Lo mismo sucede cuando aumenta la relación C/O. Pequeños valores de C/O disminuyen la conversión debido a la baja proporción de catalizador por unidad de peso de gasóleo, lo que produce menos coque, y por consiguiente, una temperatura menor.

Durante el arranque, existe una temperatura de entrada máxima para la cual el fenómeno de sobrequemado es predicho. De hecho, los rangos presentados en las gráficas 18-23 fueron contruidos para valores de T_o de tal forma que no se presentara el sobrequemado. Para el caso de $T_o=372^\circ\text{C}$ para C/O mayores de 7.2 se presenta el sobrequemado, y para $T_o=365^\circ\text{C}$ valores de C/O mayores de 7.75 provocan el mismo fenómeno.

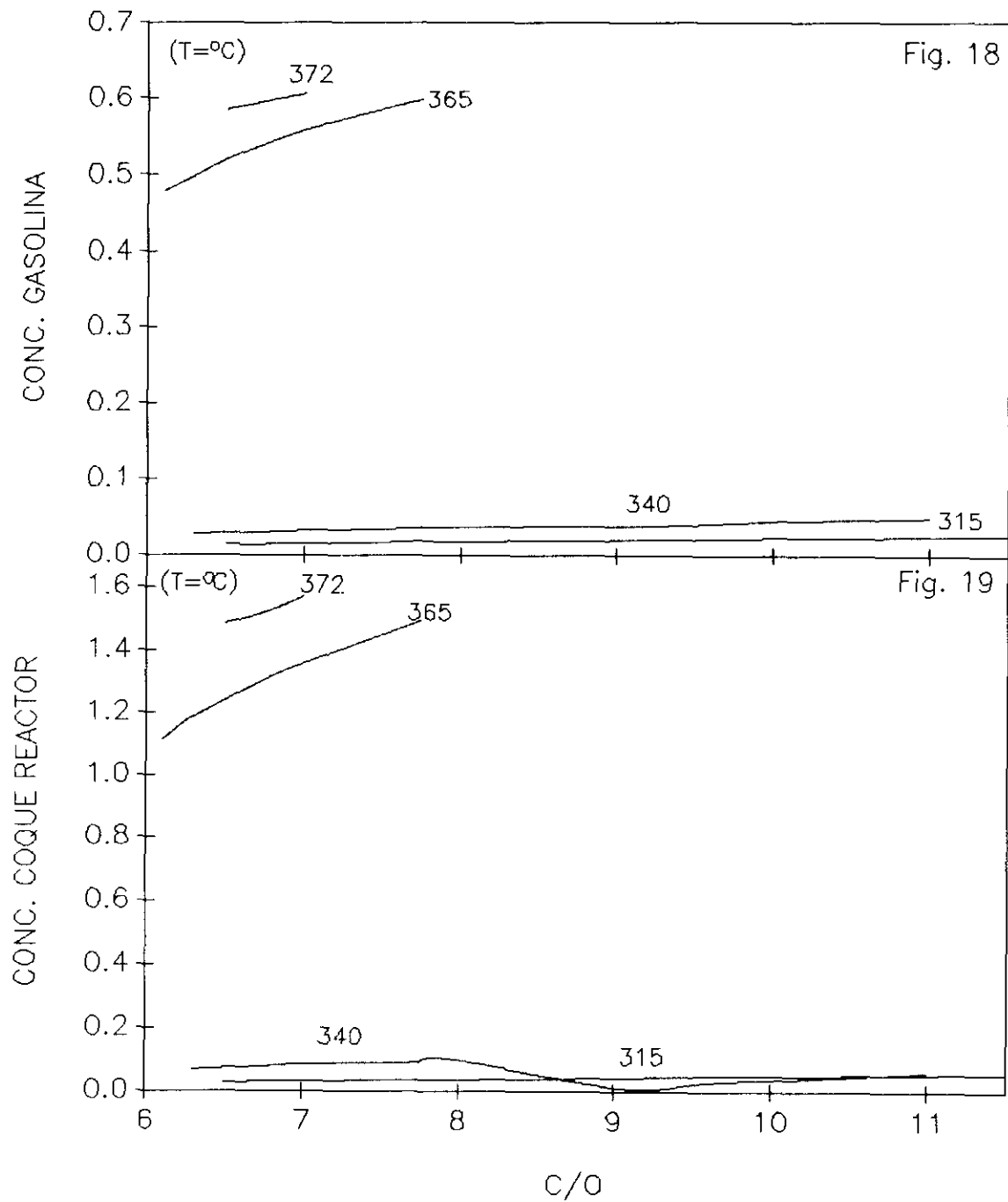
De lo anterior se obtiene que existe un valor óptimo de T_o correspondiente a una relación C/O que maximiza la conversión hacia gasolina (López-Isunza, 1992). Desgraciadamente en planta la relación C/O nunca es constante, porque el flujo de catalizador es utilizado como variable de control (Pohlenz, 1963; Kurihara, 1967; MrGreavy y Smith, 1984). Así, se recomienda precalentar el gasóleo al máximo, pero dentro de un rango de seguridad, para obtener mayores rendimientos.

Lee y Kulegman (1973) demuestran un comportamiento semejante para distintos valores



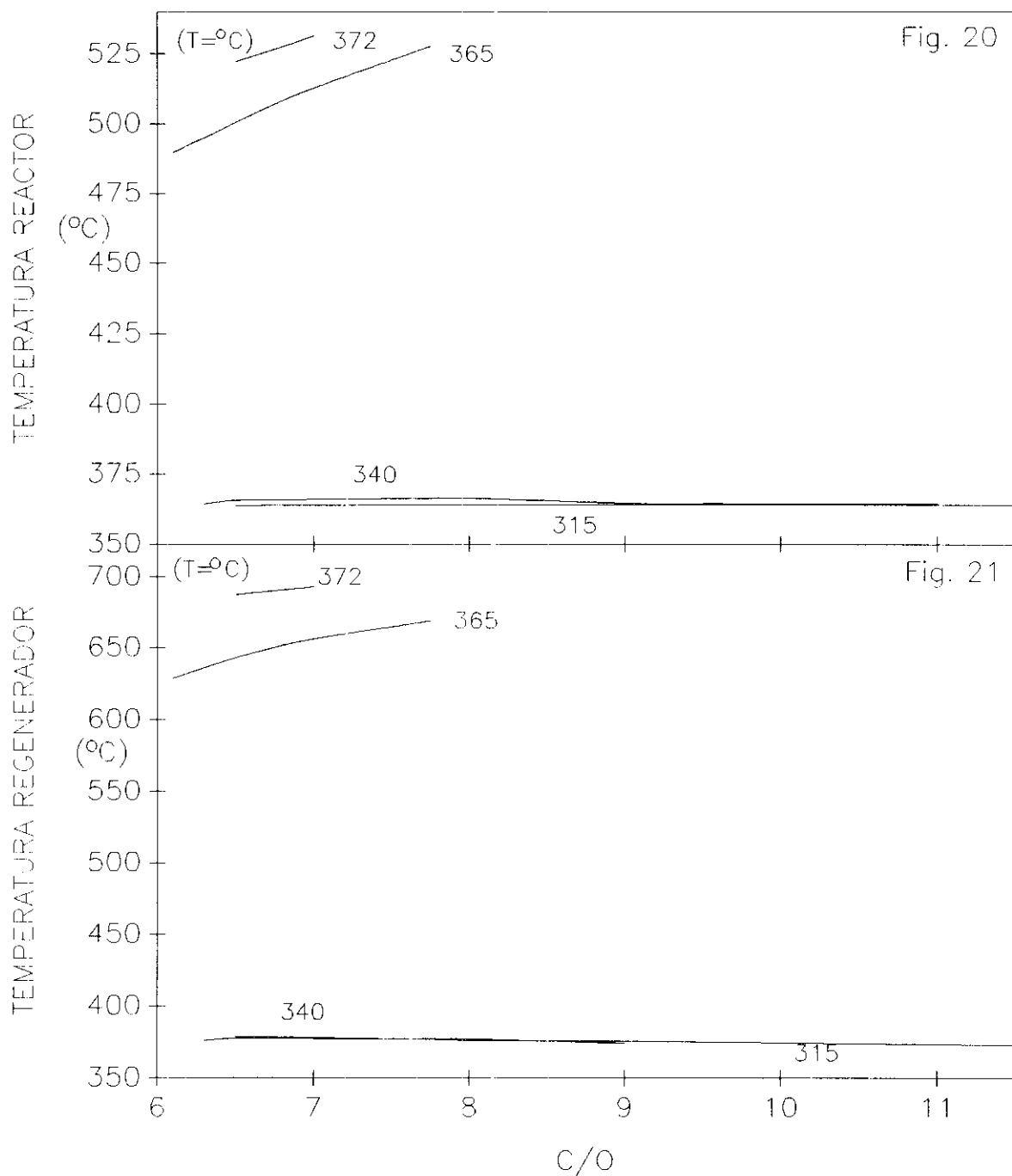
de C/O, solo que en su caso la variable que se mueve es el flujo de gasóleo (O): si C/O se incrementa la temperatura global se eleva, aumenta la cantidad de coque formada en el reactor y aumenta el coque remanente sobre el catalizador que sale del regenerador. López-Isunza (1992) muestra un comportamiento similar; aun cuando la temperatura de alimentación del gasóleo es menor de 340°C el sistema alcanza a encender y conversiones a gasolina arriba de 0.5 son obtenidas para valores de C/O mayores de 8. El parámetro de recirculación interna de catalizador que contiene el modelo del regenerador (López-Isunza, 1992) amortigua los cambios energéticos en el balance de calor total entre el reactor y el regenerador ante diferentes perturbaciones; por eso, la temperatura real de entrada del catalizador en el regenerador no es la que tienen las partículas que salen del reactor, sino el promedio que incluye la temperatura de la recirculación interna y la que realmente tiene el catalizador proveniente del reactor; así, la partículas entran más calientes al regenerador.





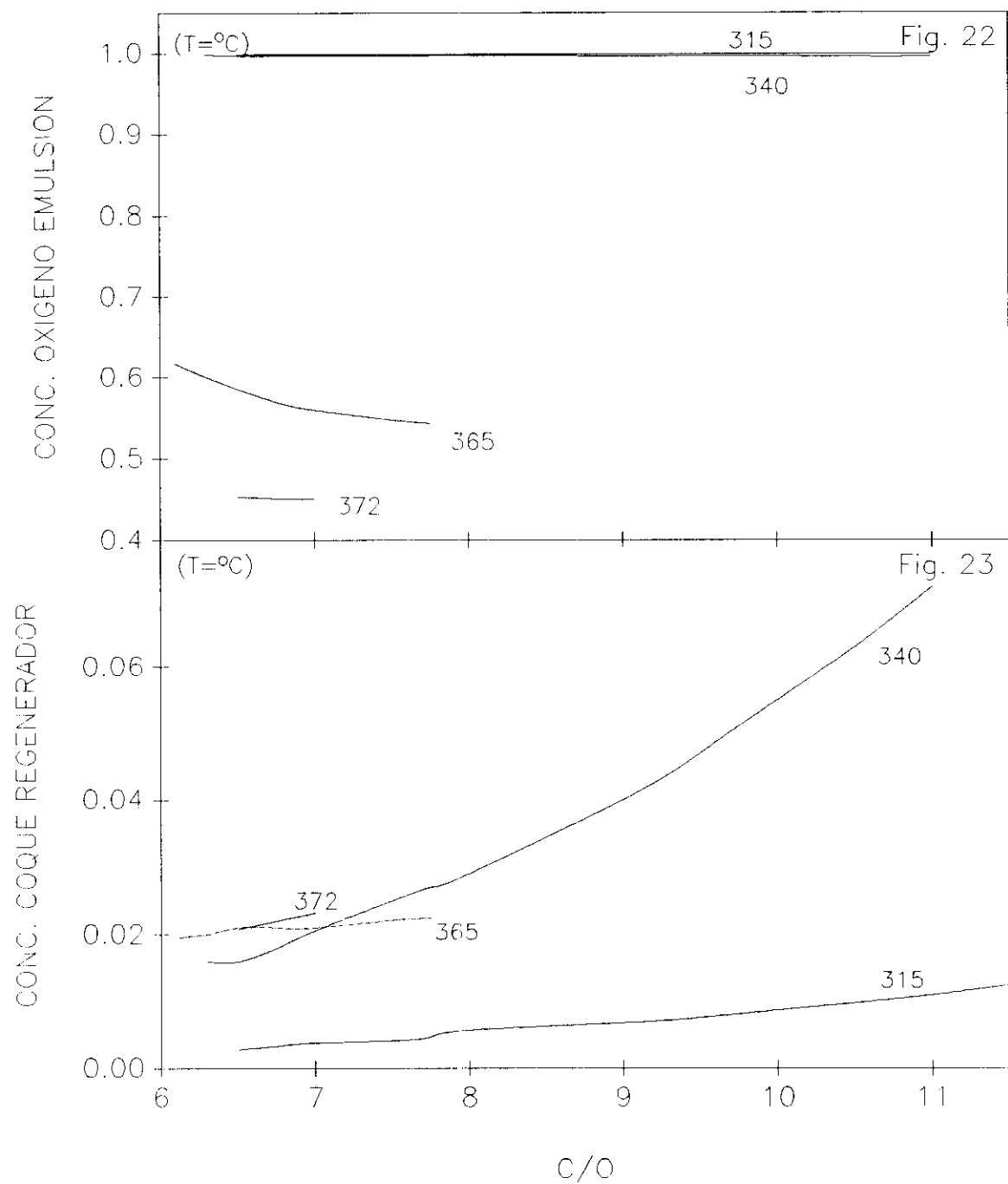
Figs. 18 y 19.- Perfiles de concentración del gasolina y coque a la salida del reactor en estado estacionario para diferentes valores de C/O y T_o .





Figs. 20 y 21.- Perfiles de temperatura a la salida del reactor y en el regenerador en estado estacionario para diferentes valores de C/O y T_0





Figs. 22 y 23.- Perfiles de concentración de oxígeno y coque en la fase emulsión del regenerador en estado estacionario para diferentes valores de C/O y T_o

4.3.4 TEMPERATURA DE ENTRADA DEL GASOLEO.

Tratando de averiguar la temperatura de alimentación óptima para un flujo promedio de catalizador (460kg/s) se hicieron simulaciones variando este parámetro (T_o).

El sistema reactor-regenerador necesita una cantidad de energía mínima, sobre la cual las reacciones de desintegración catalítica se lleva a cabo (Kurihara, 1967, López-Isunza, 1992). Esta cantidad de calor puede ser proporcionada adecuadamente a través de la variación de T_o . Para valores bajos (menores de 340°C) el sistema no enciende y para valores altos (mayores de 367°C) se presenta el sobrequemado en el arranque. Esto corrobora lo descrito en la sección anterior, pero de manera más cuantitativa (Figs. 24-26).

Para el rango de $340 < T_o < 367$ se obtienen diferentes conversiones. Al aumentar T_o aumentan la producción de gasolina, coque y la temperatura del reactor. Por lo tanto, entre mayor sea T_o mayores conversiones son obtenidas; sin embargo, hay una limitación en el valor de T_o el cual está dado por la temperatura del regenerador. Si se tienen temperaturas altas se quema mucho más coque y se producen concentraciones de CO altas; esto es indeseable porque el CO puede oxidarse elevando aún más la temperatura, pudiendo llegar a dañar seriamente las partes metálicas del equipo (Pohlenz, 1963; Wollanston et al, 1974; Edwards y Kim, 1988).

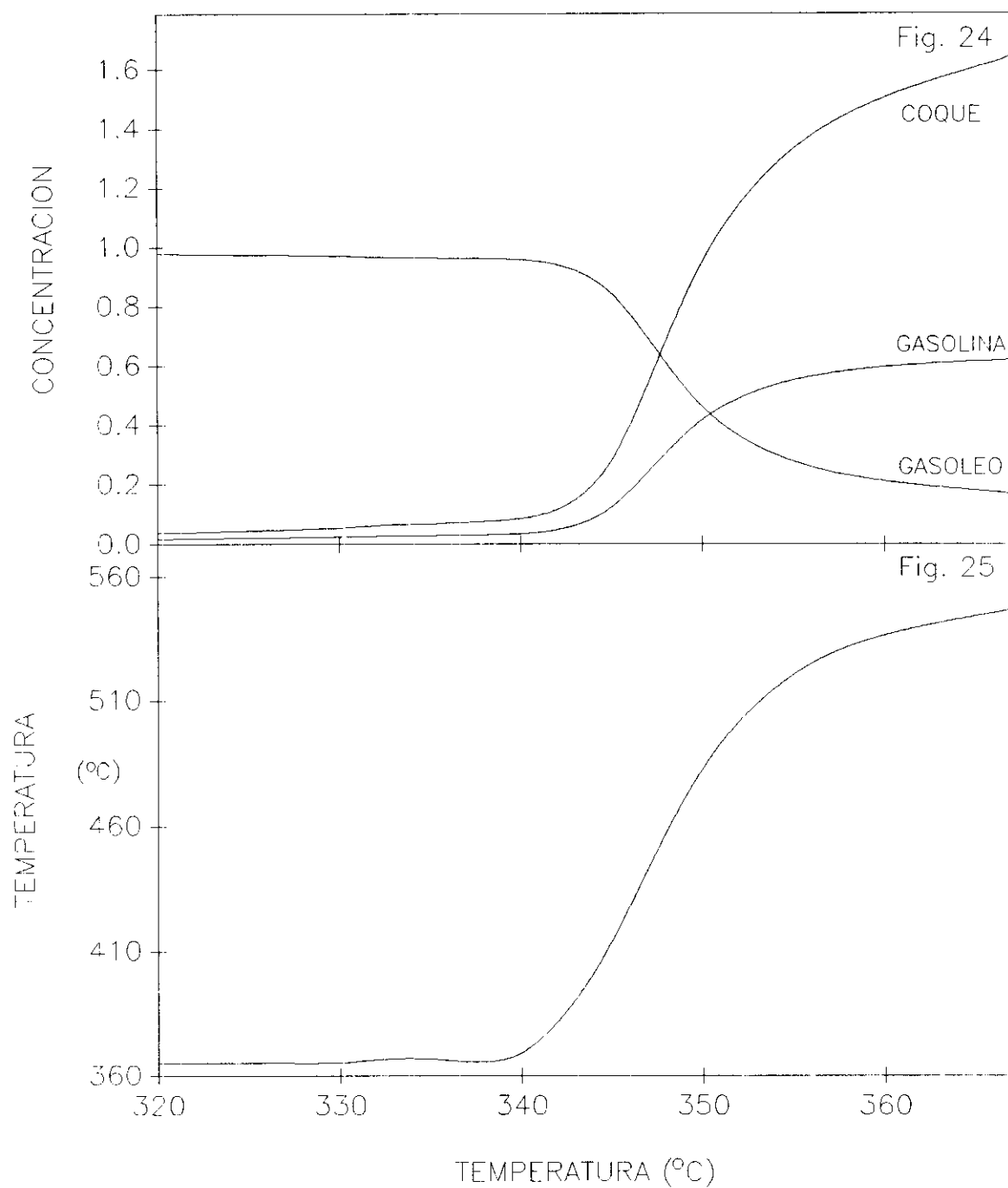
En la figura 26(b) se observa como la concentración de coque se eleva para llegar a un máximo y luego disminuye hasta un mínimo para después volver a incrementarse. La elevación inicial se presenta porque el regenerador no tiene una temperatura adecuada, y por consiguiente, va dejando una cantidad remanente de coque sobre el catalizador, la cual aumenta porque la T_o se incrementa y, por lo tanto, la cantidad de coque producida. El punto A representa una temperatura crítica donde el regenerador comienza a disminuir el coque remanente aunque se siga produciendo en mayores cantidades en el reactor. Este comportamiento se produce hasta que la cantidad de coque formada es tan elevada debido a la alta temperatura que comienza a incrementarse de nuevo la cantidad de coque remanente en el regenerador (Punto B) hasta que se produce el sobrequemado (no mostrado).

Este fenómeno es interesante, ya que cuando el FCC está en un estado estacionario la



velocidad de producción de coque en el reactor es igual a la velocidad de consumo del mismo en el regenerador. En la figura 26(b) se pueden observar dos puntos críticos donde esta igualdad se cumple (puntos A y B, aunque esta igualdad se cumple en cada estado estacionario encontrado), lo que corresponde a dos estados estacionarios distintos, pero con condiciones de operación muy similares, comprobando la existencia de la multiplicidad explicada anteriormente.





Figs. 24 y 25.- Perfil de concentración y temperatura a la salida del reactor en estado estacionario para diferentes valores iniciales de la temperatura de alimentación del gasóleo (T_0).

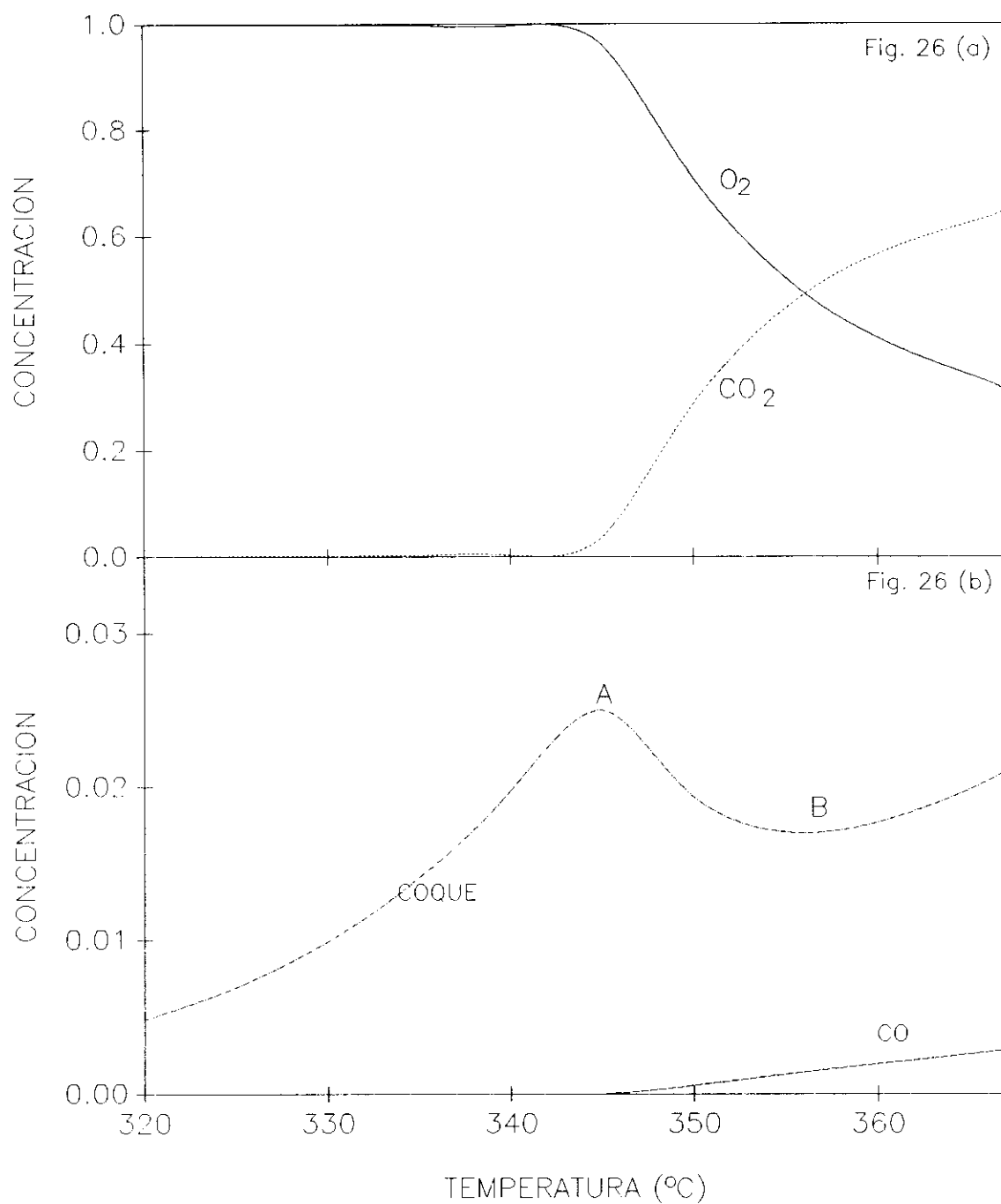


Fig. 26.- Perfil de concentraciones de la fase emulsión en el regenerador en estado estacionario para diferentes valores iniciales de la temperatura de alimentación del gasóleo (T_0).

4.4 PERTURBACIONES DINAMICAS EN LAS VARIABLES DE OPERACION.

Todas las perturbaciones que se realizaron y que se describen en esta sección fueron del tipo escalón.

4.4.1 FLUJO DE CATALIZADOR.

El flujo de catalizador es una variable que afecta enormemente el balance de calor del sistema reactor-regenerador. Se trataron varios tipos de perturbaciones en esta variable: la primera a analizar fue un aumento del 5% en el flujo (a los 18 minutos), lo cual produce el siguiente comportamiento (Figs. 27 y 28):

1.- La temperatura del regenerador disminuye como resultado del aumento en la rapidez de extracción de calor del regenerador, a pesar de la disminución de la relación C/O.

2.- Esto provoca una disminución en la conversión y la temperatura en el reactor, produciendo menos gasolina y coque.

3.- Debido a la reducción en la formación de coque, la temperatura del regenerador baja aún más, reduciéndose también la cantidad de CO y CO₂ formados.

4.- Lo anterior da lugar a que la conversión en el reactor disminuya de nuevo y así sucesivamente hasta que la cantidad de calor generado por la combustión de coque es suficiente para compensar el calor necesario para que las reacciones de cracking se lleven a cabo, y el sistema entonces se estabilice en un nuevo estado estacionario, donde la conversión y temperaturas obtenidas son menores.

5.- Si el aumento en el flujo de catalizador es mayor (>10%, a los 18 minutos), esto provoca que la extracción de calor del regenerador sea demasiado grande, de tal forma que el proceso descrito en los puntos anteriores se lleva a cabo hasta llegar al estado estacionario que corresponde al sistema "apagado" (Fig. 28).



Para el caso correspondiente a una disminución en el flujo de catalizador del 10% (a los 20 minutos) la respuesta obtenida se desarrolla de la siguiente manera (Figs. 29 y 30) :

1.- La temperatura del regenerador aumenta como resultado de una reducción en la rapidez de extracción de calor en el regenerador, a pesar del aumento de la relación C/O.

2.- Esto provoca una inmediata elevación de la temperatura en el reactor, y por consiguiente, un incremento de la conversión hacia gasolina y coque.

3.- Como ahora se produce más coque, la temperatura del regenerador aumenta todavía más, incrementándose, también, las cantidades de CO y CO₂ formados, aumentando la cantidad de coque remanente depositado sobre el catalizador, debido a que ahora se produce más en el reactor.

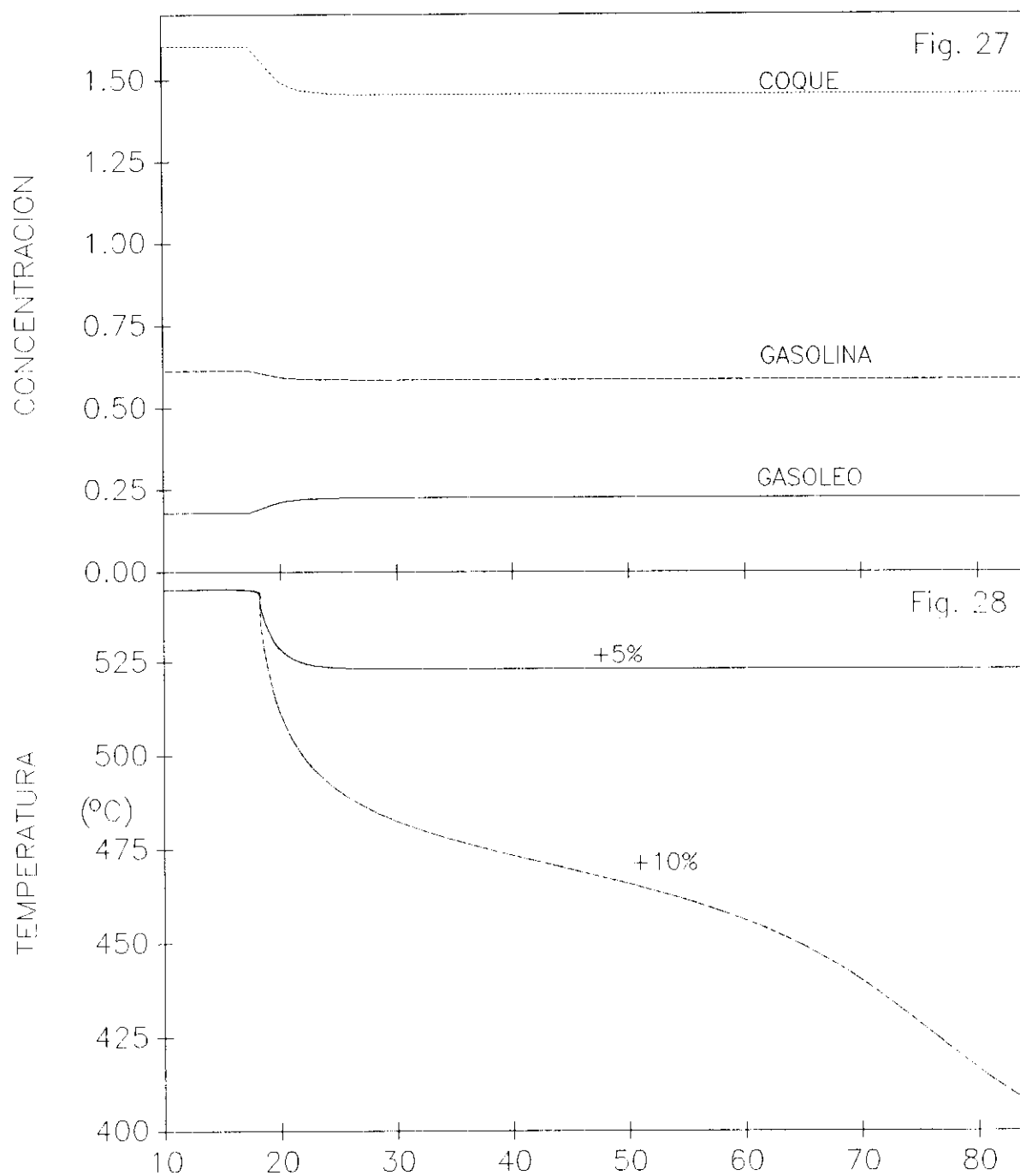
4.- Lo anterior da lugar a que la temperatura del reactor aumente de nuevo incrementándose la conversión, y así hasta que el balance de calor entre el reactor y regenerador se estabiliza.

Si la perturbación es pequeña y se invierte a un cierto tiempo (a los 50 minutos), el sistema regresa a su estado estacionario original (Fig. 29 y 30). Este fenómeno se da tanto para aumento como para una disminución en el flujo de catalizador, lo que demuestra que la operación del sistema a lazo abierto es estable para cierto rango de perturbaciones; sin embargo, si la perturbación hecha es grande (mayor del 9%) y ésta no se corrige dentro de un tiempo límite, el sistema no regresa al estado estacionario original (mostrado más adelante). Esto sugiere que existe un tiempo crítico de corrección de perturbaciones para el cual es posible regresar al estado estacionario original.

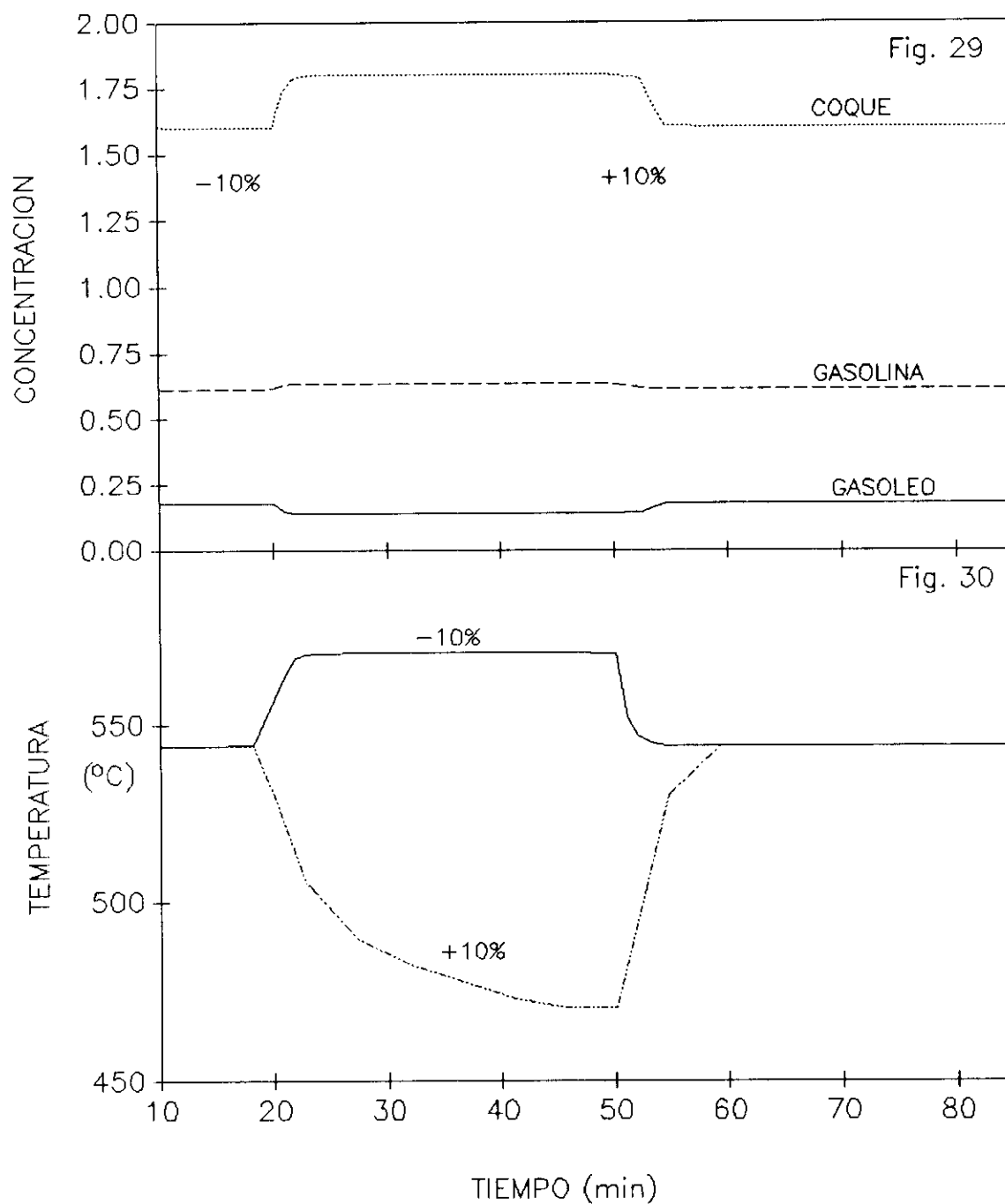
Al aumentar la recirculación de catalizador en un momento dado, Kurihara (1967) obtiene el mismo comportamiento observado aquí; Elnashaie y El-Hennawi (1979) observan que se incrementa la conversión por la disminución de la temperatura global del sistema, la cual destruye la gasolina hacia coque y gases ligeros; McGreavy y Smith (1984) obtienen un comportamiento similar, solo que al disminuir la temperatura global se incrementa la cantidad depositada sobre el catalizador;

Elshishini y Elnashaie (1990) presentan el mismo comportamiento con un modelo modificado de Elnashaie y El-Hennawi (1979): la temperatura del reactor baja, disminuyendo la conversión pero aumentando la cantidad de gasolina producida, tomando en cuenta que cada estado estacionario presenta una respuesta diferente; el modelo de López-Isunza (1992) presenta inicialmente un incremento súbito de la conversión y temperatura debido al aumento de la relación C/O, produciendo cantidades mayores de coque remanente sobre el catalizador que sale del regenerador. Los comportamientos anteriores son similares entre sí, pero difieren cuantitativamente entre ellos y con el descrito aquí debido a que cada uno utiliza un modelo diferente.





Figs. 27 y 28.- Perfil de concentración y temperatura a la salida del reactor para diferentes perturbaciones dinámicas en la recirculación de catalizador.



Figs. 29 y 30.- Perfil de concentración y temperatura a la salida del reactor para diferentes perturbaciones dinámicas en la recirculación de catalizador.

4.4.2 TEMPERATURA DE ALIMENTACION DEL GASOLEO.

Como ya se vió anteriormente, T_o es una variable muy importante y su manipulación puede ayudar en mucho a mejorar la operación de una unidad de cracking catalítico, y ha sido utilizada como variable de control en simulaciones dinámicas (McGreavy y Smith, 1984). De hecho, cualquier perturbación en ella equivale a desplazarse a la izquierda o a la derecha de las Figs. 24-26.

Si se disminuye T_o la respuesta obtenida es la siguiente:

1.- Al reducir T_o en 25°C (a los 20 minutos, Figs. 31-33) se extrae energía adicional al reactor, disminuyendo la conversión para producir menos gasolina y coque.

2.- Como ahora se forma menos coque, el calor producido en el regenerador es menor, dando origen a una disminución de su temperatura.

3.- Esto provoca una menor conversión, y por lo tanto, menos gasolina y coque, lo que da lugar a una menor generación de calor, y así sucesivamente hasta que el sistema se apaga.

4.- Cuando el sistema está apagado la conversión de gasóleo es mínima, sin embargo, pareciera que todavía es muy grande, pero no es así; el coque que aparece es el que quedó remanente en el regenerador al momento que la temperatura comenzó a estar por debajo del valor mínimo donde se considera la transición entre encendido y apagado. Inclusive, aun cuando la concentración de gasóleo es constante, la correspondiente de coque continúa ascendiendo porque el regenerador ya no tiene la temperatura adecuada para que ese coque se consuma, y la gasolina sigue disminuyendo, lo que hace pensar que la poca gasolina que se produce reacciona hasta formar coque, aunque la temperatura sea muy baja.

5.- Cuando la perturbación es corregida (a los 60 minutos) el sistema no regresa a su estado estacionario original, debido a que, como ya está apagado, no hay energía suficiente para que se lleven a cabo las reacciones de desintegración catalítica ni las de combustión de coque (Figs. 31 y 32). Aquí, se comprueba la existencia de un tiempo óptimo hasta el cual, si la perturbación se



corrige, el sistema se regresa a donde estaba inicialmente.

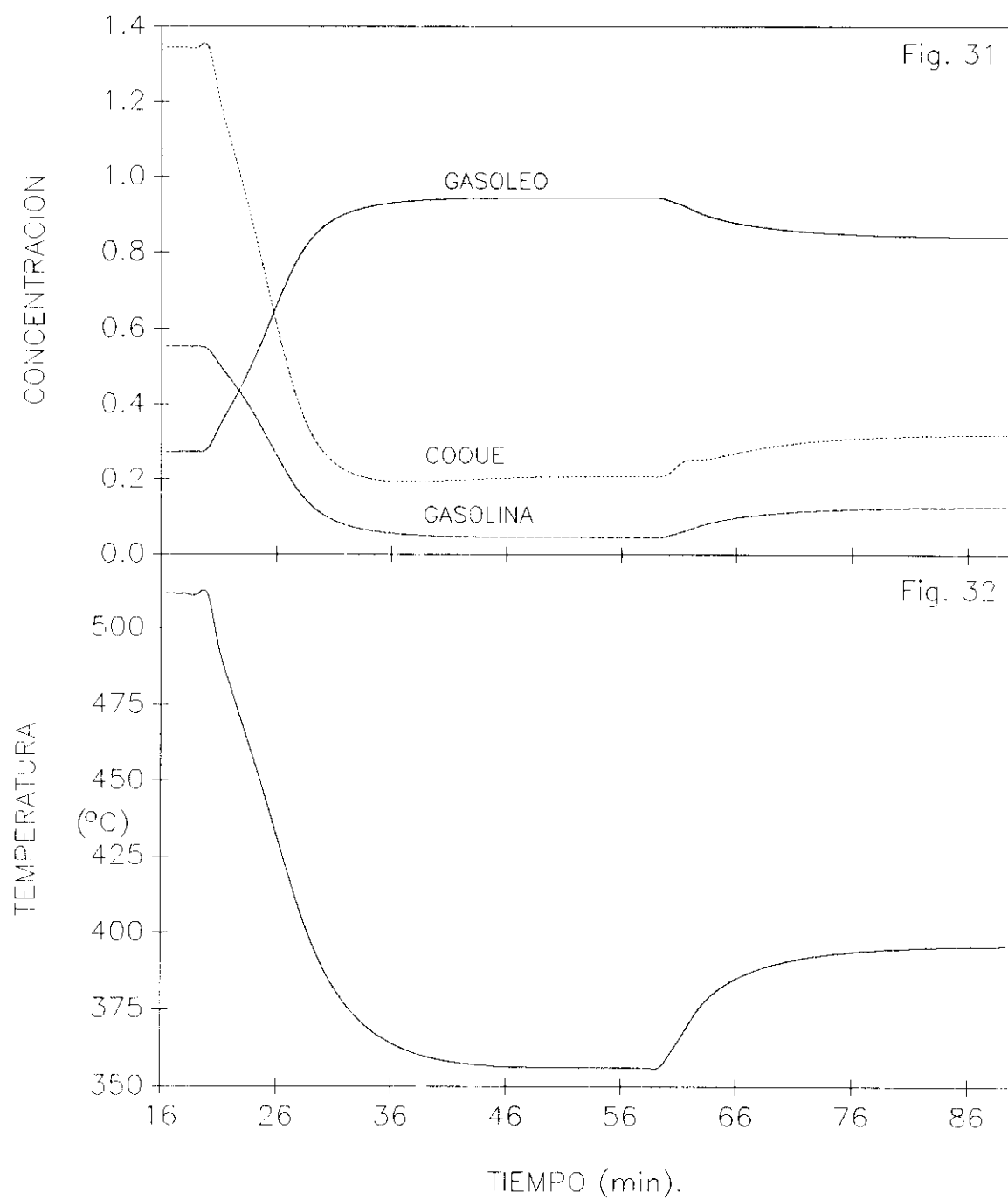
Si en cambio, ahora se disminuye T_o en 10°C (a los 20 minutos) la temperatura disminuye y la conversión hasta alcanza un nuevo estado estacionario diferente (Fig. 34).

Cuando se aumenta T_o en 25°C (a los 20 minutos) ocurre un aumento general de temperatura debido a la energía adicional provista al reactor y la conversión se incrementa inmediatamente; por esto, la temperatura del regenerador se incrementa también produciendo una cantidad mayor de coque depositada sobre el catalizador. Una temperatura más elevada aumenta de nuevo la conversión en el reactor. La temperatura global ha aumentado más de los 25°C debido a que la eficiencia del proceso es mayor, pero se han incrementado las posibilidades de que el fenómeno de sobrequemado se presente cuando el regenerador no queme el coque con la misma rapidez con la que el reactor lo produce. Si la perturbación cesa (a los 50 minutos) el sistema regresa al estado estacionario inicial, lo que demuestra, una vez más, la estabilidad del sistema ante cierto tipo de perturbaciones (Fig. 35).

El comportamiento anterior ha sido observado por Lee y Kulegman (1973), quienes hacen notar que al cesar la perturbación el sistema podría no llegar al estado estacionario inicial debido a que el balance global de energía entre el reactor y el regenerador puede alterarse. Elshishini y Elnashaie (1990) demuestran que si se aumenta T_o , para el estado estacionario inestable, la temperatura del reactor disminuye, así como la conversión y se obtiene un incremento en producción de gasolina. Sin embargo, se obtiene una respuesta inversa a la anterior cuando se trabaja en el estado estacionario estable superior.

Si el análisis se basa en el comportamiento de un estado estacionario estable, las respuestas anteriores están de acuerdo con lo observado en la simulación realizada aquí.





Figs. 31 y 32.- Perfil de concentración y temperatura a la salida del reactor para una perturbación en la temperatura de alimentación del gasóleo.

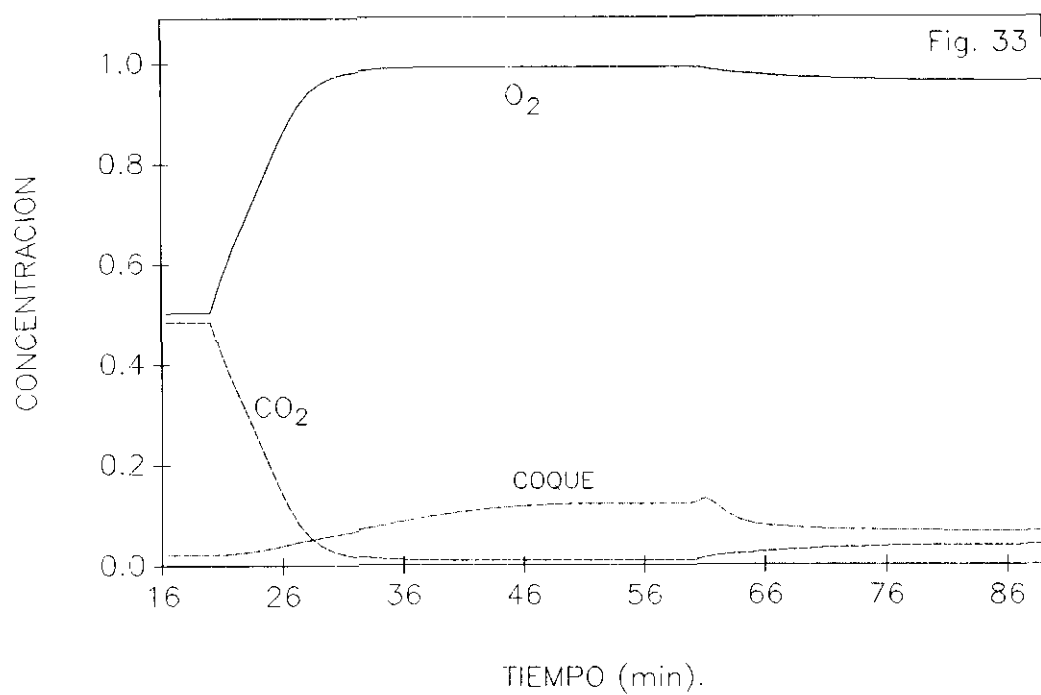
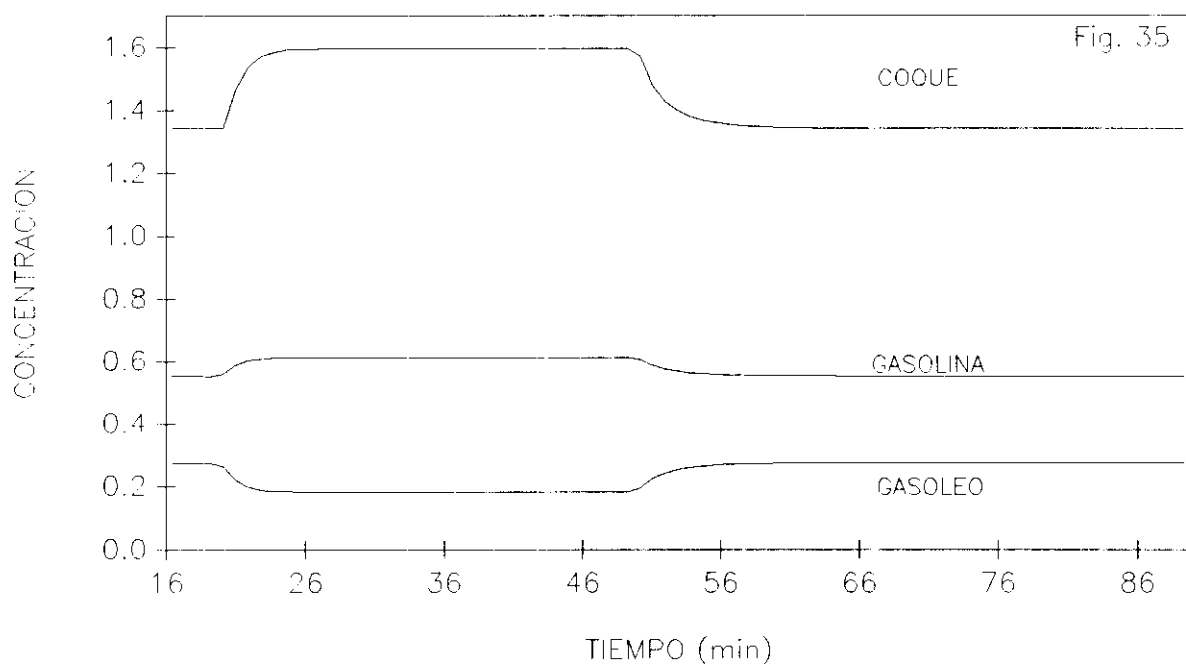
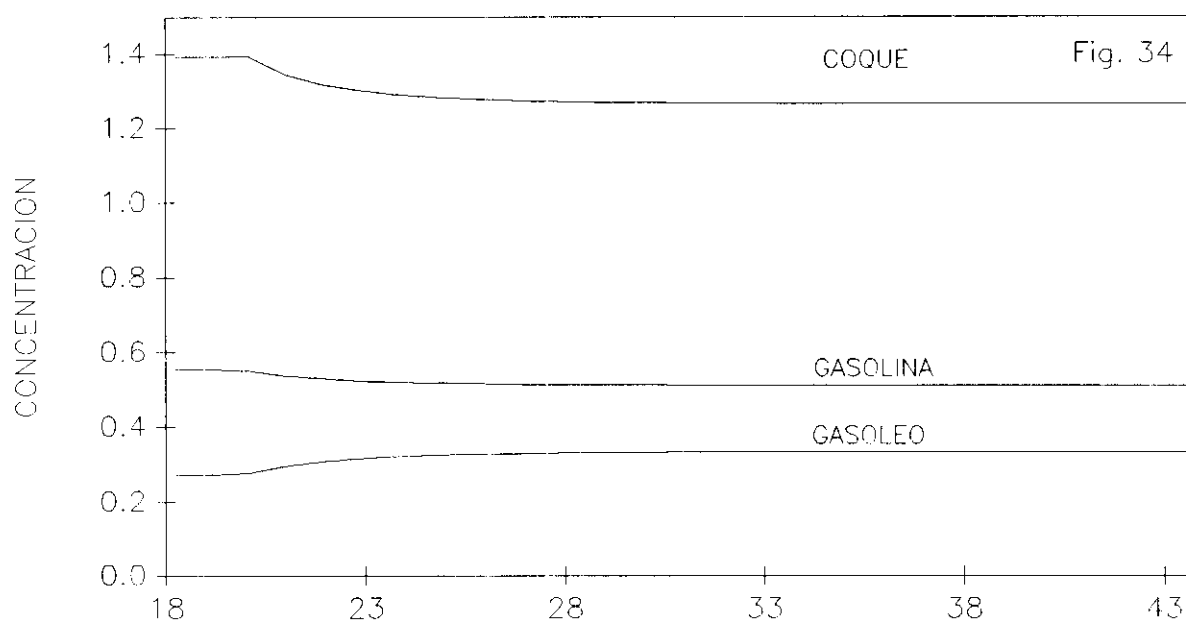


Fig. 33.- Perfil de concentraciones en la fase emulsión del regenerador para una perturbación en la temperatura de alimentación del gasóleo.



Figs. 34 y 35.- Perfil de concentraciones a la salida del reactor para distintas perturbaciones en la temperatura de alimentación del gasóleo.



4.4.3 FLUJO DE GASOLEO.

El flujo de gasóleo permanece constante durante la operación normal de una planta, pero cuando se presentan perturbaciones en esta variable el modelo predice lo siguiente:

1.- Cuando el flujo disminuye 5% (a los 24 minutos, Figs. 36 y 37), la temperatura global baja porque la cantidad de coque producida es menor debido al faltante de gasóleo que ya no circula, a pesar del aumento de la relación C/O.

2.- Esta cantidad menor de coque provoca que disminuya la temperatura del regenerador reduciendo de nuevo la conversión en el reactor.

3.- Este proceso de disminución de temperatura se lleva a cabo hasta que el balance de calor reactor-regenerador se estabiliza en un nuevo estado estacionario (Figs. 36 y 37).

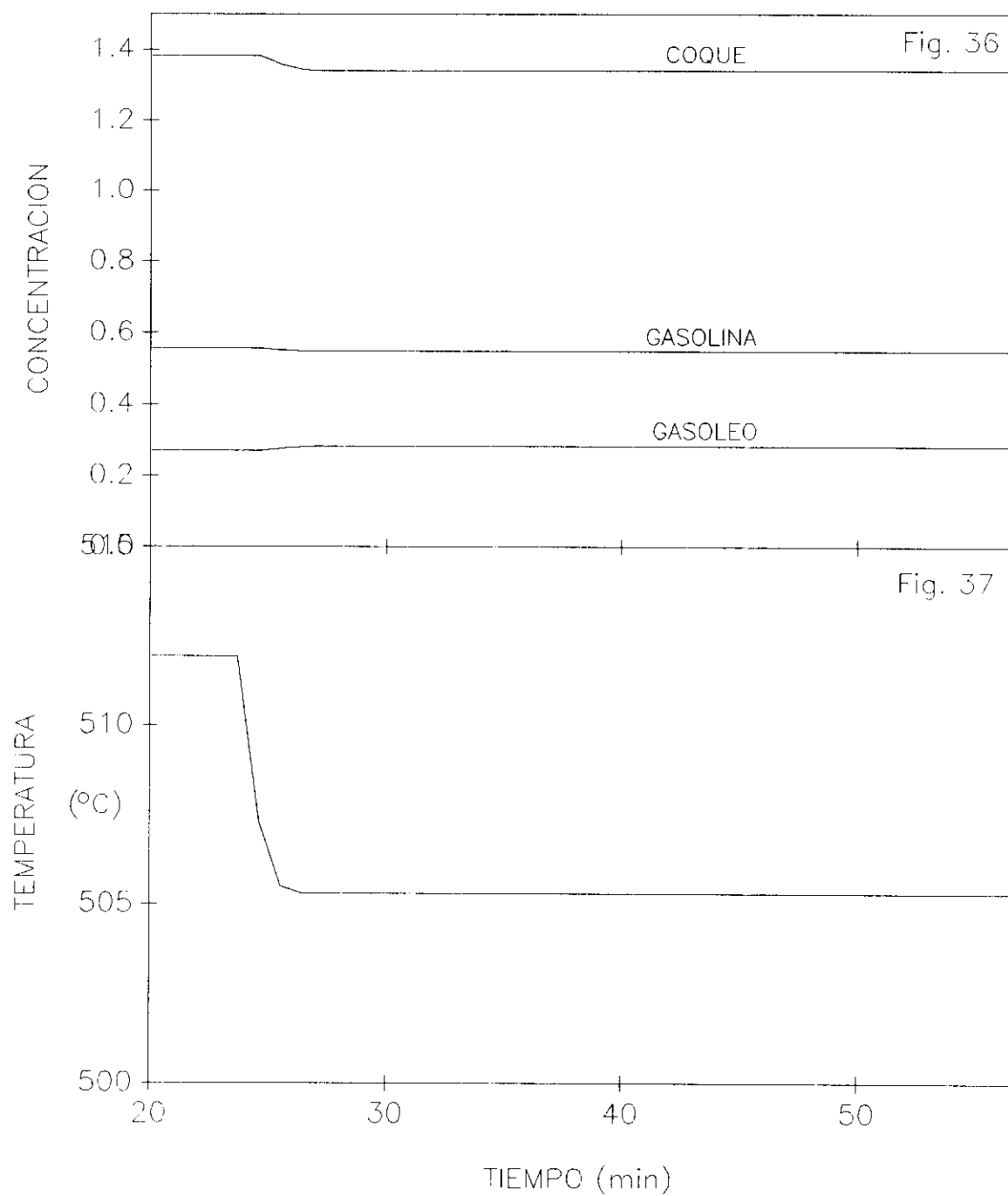
Como se ha visto antes, si la disminución es muy grande el sistema se apaga, pero si se corrige dentro de un tiempo adecuado, regresa al estado estacionario inicial. Si en lugar de disminuir se aumenta el flujo, esto provoca que la conversión aumente, así como la temperatura del reactor y la del regenerador, a pesar del decremento de la relación C/O, tomando en cuenta que la recirculación del catalizador es mantenida constante.

Para Lee y Kulegman (1973), cuando el flujo de gasóleo se incrementa, la temperatura del reactor disminuye provocando que la cantidad de coque formada sea menor; en este caso, la temperatura del regenerador también disminuye y el coque sobre el catalizador regenerado se incrementa. Elnashaie y El-Hennawi (1979) observan lo contrario a Lee y Kulegman (1973) cuando la planta opera en el estado estacionario superior. Para esta misma perturbación, el modelo de Eng et.al. (1974) da una respuesta diferente a los demás: la temperatura global disminuye, así como la conversión y el contenido de coque sobre el catalizador, pero no se llega a un estado estacionario (perturbación de 0.3%); cuando se lleva a cabo una perturbación inversa (-1%) la temperatura se eleva y se llega a un nuevo estado estacionario después de 10 horas. Si se compara lo observado por Lee y Kulegman (1973) con lo correspondiente de Eng et al (1973) existen discrepancias a pesar de que



ambos utilizan el modelo de Kurihara (1967), solo que los primeros utilizan el modelo simplificado y los segundos el modelo completo. Según Eng et al (1974), Kurihara (1967) tomó valores arbitrarios de los parámetros en sus simulaciones, los cuales tuvieron que ser estimados de nuevo en base a datos publicados en la literatura. Por lo tanto, ambas simulaciones fueron hechas con distintos valores de las variables, lo cual es una buena razón para obtener distintos comportamientos, además del modelo diferente utilizado en cada caso. Aunado a esto, esta respuesta es muy diferente comparada con la obtenida por Elnashaie y El-Hennawi (1976), debido a que cada modelo considera diferentes suposiciones.





Figs. 36 y 37.- Perfil de concentración y temperatura a la salida del reactor para una perturbación en el flujo de gasóleo.

4.4.4 DISTINTO TIPO DE GASOLEO.

Voohries (1945) demostró que la cantidad de coque depositada sobre el catalizador es aproximadamente una función logarítmica del tiempo de residencia de aquél en el reactor:

$$C_c = A\theta^n \quad (33)$$

donde θ = tiempo de residencia y A y n son constantes que dependen del tipo de catalizador y de gasóleo.

Weisz (1963) demostró en su laboratorio que el decaimiento de la actividad del catalizador con respecto al tiempo podía describir adecuadamente el cambio en su actividad por la deposición de coque. Una función de decaimiento Φ es multiplicada por la constante intrínseca de velocidad de reacción para producir la constante de velocidad efectiva (Weekman y Nace, 1968). Como Φ depende en gran medida del carbón depositado, el cual es función del tiempo de contacto, es posible deducir que la función de decaimiento es inversamente proporcional al tiempo durante el cual el catalizador está expuesto al gasóleo de la forma siguiente:

$$K_{\text{efectiva}} = \Phi K_{\text{intrínseca}}$$

$$\Phi \approx C^{-q}$$

$$C = \alpha t_c^n \text{ (Relación de Voohries)}$$

$$\Phi \approx t_c^{-m}$$

$$\Phi = \exp(-\alpha t_c) \text{ (Relación de Weekman y Nace, 1968)}$$

donde C = coque sobre el catalizador, t_c = tiempo de residencia del catalizador y α = coeficiente de decaimiento.

El parámetro β del término exponencial que aparece en las ecuaciones 27-29 y 31 del modelo del reactor es una forma adimensional de la constante α (Weekman y Nace, 1968) que aparece en el párrafo anterior, y puede ser utilizada para simular diferentes tipos de gasóleos en la alimentación.



Cuando se cambia a un gasóleo más ligero (aumento del valor de β en 2.5 y 6.25%; Figs. 38 y 40, a los 25 y 40 minutos respectivamente), se presenta el siguiente comportamiento:

1.- Existe una reducción en la formación de coque y de gasolina, aumentando momentáneamente la temperatura debido a la disminución de la extracción de calor por la endotermicidad de las reacciones de cracking, produciendo un catalizador más limpio en el regenerador debido a que hay menos coque depositado y al aumento de la temperatura.

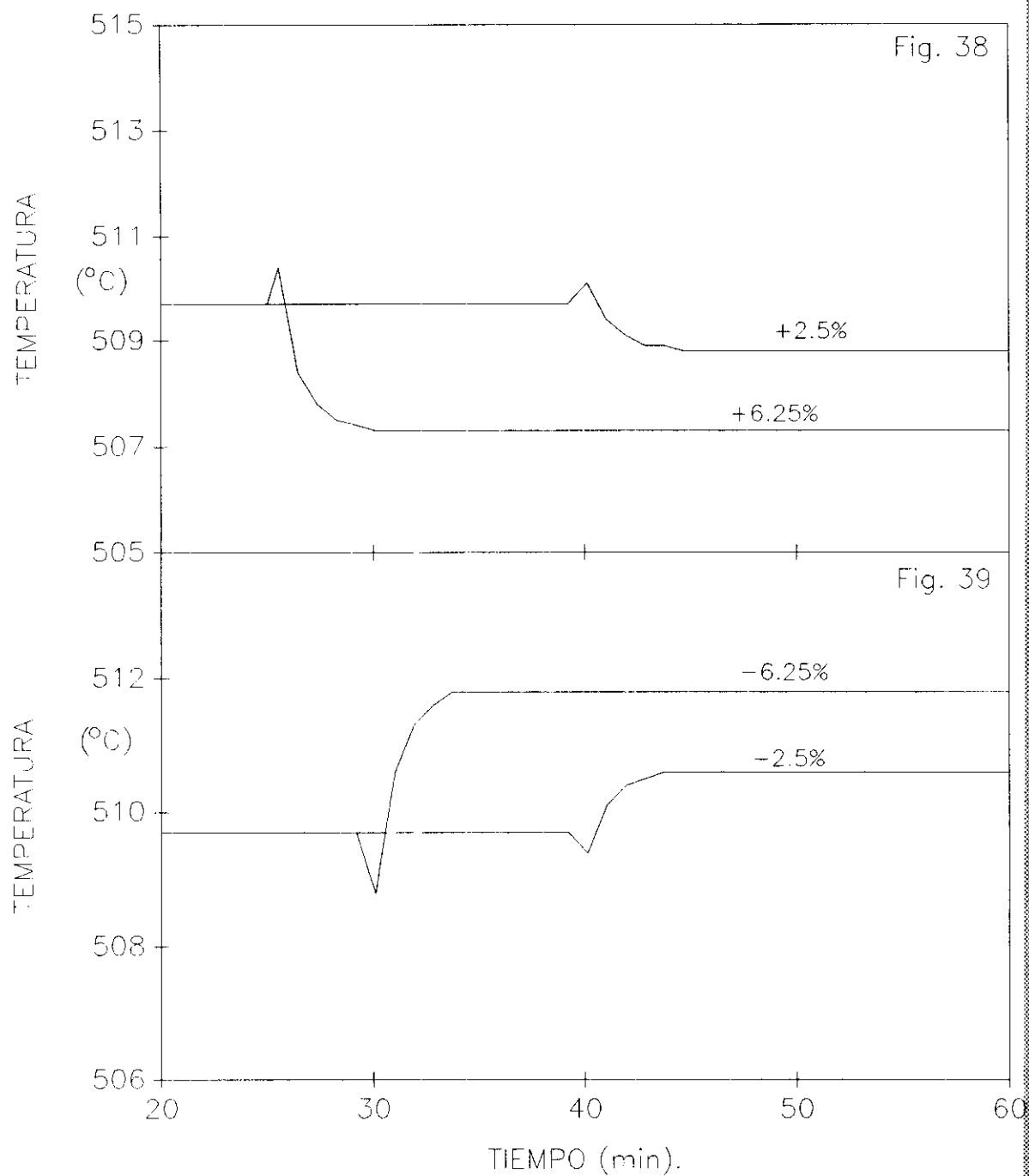
2.- Esta disminución de coque provoca una posterior reducción de la temperatura del regenerador, aumentando la cantidad de coque remanente sobre el catalizador.

3.- Esta disminución de temperatura y un catalizador menos activo provoca que la conversión en el reactor descienda, dando menos coque y gasolina de nuevo.

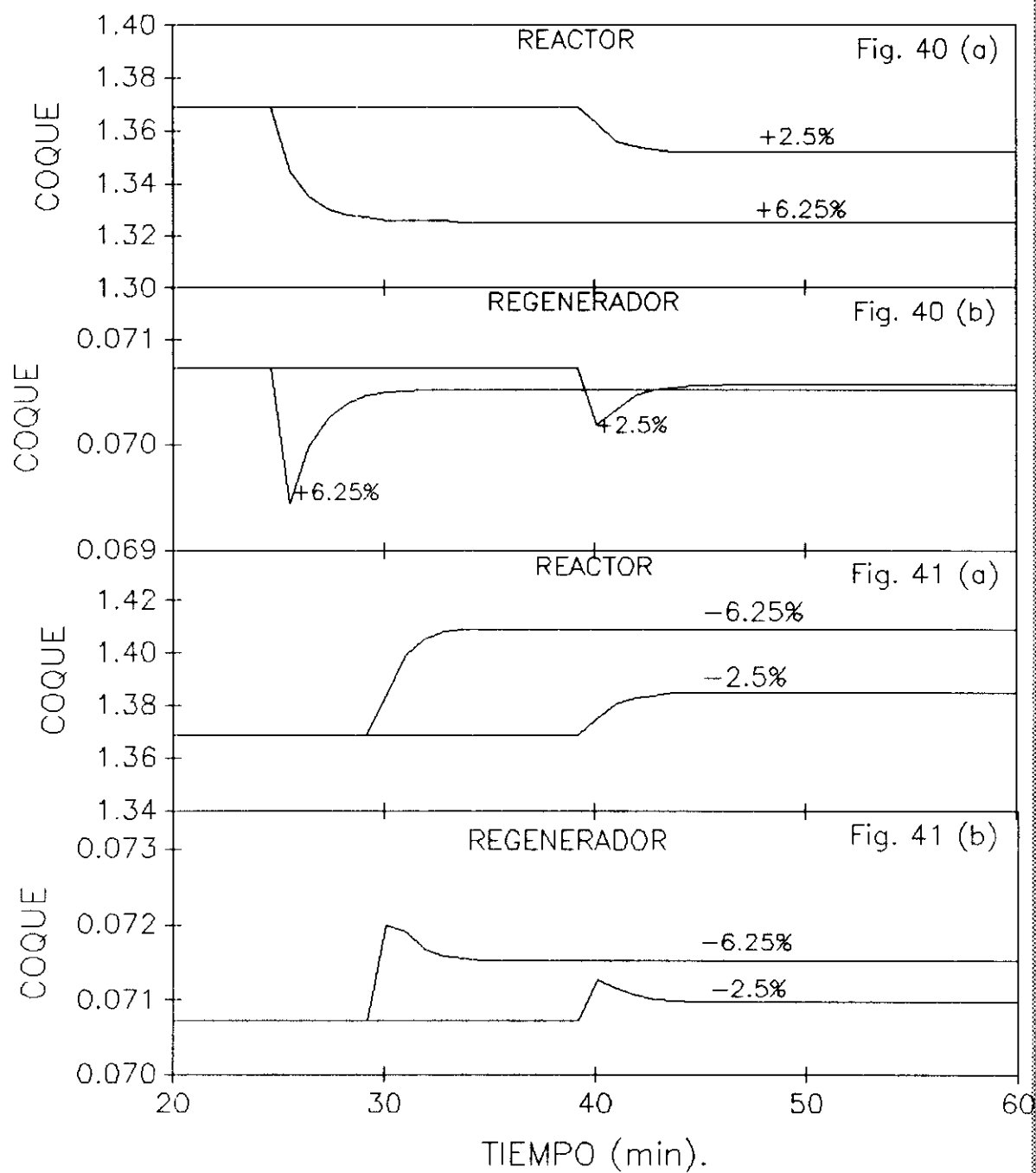
4.- Una menor producción de coque provoca, nuevamente, una temperatura menor en el regenerador; y así, hasta que el sistema se estabiliza en un nuevo estado estacionario diferente.

Si el gasóleo utilizado cambia repentinamente por uno más pesado el comportamiento observado es el contrario al descrito, y se muestra en las Figs. 39 y 41 (a los 30 y 40 minutos).





Figs. 38 y 39.- Perfiles de temperatura a la salida del reactor para una perturbación cambiando el tipo degasóleo de la alimentación.



Figs. 40 y 41.- Perfiles de concentración de coque a la salida del reactor y en el regenerador para una perturbación en el tipo de gasóleo alimentado.



4.4.5 CONTROL RETROALIMENTADO CONVENCIONAL.

Cuando al modelo se le implementa un sistema de control retroalimentado Proporcional-Integral y el sistema es afectado por un aumento tipo escalón de 1.5°C en la temperatura de alimentación del gasóleo (T_o) el sistema a lazo cerrado responde de la siguiente manera (Fig. 42, a los 40 minutos):

1.- El aumento adicional de energía provista por la más elevada temperatura del gasóleo alimentado provoca un aumento general de temperatura del sistema.

2.- El control del reactor aumenta el flujo de catalizador para extraer el calor adicional suministrado por la perturbación para disminuir la temperatura hasta el valor deseado del estado estacionario inicial.

3.- El control del regenerador disminuye el flujo de aire para provocar un menor consumo de coque y disminuir la temperatura al valor del estado estacionario original.

4.- El reactor se estabiliza en el valor deseado de la temperatura, pero la temperatura del regenerador comienza a oscilar con una amplitud muy grande debido a la baja sensibilidad de esta variable con respecto al flujo de aire, todo esto último provocado por la mínima cantidad de coque que el regenerador deja remanente sobre el catalizador que regresa al reactor.

Los parámetros y las variables del sistema inicialmente fueron ajustados de tal manera que la cantidad de coque remanente sobre el catalizador fuera mínima (en valores dimensionales es del orden de 0.1% en peso). Esto significa que casi no hay coque sobre el catalizador regenerado, y cuando baja T_o o se alimenta un gasóleo más ligero, se produce menos coque y por lo mismo la temperatura tiende a bajar. El control del regenerador, entonces, aumenta el flujo de aire para quemar coque y su calor de combustión aumenta la temperatura. Si en condiciones normales el coque remanente es muy poco, al disminuir T_o o cambiar de gasóleo a uno más ligero se produce menos coque y el aire alimentado tiene a subir por la acción del controlador para disminuir un coque que ahora se produce en menor cantidad; esto explica porque se presentan amplitudes tan grandes en el flujo de aire. Si la cantidad de coque remanente fuera mayor, el catalizador llegaría al reactor menos



activo produciendo una conversión menor, pero la amplitud de las oscilaciones presentadas por el controlador de flujo de aire serían de menor magnitud.

Este esquema de control no puede eliminar la variación relativa en la temperatura del regenerador y el flujo de aire en un corto tiempo. Este fenómeno es extremadamente indeseable cuando el regenerador es operado cercano a una temperatura máxima permitida. Además, los ajustes de los parámetros del controlador requieren de un trabajo de prueba y error tedioso, donde se debe tener gran cuidado. El periodo de oscilación es relativamente largo; en otras palabras, el sistema de control es muy suave y una rápida respuesta de control cuando una perturbación se presenta no es posible obtenerla y el valor deseado de la temperatura no puede ser alcanzada en un tiempo razonablemente corto.



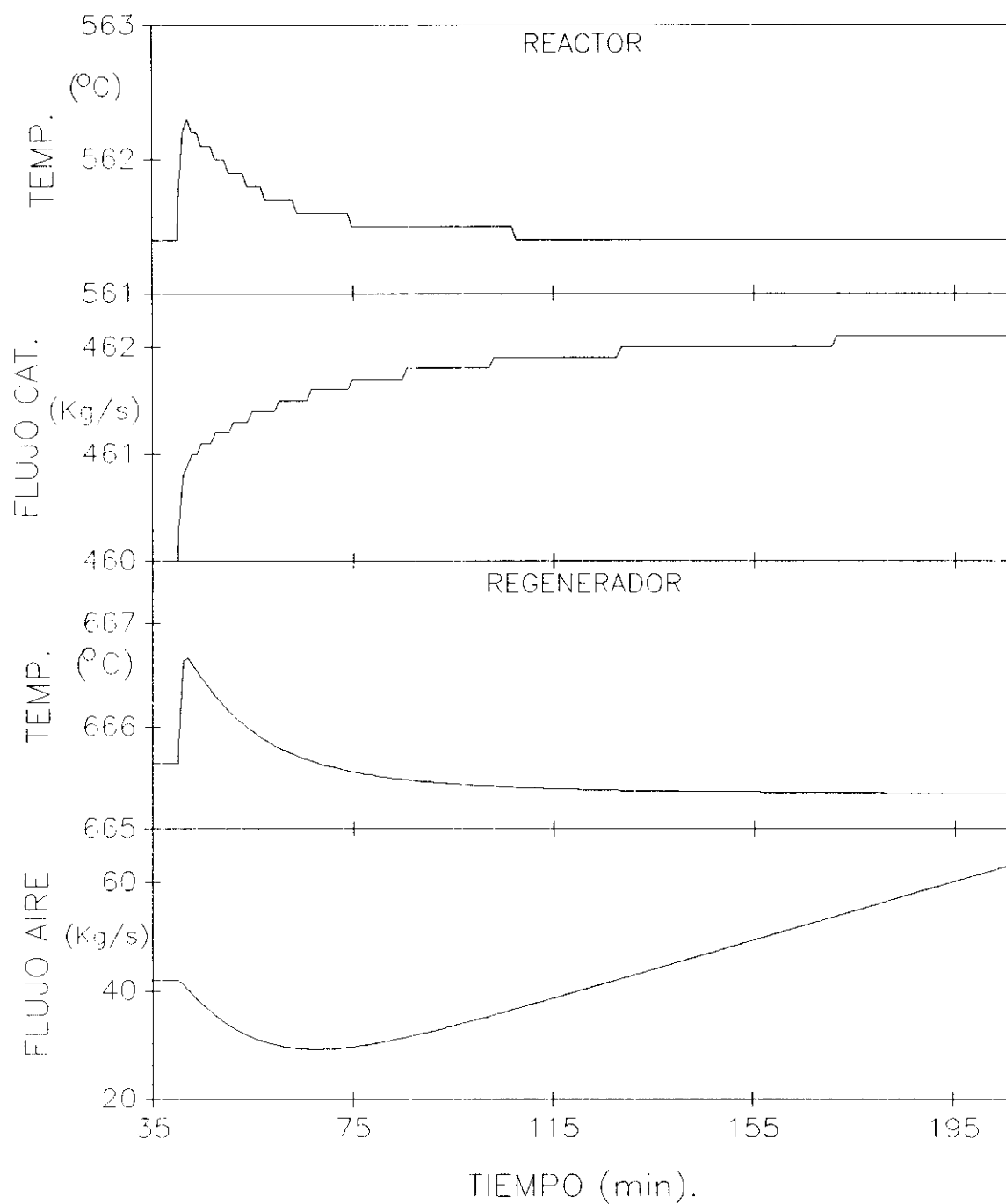


Fig. 42.- Perfil de temperatura a la salida del reactor y en el regenerador y sus respectivas variables del control para una perturbación de +1.5°C en la temperatura de alimentación del gasóleo.

5.- CONCLUSIONES.**CONCLUSIONES PARTICULARES.**

1.- La conversión se lleva a cabo en la parte inicial del reactor debido a la desactivación del catalizador por la deposición del coque.

2.- El tiempo de estabilización del sistema reactor-regenerador disminuye con un modelo más sencillo para el regenerador.

3.- El comportamiento inicial del sistema depende en gran parte del valor del coeficiente de transferencia de masa en el regenerador.

4.- El modelo presenta múltiples estados estacionarios, y el correspondiente donde el sistema opera es estable. Otro estado estacionario corresponde al que se obtiene cuando el sistema se considera apagado. El estado estacionario intermedio e inestable no aparece debido a que su localización requiere de un análisis más exhaustivo que el realizado en este trabajo.

5.- El modelo del regenerador es muy sensible al parámetro utilizado para normalizar la concentración de coque en ambos reactores (cantidad base de coque).

6.- El coeficiente de transferencia de masa en el regenerador no afecta el comportamiento del reactor.

7.- Para que el sistema encienda la temperatura de alimentación del gasóleo debe ser mayor de 345°C.

8.- Al aumentar la relación (C/O) aumenta la conversión y la temperatura global del sistema y si se disminuye la respuesta es inversa.

9.- Al aumentar la recirculación de catalizador la temperatura baja al igual que la



conversión en el reactor. Si la recirculación disminuye, el efecto es el inverso.

10.- Si se aumenta la recirculación de catalizador más del 8% el sistema se apaga.

11.- Si se aumenta T_0 aumenta la temperatura global del sistema en una magnitud mayor que el tamaño de la perturbación aumentando la conversión en el reactor.

12.- Si el flujo de gasóleo disminuye la conversión del reactor también lo hace, así como la temperatura global del sistema.

13.- Un sistema de control retroalimentado convencional del tipo P-I responde en un tiempo muy largo; el cual es, de acuerdo al tiempo de respuesta del sistema ante diferentes perturbaciones, inadecuado; es decir, el control tarda demasiado en controlar y es errático.

CONCLUSIONES GENERALES.

a) La dinámica está dominada por el regenerador.

b) El modelo del regenerador propuesto aquí da respuestas más rápidas que un modelo anterior (López-Isunza, 1992), pero las respuestas dinámicas se reproducen adecuadamente en forma cualitativa.

c) Existe un valor óptimo de T_0 para el cual la producción de gasolina se maximiza sin que se presente el sobrequemado.

d) Cualquier perturbación que provoque un aumento general de temperatura aumentará la conversión a gasolina y coque en el reactor, y aumentará la cantidad de coque remanente en el regenerador; siempre y cuando el sistema no se apague.

e) Cuando una perturbación aplicada al sistema operando a lazo abierto es corregida en cierto tiempo, el sistema se estabiliza en el estado estacionario original; si no, el sistema se estabiliza



en un estado estacionario diferente.

f) Un sistema de control retroalimentado convencional del tipo P-I es inadecuado para controlar las temperaturas del reactor y del regenerador debido a su largo tiempo de respuesta.

g) El modelo tipo RTCA del regenerador, acoplado al del reactor ya reportado anteriormente, reproduce adecuadamente las características dinámicas mostradas por modelos anteriores y plantas industriales.



NOMENCLATURA.

$$a_h = (1 - \epsilon_\sigma) h a_v L_r / \epsilon_\sigma u \rho C_p$$

$$a_s = (1 - \epsilon_\sigma) h a_v L_r / u \rho_\beta C_{p_\beta}$$

a_v = superficie externa por unidad de volumen de catalizador (cm^2/cm^3).

$C_{O_2g}^\circ$ = concentración de oxígeno a la entrada (mol/cm^3).

C_c° = concentración base de coque (% en peso).

$C_{\max}$ = máxima cantidad de coque contenida en el gasóleo.

C_p = capacidad calorífica del gasóleo ($\text{cal}/\text{gr}^\circ\text{C}$).

C_{p_β} = capacidad calorífica del catalizador ($\text{cal}/\text{gr}^\circ\text{C}$).

C_{p_g} = capacidad calorífica del aire ($\text{cal}/\text{gr}^\circ\text{C}$).

C/O = relación flujo de catalizador a flujo de gasóleo (lb/hr)/(lb/hr).

$$Da_1 = t_{Rg} K_4'^\circ C_{O_2g}$$

$$Da_2 = t_{Rgr} \rho_\pi M_c K_4'^\circ C_c^\circ$$

$$Dg_1 = \rho_\beta K_1'^\circ L_r / \epsilon_\sigma u$$

$$Dg_2 = \rho_\beta K_1'^\circ y_{A0} \rho L_r / \epsilon_\sigma u$$

$$Dw_1 = \rho_\beta K_1'^\circ y_{A0} \rho^2 L_r / \epsilon C_{\max}$$

$$Dw_2 = \rho_\beta K_1'^\circ y_{A0} \rho^2 L_r / \epsilon C_{\max}$$

ΔE = energía de activación ($\text{BTU}/\text{mol-lb}$).

h = coeficiente de transferencia de calor gas-sólido en el reactor ($\text{cal}/\text{molcm}^{2^\circ}\text{C}$).

h_{be} = coeficiente de transferencia de calor burbuja-emulsión ($\text{cal}/\text{molcm}^{2^\circ}\text{C}$).

$$H_g = t_{Rgr} h a_v / \rho_\eta C_{p_g}$$

$$H_s = t_{Rgr} h a_v / \rho_r C_{p_s}$$

$K_1'^\circ, K_4'^\circ$ constantes de Arrhenius para las reacciones del esquema pág. 41.

k_j, k_n $j = A, B, C$; $n = O_2, CO, CO_2$ constantes de Arrhenius.

$$K_j = k_j / K_4'^\circ j = A, B, C.$$

$$K_n = k_n / K_1'^\circ n = O_2, CO, CO_2.$$

k_b = coeficiente de transferencia de masa emulsión-burbuja ($1/\text{seg}$).

$K_m = k_m a_v t_{Rgr}$ = coeficiente de transferencia de masa adimensional.

L_r = longitud del reactor (cm).

M_c = inverso del peso molecular del coque.



n =exponente de decaimiento (0.65, relación de Voohries).

$$R1 = t_{Rgr}/t_{Rg}$$

$$R2 = t_{Rgr}/t_{Re}$$

t_{Rgr} =tiempode residencia del sólido en el reactor (seg).

t_{Rg} =tiempode residencia del gas en el regenerador (seg).

t_{Re} =tiempode residencia de la emulsión en el regenerador (seg).

T_g, T_s =temperatura del gasóleo y catalizador en el reactor ($^{\circ}C$).

T_{eo} =temperatura inicial de la fase emulsión a la entrada del reg. ($^{\circ}C$).

T_{re} =temperatura del reactor ($^{\circ}R$).

u =velocidad del gasóleo en el reactor (cm/seg).

u_s =velocidad de sólidos en el reactor (cm/seg).

X =conversión del gasoil (volumen).

X_{bi} =concentración adimensional en la burbuja; $i=O_2, CO, CO_2$

X_{ei} =concentración adimensional en la emulsión; $i=O_2, CO, CO_2$

X_c =concentración adimensional de coque en la emulsión.

X_c =concentración adimensional en la emulsión $z''=0$ y $\tau=0$.

X_c^o =concentración adimensional de coque a la entrada en la emulsión.

$X_{O_2 e}^o$ =concentración adimensional de oxígeno a la entrada en la emulsión.

$X_{O_2 g}^o$ =concentración adimensional de oxígeno a la entrada en la burbuja.

Y_b, Y_e =temperatura adimensional de la fase burbuja y emulsión en el reg ($^{\circ}C$).

Y_g^o =temperatura adimensional de la burbuja a la entrada del regenerador.

Y_e^o =temperatura adimensional de la emulsión a la entrada del regenerador.

$$y_g = T_g/T_{eo}$$

$$y_s = T_s/T_{eo}$$

$WHSV$ =peso total de alimentación por hora (lb/hr)/cantidad de catalizador dentro del reactor en cualquier instante (hr^{-1}).

z' =distancia axial en el reactor (cm).

Z_i = concentración adimensional del componente i en el reactor ($i=A, B, C$)



Letras Griegas.

δ =parámetro de desactivación del catalizador por deposición de coque.

$\delta_{\xi}=(\Delta H_n)y_{Ao}\rho/\rho_{\beta}C_{p\beta}T_{eo}$ $n=A, B, C$.

$\delta_{\kappa}=(-\Delta H_j)C_{O_2g}/\epsilon_{\eta}C_{p\eta}T_{eo}(1-\epsilon_{\eta})$ $j=O_2, CO, CO_2$

ϵ_o =fracción vacía en el reactor.

ϵ =fracción vacía en el regenerador.

$\zeta=z'/L_{reg}$.

ρ =densidad de la mezcla de hidrocarburos (gr/cm^3).

ρ_{β} =densidad del catalizador en el reactor (gr/cm^3).

ρ_{η} =densidad del aire en el regenerador (gr/cm^3).

ρ_{π} =densidad del sólido en el regenerador (gr/cm^3).

$\tau=t/t_{Rs}$ -reactor

$v_{\tau}=u_a/s$

Subscriptos.

A=gasóleo.

B=gasolina.

C=coque.

b=burbuja.

e=emulsión.

g=gas.

s=sólido.

sso=estado estable a $t'=0$.

9.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Voorhies, A., Jr., "Carbon Formating in Catalitic Cracking." Ind. Chem. Eng. **34**, 318(1945).
- 2.- Acrivos, A., "Method of Characteristics Technique". Ind. Chem. Eng. **48**, 703(1956).
- 3.- Bilous, O., y Amundson, N. R., "Chemical Reactor Stability and Sensitivity". AIChE, **J.** **2**,397(1963).



- 4.- Weisz P.B., y Goodwin., R.D. "Combustion of Carbonaceous Deposits Within Porous Catalyst Particles I. Diffusion-Controlled Kinetics." J. Catal. 2, 397(1963).
- 5.- P.B. Weisz y R.B. Goodwin. "Combustion of Carbonaceous Deposits Within Porous Catalyst Particles II. Intrinsic Burning Rate." Cat. J. 6, 22(1966).
- 6.- Pohlenz, J.B., "How Operational Variables Affect Fluid Catalytic Cracking." The Oil and Gas Journal. April 1, 124(1963).
- 7.- Kurihara, H. "Optimal Control of Fluid Catalytic Cracking Process". Sc.D. Thesis. MIT. (1967).
- 8.- Kunii y Levespiel. "Fluidization Engineering". Ed. Krieger. Primera Edición. 1969.
- 9.- Weekman, V.W. y Nace, D.M., AIChE, J. 16, 397(1970).
- 10.- Iscol, L., "The Dynamics and Stability of a Fluid Catalytic Cracker". 1970 JACC, 602(1970).
- 11.- Lee, W. y Kulegman, A.M., "Number of Steady-State Operating Points and Local Stability of Open-loop Fluid Catalytic Cracker". Ind. Eng. Chem. Des. Dev. 12, 197(1973).
- 12.- Eng, M.T., Cadman, T.W. y Kulegman, A.M., "Nonlinear Feedforward Control of a Fluidized Catalytic Cracking Process". ISA Transactions. 13, 6, 232-252 (1974).
- 13.- Wollanston, E.G. et., al., "What Influences Cat Cracking". Hydrocarbon Processing. Sept 1, 93(1975).
- 14.- Lee, W. y Weekman, V.W. Jr. "Advanced Control Practice in Chemical Process Industry: A View of Industry". AIChE J. 22, 4, 1976.
- 15.- Jacob, S.M., et., al., "A Lumping and Reaction Scheme For Catalytic Cracking." AIChE J, 22, 701(1976).
- 16.- Denn, M., "Modelling for Process Control". Department of Chemical Engineering. Newark, Delaware 19711. (1977).
- 17.- Venuto, P.B. y Habib, E.T., "Catalist-Feedstock-Interactions in Fluid Catalytic Process". Catal. Rev-Sci. Eng. 18, (1978).
- 18.- Elnashaie y El-Hennawi. "Multiplicity of The Steady State in Fluidized Bed Reactors-IV. Fluid Catalytic Cracking (FCC)." Chem. Eng. Sci. 34, 1113 (1979).
- 19.- De Lasa, J.I. y Grace, J.R., "The Influence of The Freeboard Region in a Fluidized Bed Catalytic Cracking Regenerator." AIChE J. 25, 6, 984(1979).
- 20.- Weekman, V.W. Jr. "Lump, Models and Kinetics in Practice". AIChE Monograph Series. Vol. 79, 11, 1979.



- 21.- McGravy C. y Smith, P.C., "Dynamic Characteristics of The Fluid Catalytic Cracking Process". University of Roorkee, 1984.
- 22.- Moharir y Sarae., "Simulation and Optimizacoin of Fluid Cracking Process". Chemical Age of India, **35**, 7, 1982.
- 23.- Yates, J.G., "Fundamentals of Fluidized Bed Chemical Process". London Butterworths 1988.
- 24.- Krishna, A.S. y Parking, E.S., "Modeling The Regenerator in Commercial Fluid Catalytic Cracking Units." Chem. Eng. Proc. **57**, April, 1985.
- 25.- Edwards, W.M. y Kim, E.S., "Multiple Steady State In Fccu Operations". Chem. Eng. Sci. Vol. **43**, 1825(1980). 1988.
- 26.- Decrooq D. "Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions". Editions Technip, Paris (1989).
- 27.- Elshishini, S.S. y Elnashaie. "Digital Simulation of Industrial Fluid Catalytic Cracking Units: Bufircation and Its Implications". Chem Eng. Sci. Vol **45**, 553(1990).
- 28.- López-Isunza, F., "Dinamic Modelling of an Industrial Fluid Catalytic Cracking Unit". Comp. and Chem. Eng. **16**, s139(1992).
- 29.- López-Isunza, F., "Dynamic Modelling of a Catalytic Cracking Unit". AIChE 1991 Annual Meeting.
- 30.- Arandes, J.M. y De Lasa., H.I. "Simulation and Multiplicity of Steady States in Fludized FCCU's". Chem. Eng. Sci. **47**, 2535(1992).
- 31.- Giosdisier, P. et., al., "FCC Unit Reactor-Regenerator Control". 1992 ACC/WA4, 117(1992).
- 32.- Paraskos, J.A., et. al., "A Kinematic Model for Catalytic Cracking in a Transfer Line Reactor". Ind. Eng. Chem. Pro. Dev. **15**, 165(1976).
- 33.- Prater, C.D., "The Temperature Produced by Heat of Reaction in the Interior of Porous Particles". Chem. Eng. Sci. **8**, 284(1958).
- 34.- Weizs, P.B. y Goodwin, R.D., "Combustion of Carbonaceous Deposits whinin Porous Catalytic Particles". **2**, 397(1963).
- 35.- Fan, L-S., et. al., "Noncatalytic Gas-Solid Reactions in a Vertical Pneumatic Transport Reactor". **30**, 21(1984).



-
- 36.- Permutter, D. Daniel., "Stability of Chemical Reactors". Prentice Hall. New Jersey. U.S.A. 1972.
- 37.- Aris, Rutheford., "Introduction to the Analisis of Chemical Reactors". Prentice Hall. New Jersey. U.S.A. 1972.
- 38.- Stephanopolous, George., "Chemical Process Control". Prentice Hall. Massachusetts Institute of Technology. New Jersey. U.S.A.
- 39.- Luyben.m "Process Modelling, Simulation and Control". Mc.Graw Hill. U.S.A. 1973.



APENDICES.

Apéndice A. Recomendaciones para trabajos a futuro.

El modelo del sistema reactor-regenerador utilizado aquí posee limitaciones que fueron tomadas con el fin de simplificar el tratamiento matemático y de modelado para la realización de la simulación correspondiente.

Debido a que el comportamiento dinámico de la unidad de desintegración catalítica de gasóleos observada en esta trabajo no es excelente, se sugiere considerar un mayor número de fenómenos que suceden realmente y que son inherentes al comportamiento del proceso industrial, a saber:

- 1.- Considerar una cinética de más de tres parámetros agrupados, la cual podría incluir los diferentes tipos de coque que se forman.
- 2.- Comparar que tan grande se presenta la dispersión axial y radial observadas (Yates, 1988).
- 3.- Predecir los efectos del envejecimiento, atrición y cambios en la actividad del catalizador sobre la selectividad a gasolina y por la temperatura.
- 4.- Incluir el término de calor de vaporización del gasóleo en el reactor.
- 5.- Evaluar el efecto de mezclado en ambos reactores, tratando de identificar posibles zonas muertas o retromezclado.
- 6.- Inclusión de la zona del lecho diluido para el regenerador, ya que puede tener una importante influencia sobre la conversión total de la unidad (De Lasa y Grace, 1979).



APENDICES

7.- Tomar en cuenta el tamaño de burbuja debido a que ésta tiene una influencia vital sobre la transferencia de masa en el regenerador.

8.- Considerar la región denominada "fase nube" en el regenerador que aparece en un lecho fluidizado típico (Kunni y Levespiel, 1969).

9.- Llevar a cabo perturbaciones en las variables de operación en diferente forma y compararlas entre ellas: escalón, rampa, impulso unitario, etc.

El aspecto del control de temperatura en ambos reactores también es importante, de modo que se puede sugerir lo siguiente para trabajos posteriores:

1.- Implementar un sistema de control más eficiente considerando los mismos esquemas de control, o bien, optar por diferentes lazos para ambos reactores.

2.- Incluir un algoritmo matemático que pueda predecir e "informar" al controlador como se va a comportar el sistema ante cierto tipo de perturbaciones.

3.- Aumentar el número de lazos de control tal y como se ha hecho industrialmente (Grosdidier, et.al., 1992).

Apéndice B. Desarrollo del modelo dimensional del regenerador.

A continuación se presenta la deducción del modelo del regenerador, así como la elección de las variables tomadas para llevar a cabo la adimensionalización.

En el caso del modelo del reactor, la deducción del modelo original deberá consultarse con el autor. (Felipe López Isunza, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Procesos y Hidráulica, Apartado Postal 55-534, México 09340, D.F.) y en las referencias 28 y 29 de la bibliografía.



APENDICES

El modelo del regenerador es como sigue (de acuerdo a ref. 36 y 37):

-- Balance de materia, fase gas (oxígeno):

$$V_g \frac{dC_{O_2}}{dt} = F_g (C_{O_2}^o - C_{O_2}) + V_g k_{mav} (C_{O_2} ((1-\epsilon)/\epsilon) - C_{O_2}) - \frac{1}{2} V_g k' C_{O_2} C_{CO_2} \quad (1')$$

donde

V_g = volumen de la fase gas (cm^3).

C_g = concentración en la fase gas (mol/cm^3 gas).

C_e = concentración en la fase emulsión (mol/cm^3 emulsión).

t = tiempo (seg).

F_g = flujo de la fase gas (cm^3/seg).

k_{mav} = coeficiente de transferencia de masa (1/seg).

ϵ = fracción de la fase gas (cm^3 gas/ cm^3 totales).

k' = constante de reacción (cm^3 gas/mol-seg).

Las ecuaciones correspondientes a los balances de CO y CO_2 son semejantes a 1' y 36 pueden deducir por analogía.

-- Balance de calor fase gas (temperatura):

$$\rho_g C_p V_g \frac{dT_g}{dt} = \rho_g C_p F_g (T_g^o - T_g) + V_g h_{gav} (T_e - T_g) + V_g (-\Delta H_{\text{ox}}) k' C_{O_2} C_{CO_2} \quad (2')$$

donde

ρ_g = densidad de la fase gas (gr/cm^3).

C_p = capacidad calorífica del gas ($\text{cal}/\text{gr}-^\circ\text{C}$).

T_g = temperatura ($^\circ\text{C}$).

h_{gav} = coeficiente de transferencia de calor (cal/cm^3 gas- $^\circ\text{C}$ -seg).

$-\Delta H$ = calor de reacción (cal/mol).



APENDICES

-- Balance de materia, fase emulsión (oxígeno):

$$V_e \frac{dC_{O_2}}{dt} = F_e(C_{O_2}^o - C_{O_2}) + k_m a_v V_e (C_{O_2} (e/(1-e)) - C_{O_2}) - [(k_4 + k_5) V_e \rho_e M_c C_c + \frac{1}{2} k_6 V_e C_{CO}] C_{O_2} \quad (3')$$

donde

V_e = volumen de la fase emulsión (cm^3).

C_e = concentración en la fase emulsión (mol/cm^3 emulsión).

C_g = concentración en la fase gas (mol/cm^3 gas).

t = tiempo (seg).

F_e = flujo de la fase emulsión (cm^3 emulsión/seg).

$k_m a_v$ = coeficiente de transferencia de masa (1/seg).

k' = constante de reacción ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{seg}$).

Las ecuaciones correspondientes a los balances de CO y CO_2 son semejantes a l' y se pueden deducir por analogía.

-- Balance de materia, fase emulsión (coque):

$$M_c \rho_p V_e \frac{dC_c}{dt} = M_c \rho_p F_e (C_c^o - C_c) - V_e (k_4 + k_5) \rho_p M_c C_c X_{O_2} \quad (4')$$

donde

ρ_p = densidad fase emulsión (gr/cm^3 emulsión).

C_{ce} = concentración de coque ($\text{gr coque}/\text{cm}^3$ emulsión).

k' = constante de reacción (cm^3 emulsión/ $\text{mol}\cdot\text{seg}$).

M_c = inverso del peso molecular del coque ($\text{mol}/\text{gr coque}$).



APENDICES

-- Balance de calor, fase emulsión (temperatura):

$$\rho_p C_p V_e \frac{dT_e}{dt} = \rho_p C_p F_e (T_e^o - T_e) + h_e a_v V_e (T_g - T_e) + [(-\Delta H_4)k_4 + (-\Delta H_5)k_5] \rho_p M_e V_e C_{C_e} + (-\Delta H_6)k_6 V_e C_{CO_2} C_{O_2}$$

donde

C_{p_e} = capacidad calorífica de la fase emulsión (cal/gr-°C).

T_e = temperatura de la fase emulsión (°C).

$h_e a_v$ = coeficiente de transferencia de calor (cal/cm³ gas-°C-seg).

$-\Delta H$ = calor de reacción (cal/mol).

Las variables adimensionales elegidas están basadas en los trabajos publicados por López-Isunza (1991, 1992) y son las siguientes:

$\tau_{\sigma\eta} = V_g/F_g$ = tiempo de residencia de la fase gas.

$\tau_{\sigma\epsilon} = V_e/F_e$ = tiempo de residencia de la fase emulsión.

$\tau_{\Sigma\eta\sigma} = V_{gr}/F_{gr}$ = tiempo de residencia del reactor.

$K_m = k_m a_v \tau_{\Sigma\eta\sigma}$ = coeficiente de transferencia de masa adimensional.

$K_i = k_i/k^o$ = constante de reacción adimensional con respecto a la cte. de reacción para la reacción número cuatro a T^o .

$X_{ig} = C_{ig}/C_{O_2g}^o$ = concentración adimensional de la fase gas.

$X_{ie} = C_{ie}(1-\epsilon)/\epsilon C_{O_2g}^o$ = concentración adimensional de la fase emulsión.

$Da_1 = k_4^o C_{O_2g}^o \tau_{\Sigma\eta\sigma}$ = número de Damköler.

$Da_2 = k_4^o \rho_p M_e C_{C_e}^o \tau_{\Sigma\eta\sigma}$ = número de Damköler.

$R1 = \tau_{\Sigma\eta\sigma}/\tau_{\sigma\eta}$

$R2 = \tau_{\Sigma\eta\sigma}/\tau_{\sigma\epsilon}$

$\theta_i = (-\Delta H_i)C_{O_2g}^o/\rho_p C_{p_e} T^o$

$\theta_{6\eta} = (-\Delta H_{6g})C_{O_2g}^o/\rho_p C_{p_g} T^o$

$H_g = h_a \tau_{\Sigma\eta\sigma}/\rho_p C_{p_g}$ = coeficiente de transferencia de calor adimensional fase gas.

$H_s = h_a \tau_{\Sigma\eta\sigma}/\rho_p C_{p_e}$ = coeficiente de transferencia de calor adimensional fase emulsión.

$V_g = 0.65 V_{gt}$



APENDICES

$$F_g = 0.65F_{gt}$$

$$V_e = 0.65V_{gt} + V_s$$

$$F_e = 0.65F_{gt} + F_s$$

Introduciendo las variables anteriores en el modelo dimensional anterior el modelo resultante es el presentado en la sección correspondiente del capítulo 3.

Apéndice C. Desarrollo del algoritmo de control.

Se presenta el desarrollo del algoritmo de control utilizado en este trabajo. Se agradece de manera especial al Dr. José de Jesús Alvares Ramírez por su valiosa ayuda en la realización de esta parte del trabajo de tesis.

-- REACTOR.

Para este control se linealiza la ecuación número 31 con respecto a cada una de las variables, evaluando las mismas a la salida del reactor, es decir, en $\zeta=1$. De esta forma se obtiene, en estado estable, la siguiente ecuación:

$$\frac{dy'_s}{d\tau} = a_1 Z'_A + a_2 Z'_B + a_3 y'_t + a_4 y'_s + a_5 CATR \quad (6')$$

donde

a_i = constantes que contienen los diferentes parámetros de las ecuaciones dimensionales.

$CATR$ = flujo de catalizador

$$y'_i = y_i - y_{i-ss}$$

$$Z'_i = Z_i - Z_{i-ss}$$

Se define una variable Ψ de modo que $\Psi =$

$$\Psi = a_1 Z'_A + a_2 Z'_B + a_3 y'_t$$



APENDICES

y se obtiene

$$\frac{dy'_s}{d\tau} = \psi + a_4 y'_s + a_5 CATR \quad (8')$$

Despejando el valor de CATR en cualquier instante e introduciendo el control V

$$CATR = CATR_m + \frac{1}{a_5} [-\psi - a_4 y'_m + V] \quad (9')$$

donde V es el algoritmo de control y y_s es la variable a controlar por medio de la variable CATR.

El control utilizado es retroalimentado convencional del tipo proporcional-integral y está expresado por:

$$V = -K_1 y'_s - K_2 \int y'_s d\tau \quad (10')$$

donde K_1 y K_2 son las ganancias del controlador y fueron estimadas por prueba y error.

-- REGENERADOR.

Para este caso se linealiza la ecuación número 53 con respecto a cada una de las variables. De esta forma se obtiene, en estado estacionario, la siguiente ecuación:

$$\frac{dY'_e}{d\tau} = b_1 Y'_s + b_2 X'_{O_2e} + b_3 X'_{CO_2e} + b_4 X'_{Ce} + b_5 Y'_e + b_6 Y'^o_e + b_7 FAIR \quad (11')$$

donde

FAIR = flujo de aire.

b_i = constantes que contienen los diferentes parámetros de las ecuaciones dimensionales.



APENDICES

Se define la variable Ψ' de modo que

$$\Psi' = b_1 Y_e' + b_2 X_{O2e}' + b_3 X_{COe}' + b_4 X_{Ce}' + b_5 Y_e'' + b_7 FAIR' \quad (12')$$

y se obtiene

$$\frac{dY_e'}{d\tau} = \Psi' + b_5 Y_e' + b_7 FAIR' \quad (13')$$

Despejando el valor de FAIR en cualquier momento e introduciendo el control

$$FAIR = FAIR_{ss} + \frac{1}{b_7} [-\Psi' - b_5 Y_e' + V'] \quad (14')$$

donde V' es el algoritmo de control y Y_e en la variable a controlar por medio de la variable FAIR.

El control utilizado es retroalimentado convencional del tipo proporcional-integral y está expresado por

$$V' = -K_1 y_s' - K_2 \int y_s' d\tau \quad (15')$$

donde K_1 y K_2 son las ganancias del controlador y fueron estimadas por prueba y error.

