

005793



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

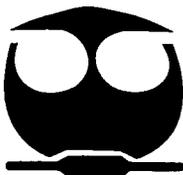
FACULTAD DE QUIMICA

**MODELO REACTOR-REGENERADOR PARA
PLANTAS FCC**

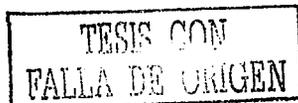
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
P R E S E N T A :
MARTIN RIVERA TOLEDO

ASESOR: M. CELESTINO MONTIEL MALDONADO



MEXICO, D.F.



2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAGINACION

DISCONTINUA

Agradecimientos

a los miembros del jurado la atención dedicada al presente trabajo y sus valiosas sugerencias y recomendaciones

al M. Celestino Montiel Maldonado por su dirección

al Ing. René Huerta Cevallos por su apoyo y sugerencias para presentación de resultados

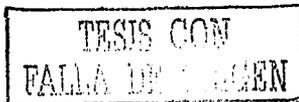
a la Ing. Margarita Ortiz Rojas por las sugerencias en la redacción y estructura del trabajo

a los Doctores Sergio Trejo Martínez y Enrique Chávez Catellanos por su paciencia y dedicación en mi formación en el posgrado

a mis profesores del Posgrado por compartir su conocimiento en sus diferentes áreas de especialidad

a la UNAM por ser mi alma mater

al CONACYT por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios de maestría



Dedicatoria

a mis padres Javier Rivera Cervantes y Guadalupe Toledo Gómez por mi formación valoral

a mis hermanos Rosa María, María Angélica, Evelyn, Javier y Mario

a mi esposa Margarita Ortiz Rojas

a todos mis amigos

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Martin Rivera Toledo

FECHA: 7 Febrero 2003

FIRMA: [Firma manuscrita]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MODELO REACTOR – REGENERADOR PARA PLANTAS FCC'S

INDICE

Indice de figuras	iv
Indice de tablas	v
Introducción.....	vi

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1 Introducción	1
1.2 Descripción del proceso de desintegración catalítica (FCC)	1
1.3 Reacciones químicas de desintegración catalítica fluidizada	3
1.4 Mecanismos de reacción	5

CAPITULO 2

ESQUEMAS DE REACCION Y MODELOS CINETICOS

2.1 El modelo de tres especies	9
2.2 El modelo de cuatro especies	9
2.3 El modelo de cinco especies	11
2.4 El modelo de multiples especies	12
2.5 El modelo de diez especies	13
2.6 El modelo cinético de Froment.....	17

CAPITULO 3

LOS CATALIZADORES DE DESINTEGRACION

3.1. Características de los catalizadores	23
3.2 Comparación y criterios de selección.....	25

CAPITULO 4

MODELO REACTOR - REGENERADOR

4.1 Introducción	30
4.2 Modelos	31
4.2.1 El modelo para el reactor	31
4.2.2 El modelo para el regenerador	33
4.3 Algoritmo de solución	39

CAPITULO 5

RESULTADOS

5.1 Perfiles de composición para el reactor	42
5.2 Perfil de temperatura para el reactor.....	53
5.3 Análisis comparativo	57

CONCLUSIONES	64
--------------------	----

BIBLIOGRAFIA	66
--------------------	----

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE DE FIGURAS

	Página
No figura	
1.1 FCC Gulf	2
1.2 Reacciones comunes en FCC'S	4
2.1 Esquemas de tres "Lumps"	9
2.2 Esquemas de cuatro "Lumps"	10
2.3 Esquemas de cinco "Lumps"	11
2.4 Esquema de reacción para la desintegración catalítica	12
2.5 Esquema de reacción para el modelo de diez especies	13
2.6 Matriz de coeficientes cinéticos para el modelo de diez especies	16
3.1 Estructura polihédrica de un catalizador	24
3.2 Unidad básica para la síntesis de una zeolita	25
3.3 Micrografías de catalizadores	29
4.1 FCC Exxon modelo IV	31
4.2 Esquema de simulación	39
5.1 Fracción de Ph vs altura adimensional h	42
5.2 Fracción de Ah vs altura adimensional h	43
5.3 Fracción de Nh vs altura adimensional h	43
5.4 Fracción de Rh vs altura adimensional h	44
5.5 Fracción HFO vs altura	45
5.6 Fracción de Pl vs altura adimensional h	44
5.7 Fracción de Al vs altura adimensional h	47
5.8 Fracción de NI vs altura adimensional h	48
5.9 Fracción de RI vs altura adimensional h	48
5.10 Fracción LFO vs altura	49
5.11 Fracción de coque vs altura adimensional h	50
5.12 Fracción de G vs altura adimensional h	51
5.13 Fracción HFO, LFO&G vs altura adimensional h	52
5.14 Temperatura reactor vs altura adimensional h	53
5.15 Fracción y temperatura vs altura adimensional h	54
5.16 Fracción coque y temperatura vs altura adimensional h	54
5.17 Fracción de vacío vs altura adimensional h	55
5.18a Rendimiento vs conversión	56
5.18b Rendimiento vs conversión	57
5.19a Temperatura reactor vs temperatura alimentación	59
5.19b Temperatura reactor vs temperatura alimentación	60
5.19c Efectos típicos vs CO ₂ /CO	61
5.19d convergencia	60
5.20 Relación CO ₂ /CO vs Temperatura del regenerador	62
5.21 Temperatura reactor vs relación Catalizador/alimentación	62
5.22 Temperatura regenerador vs relación Catalizador/alimentación	63
5.23 Rendimiento gasolina vs relación Catalizador/alimentación	63

TESIS CON
 FALLA DE CARGEN

INDICE DE TABLAS

No tabla	Página
1.1 Características típicas del proceso FCC	2
1.2 Reacciones principales del proceso FCC	3
1.3 Esquema del mecanismo convencional para la desintegración catalítica	6
2.1 Coeficientes a 1000°F [Ancheyta (1997)]	11
2.2 Energías de activación (BTU/lb) a 1000°F [Ancheyta (1997)]	12
2.3 Coeficientes cinéticos [K] a 1000°F [Jacob (1976)]	15
2.4 Energías de activación y calor de reacción.....	15
3.1 Composición y diámetros de poro para zeolitas comunes	24
3.2 Comparación en la selectividad para SiO ₂ -Al ₂ O ₃ y zeolita X	25
3.3 Criterios para la selección de catalizadores para FCC [Ferrauto (1997)]	26
5.1 Balance de masa en el regenerador	58
5.2 Balance de energía en el regenerador	58
5.3 Temperaturas en el regenerador	58
5.4 Características del lecho en el regenerador	59

INTRODUCCION

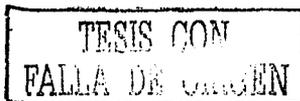
El proceso de desintegración catalítica fluidizada, FCC (Fluidized Catalytic Cracking) es una unidad que convierte destilados pesados como gasóleo o residuos a fracciones más ligeras como gasolinas o LPG por medio del uso de catalizadores de desintegración. Una unidad típica FCC puede convertir grandes cantidades de material pesado en productos de mayor valor agregado, el beneficio global económico de una refinería puede verse incrementado considerablemente si se tienen estrategias de control y optimización implementadas. El análisis y control de los procesos FCC han sido conocidos por su constante cambio debido a las características siguientes

1. posee una hidrodinámica muy complicada y poco conocida,
2. se tienen cinéticas complicadas para la desintegración de las fracciones pesadas de hidrocarburos y para la reacción de combustión del coque,
3. hay una fuerte interacción entre el reactor y el regenerador y
4. existen muchas restricciones en la operación.

Los objetivos de este trabajo fueron: resolver un modelo en régimen permanente para el sistema reactor- regenerador y desarrollar y aplicar un esquema de simulación para la simulación del sistema.

Al resolver el conjunto de ecuaciones de conservación de masa y energía acopladas con un caso cinético de diez especies se predicen los perfiles de composición y temperatura del reactor tubular (PFR) adiabático, con perfil de velocidad plano y para el regenerador se obtienen valores para los flujos de: calor, moles de CO_2 , CO y aire, así como de temperaturas de operación y pared al considerar un reactor de mezcla completa perfectamente agitado (CSTR).

El desarrollo y aplicación de un esquema de simulación con un enfoque modular secuencial, estructurado para cuatro módulos y codificado en lenguaje Fortran permitió resolver el modelo que consta de once ecuaciones diferenciales y 67 algebraicas, cuyo resultado se muestra en forma gráfica y finalmente, es comparado con resultados reportados en la literatura.



CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1 Introducción

La desintegración catalítica de gasóleos es probablemente el proceso catalítico más importante desde el punto de vista económico, es uno de los desarrollos técnicos más significativos del siglo XX con una alta eficiencia en la capacidad de producción al obtener una gran fracción de combustibles de alta calidad por cada barril de gasóleo alimentado.

La desintegración térmica de fracciones pesadas de petróleo crudo fue primeramente usado como un proceso de refinación alrededor de 1913. El proceso de desintegración catalítica selectiva fue introducido por Houdry en 1928, cuyos productos fueron probados en autos de carreras Bugatti. La primera planta comercial de lecho fijo inició operaciones en 1936, y no fue hasta 1942 que se dio el cambio de operación de lecho fijo a lecho fluido continuo y con regeneración del catalizador.

La introducción de los catalizadores de zeolitas para la desintegración catalítica fue aproximadamente en 1962, esto permitió un incremento considerable en la actividad catalítica y una mayor selectividad hacia la gasolina. En 1986 se dio un desarrollo significativo con la aplicación de la zeolita ZSM-5 para mejorar el octanaje en la gasolina. Actualmente, se consumen más de 1400 millones de toneladas por día de catalizador para este proceso en todo el mundo, procesándose más de doce millones de barriles por día de gasóleo.

1.2 Descripción del proceso de desintegración catalítica (FCC)

La desintegración catalítica de gasóleo para la producción de gasolina se lleva a cabo a una temperatura de alrededor de 525°C, el contenido de coque en el catalizador es aproximadamente de 1 a 2% en peso, el cual es regenerado por medio de aire hasta alcanzar entre 0.4 a 0.8 %. Uno de los primeros modelos se encuentra en la figura 1.1 (Zens & Othmer-1960). Algunas de las características típicas son mostradas en la tabla 1.1.

El gasóleo es alimentado en el fondo del reactor (riser) a través de un distribuidor de placa perforada, el cual entra en contacto con el catalizador regenerado que provocara la desintegración de las cadenas largas de hidrocarburo presentes en la materia prima para formar gasolina, gases ligeros y coque depositado en la superficie del catalizador, a la salida del reactor se tienen dos ciclones con la finalidad de separar los gases del catalizador sólido y disminuir su desgaste mecánico. Este catalizador se pone en contacto con vapor para eliminar posibles residuos de hidrocarburo y posteriormente se envía por medio de una línea de transferencia hacia el reactor regenerador para llevar a cabo la combustión del coque por medio de aire alimentado en la parte inferior. También en el regenerador se tiene presentes dos ciclones para evitar la pérdida del catalizador.

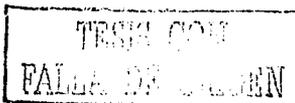


Tabla 1.1 (Zens & Othmer-1960) Características típicas del proceso FCC

Capacidad media	15,000 barriles/día, 2390 m ³ /día
Diámetro de catalizador de sílica-alúmina	20-80 μ m
Inventario total de catalizador	250 Toneladas
Cantidad de catalizador en el regenerador	100 toneladas
Densidad del catalizador kg/m ³	
Reactor y regenerador	320-560
Agotador	480-640
Flujo de catalizador	24 ton/min
Flujo de catalizador hacia ciclones	7 ton/min
Pérdidas de catalizador	2 ton/día
Velocidad superficial en el reactor y regenerador	0.5 – 1.3 m/s

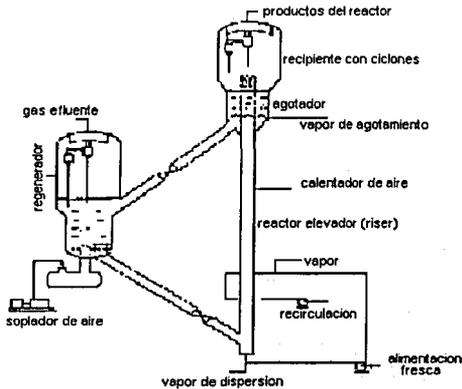


Figura 1.1

TESIS CON
FALLA DE CALIFICACION

1.3 REACCIONES QUIMICAS DE DESINTEGRACIÓN CATALITICA FLUIDIZADA

La cantidad de gasolina (fracción de componentes del petróleo contenidos entre C5-C10 con un intervalo de ebullición de 70 a 220°C) presente en un barril de petróleo crudo varia considerablemente dependiendo de su origen, por ejemplo, un crudo pesado de Venezuela puede, virtualmente, no tener gasolina en su destilado, sin embargo, un crudo ligero de Argelia tiene un 30%, aproximadamente; En ambos casos existe un significativo incentivo por convertir las fracciones pesadas de petróleo crudo a gasolina u otros combustibles para transporte. La desintegración catalítica fluidizada (FCC) es un proceso en el cual las fracciones pesadas del petróleo crudo, como el gasóleo (fracciones contenidas entre C20-C40 con un intervalo de temperatura de ebullición entre 350-550°C) o residuos de una destilación a vacío (fracciones mayores a C40 con temperaturas de ebullición mayores a 550°C) son fraccionados a cadenas de hidrocarburos contenidos en el intervalo de la gasolina, es decir, el peso molecular disminuye.

Las principales reacciones que se llevan a cabo durante la desintegración catalítica están resumidas en la tabla 1.2 y los ejemplos de reacciones comunes están ilustradas en la figura 1.2

Tabla 1.2 Principales reacciones que se llevan a cabo en la desintegración catalítica de gasóleos

Reactivo	Reacción	Productos
Alcanos	Desintegración	Alcanos + Alquenos
Alquenos	Desintegración	Alquenos LPG
	Ciclización	Naftenos
	Isomerización	Alquenos ramificados—Alcanos ramificados
	Transferencia de H	Alcanos
Naftenos	Condensación y deshidrogenación	Coque (hidrocarburo pobre en hidrógeno)
	Desintegración	Alquenos
Aromáticos	Deshidrogenación	Cicloalquenos --Aromáticos
	Isomerización	Naftenos con diferentes anillos
	Desintegración de cadena lateral	Aromáticos no sustituidos + Alquenos
	Transalquilación	Alquilaromático diferente
	Deshidrogenación	Poliaromáticos --- Coque

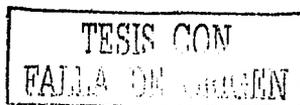
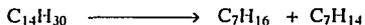


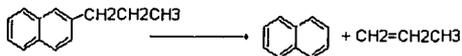
Figura 1.2 Ejemplos de reacciones comunes que ocurren en el proceso de desintegración catalítica fluidizada

A. Desintegración de alcano

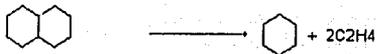
ALCANO DE CADENA LARGA \longrightarrow ALCANO Y ALQUENO DE CADENA CORTA



B. Dealquilación de aromáticos ramificados



c. Desintegración de naftenos



d. Transferencia de hidrógeno

NAFTENO + ALQUENO \longrightarrow AROMATICO + ALCANOS

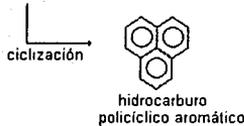
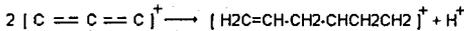


TESIS CON
FALLA DE CARGEN

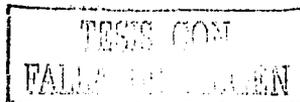
E. Isomerización



F. formación de coque



La desintegración de una cadena larga de un alcano produce un alcano de una cadena más corta y un alqueno (reacción A). Los aromáticos policíclicos ramificados son frecuentemente dealquilados hacia su correspondiente aromático de origen como se muestra en la reacción B. Los naftenos policíclicos son convertidos a naftenos monocíclicos y alquenos (reacción C). En las reacciones de transferencia de hidrógeno, como la D, los alquenos son reducidos a alcanos por naftenos, los cuales a su vez son convertidos a aromáticos. Los alcanos de cadena recta se transforman en alquenos ramificados (reacción E) por medio de las reacciones de isomerización ácido catalizadas. Finalmente, las reacciones de deshidrogenación y ciclización en sitios ácidos fuertes llevan a la formación de hidrocarburos polinucleares, los cuales se adsorben fuertemente en los sitios ácidos, provocando pérdidas de actividad y/o la formación de múltiples capas de coque, las cuales ocuyen los sitios activos del catalizador (reacción F); la formación de coque es catalizada por los sitios ácidos y metálicos de la deposición de metales. Además, el coque pirolítico puede formarse térmicamente debido a la alta temperatura de operación del proceso de desintegración catalítica.



El efecto global de estas reacciones es la desintegración primaria de los hidrocarburos pesados que tiene como producto a los hidrocarburos del intervalo de la gasolina, seguido por la desintegración secundaria que produce los indeseables gases ligeros, además se deposita alrededor del 0.8 % al 1 % de coque sobre el catalizador.

1.4 MECANISMOS DE REACCION

Las reacciones de desintegración involucran la ruptura de enlaces C—C lo cual genera carbocationes (iones carbenio y carbonio) catalizados por sitios ácidos en un sólido ácido que está compuesto de $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ y zeolitas. Un ion carbenio es un átomo de carbono tricoordinado cargado positivamente, como por ejemplo $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}^+\text{H—CH}_3$, mientras que un ion carbonio es un átomo de carbono pentacoordinado cargado positivamente, como por ejemplo $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}^+\text{H}_3\text{—CH}_3$. Estos carbocationes se forman en los sitios ácidos de Bronsted y Lewis del catalizador de desintegración. Un esquema del mecanismo convencional para la desintegración catalítica con un ion carbenio como intermedio se muestra en la tabla 1.3 (mecanismo A), involucra la iniciación de un sitio ácido de Bronsted o Lewis por protonación o eliminación de H^+ , respectivamente (ecuaciones A y B). La propagación ocurre por la transferencia del hidruro y la desintegración por la β -escisión (reacciones C y D), también pueden ocurrir por la reacción de un alcano con un sitio ácido de Bronsted para formar un ion carbonio, el cual puede reaccionar vía β -escisión para formar un alcano más pequeño y un ion carbenio o experimentar la eliminación de H_2 para producir un ion carbenio grande (mecanismo B, ecuación E). Las reacciones de terminación para los mecanismos A y B involucran la reacción de un ion carbenio con una base de Bronsted para formar un alqueno mientras se reforma un sitio ácido de Bronsted, y una base de Lewis para formar un alcano y reformar un ácido de Lewis, o un ion hidruro del coque para formar un alcano.

TABLA 1.3 Esquema del mecanismo convencional para la desintegración catalítica

Mecanismo A (reacción a través del ion carbenio)

Paso de iniciación

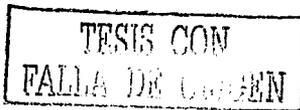
PROTONACION



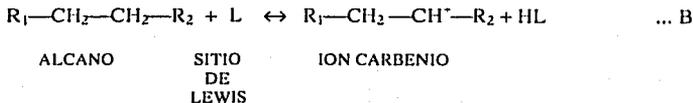
ALQUENO

SITIO
DE
BRONSTED

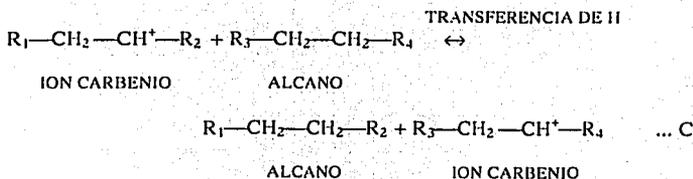
ION CARBENIO



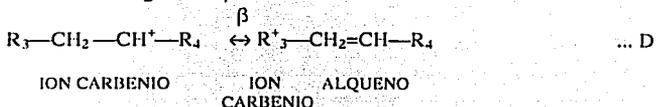
ELIMINACION DE H



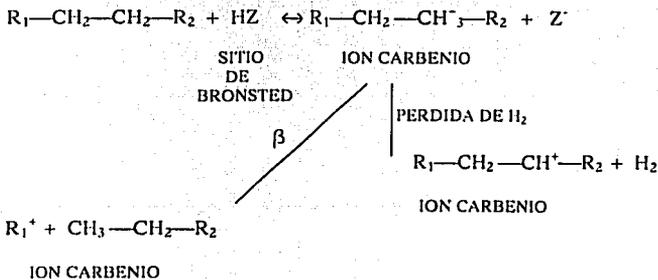
Paso de propagación (transferencia del híbrido)



Paso de desintegración (β -escisión)



Mecanismo B (iniciación y desintegración del alcano a través del ion carbonio)

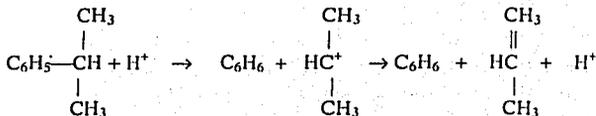


TESIS CON
 FALLA DE ALIEN

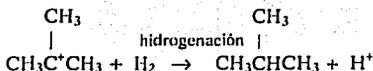
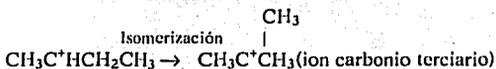
Además de las reacciones de la desintegración primaria de la tabla 1.3 hay un número de reacciones secundarias que se llevan a cabo durante la desintegración de hidrocarburos, como son la isomerización estructural y/o cis-trans, la alquilación de aromáticos, la ramificación, ciclización y polimerización.

Algunos mecanismos propuestos para otras reacciones importantes en la desintegración catalítica de gasóleo son:

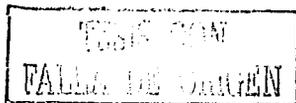
i. Dealquilación ácido catalizada y formación de alqueno



ii. Isomerismo acido-catalizada.



La isomerización estructural de alcanos y alquenos son reacciones importantes que permiten incrementar el número de octano para los hidrocarburos contenidos en el intervalo de la gasolina, se ven favorecidos por la inestabilidad de los iones carbenio primarios, los cuales isomerizan a iones carbenio secundarios y terciarios, ya que la estabilidad se incrementa en el orden de primario, secundario y terciario.



CAPITULO 2 ESQUEMAS DE REACCION Y MODELOS CINETICOS

Los elementos principales que integran todos los componentes del petróleo son el carbono y el hidrógeno. El contenido de carbono e hidrógeno en diferentes petróleos oscila dentro de unos límites relativamente estrechos, constituyendo, en promedio, para el carbono de 83.5 a 87%, y para el hidrógeno de 11.5 a 14% y en cantidades muy pequeñas están presentes también otros elementos, principalmente metales: vanadio, níquel, hierro, magnesio, cromo, titanio, cobalto, potasio, calcio, sodio y otros. En la práctica, el peso molecular de las fracciones pesadas del petróleo crudo oscilan entre 300 y 100, los cuales representan una mezcla de sustancias de composición y estructura excepcionalmente diversas. Los tipos de compuestos que entran en esta mezcla se pueden enumerar tan solo aproximadamente:

- alcanos macromoleculares $C_n H_{2n+2}$
- cicloalcanos mono y policíclicos con cadenas de alcanos laterales largas o cortas desde $C_n H_{2n}$ hasta $C_n H_{2n-10}$
- arenos mono y policíclicos con cadena de alcanos laterales desde $C_n H_{2n-6}$ hasta $C_n H_{2n-36}$
- cicloalcanos-arenos policíclicos mixtos (híbridos) con cadenas de alcanos laterales desde $C_n H_{2n-8}$ hasta $C_n H_{2n-22}$
- diversos compuestos orgánicos de carácter policíclico híbrido cuyas moléculas constan de anillos, de ciclos puramente carbonados que contienen heteroátomos: azufre y , a veces, oxígeno o nitrógeno, así como de cadenas de alcanos largas o cortas
- sustancias resino-asfálténicas que son las más complejas en estructura, se caracterizan por la estructura policíclica y por la presencia obligatoria de oxígeno, en éstas se concentra también la masa principal de nitrógeno y de metales.

La necesidad de representar la complejidad del proceso de reacción para esta mezcla multicomponente dio pie a la propuesta de un conjunto de modelos cinéticos que a continuación se muestran en forma simplificada

2.1 El modelo de tres especies

Una propuesta basada en la representación de grupos de componentes similares en un conjunto o corte llamado "lump" fue el modelo de Weekman (1968), el cual considera una reacción en paralelo del gasóleo para producir gasolina y el conjunto de coque y gases ligeros (figura 2.1)

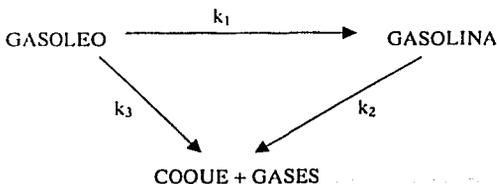


FIGURA 2.1 ESQUEMA DE TRES "LUMPS"

Para este caso se consideró una reacción de segundo orden con respecto al gasóleo (especie 1) y de primer orden para la gasolina (especie 2), con las expresiones de rapidez de reacción siguientes

$$\frac{dy_1}{dt} = -k_0 y_1^2 \phi \quad \frac{dy_2}{dt} = (k_1 y_1^2 - k_2 y_2) \phi \quad \frac{dy_3}{dt} = (k_3 y_1^2 + k_2 y_2) \phi$$

donde $k_0 = k_1 + k_3$

ϕ es la función de decaimiento del catalizador dada por $\phi = e^{-k_4 t}$.

2.2 El modelo de cuatro especies

Yen (1987) y Lee (1989) propusieron el modelo de cuatro "lumps" ya que se considera por separado el coque (especie 3) de los gases ligeros (especie 4), el esquema esta representado en la figura 2.2; las expresiones de rapidez para las especies 1 y 2 son semejantes a las del modelo de Weekman (1968) con los coeficientes cinéticos dados por las relaciones siguientes

$$k_0 = k_1 + k_3$$

$$k_3 = k_{31} + k_{32}$$

$$k_2 = k_{21} + k_{22}$$

y las expresiones de rapidez para el gas (especie 3) y el coque (especie 4) son

$$\frac{dy_3}{dt} = (k_{31} y_1^2 + k_{21} y_2) \phi \quad \frac{dy_4}{dt} = (k_{32} y_1^2 + k_{22} y_2) \phi$$

Ancheyta, López (1997) consideraron que era necesario predecir el rendimiento de gas seco (hidrógeno, metano, etano y etileno) por separado del gas LPG (propano, propileno, n-butano, isobutano y butenos) lo cual les permitió presentar el esquema de cinco especies (figura 2.3). La expresión de rapidez para el gasóleo es similar a las anteriores solamente que

$$k_0 = k_1 + k_3$$

$$k_3 = k_{31} + k_{32}$$

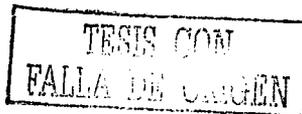
$$k_{31} = k_{311} + k_{312}$$

y para la gasolina es la misma, solamente que

$$k_2 = k_{21} + k_{22}$$

$$k_{21} = k_{211} + k_{222}$$

Para el gas LPG (especie 3") y para el gas seco (especie 5) se tiene



$$\frac{dy_3'}{dt} = (k_{311}y_1^2 + k_{211}y_2 - k_4y_3')\phi$$

$$\frac{dy_5}{dt} = (k_{312}y_1^2 + k_{212}y_2 - k_4y_3')\phi$$

La expresión de rapidez para la formación de coque es equivalente a los esquemas anteriores.

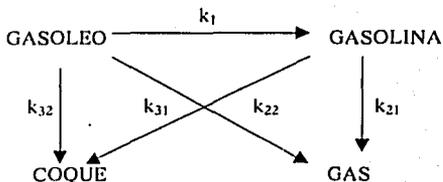


FIGURA 2.2 MODELO DE CUATRO "LUMPS"

2.3 El modelo de cinco especies

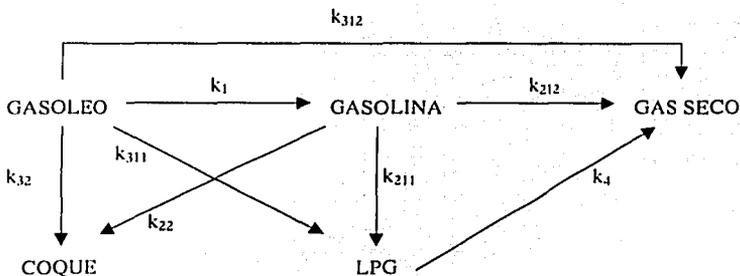


FIGURA 2.3 ESQUEMA DE CINCO "LUMPS"

Los valores de los coeficientes cinéticos y las energías de activación para los esquemas anteriores están resumidos en las tablas 2.1 y 2.2, respectivamente, y corresponden a la temperatura de 1000°F

TITULO CON
 FALLA DE ORIGEN

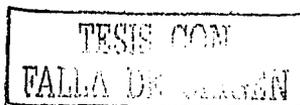
TABLA 2.1 COEFICIENTES CINETICOS A 1000°F [Ancheyta (1997)]

COEFICIENTE	REACCION	3 LUMPS	4 LUMPS	5 LUMPS
k ₁	GASOLEO→GASOLINA	0.1942	0.1947	0.1942
k ₂	GASOLINA→GAS+COQUE	0.0093		
k ₂₁	GASOLINA→GAS		0.0089	
k ₂₁₁	GASOLINA→LPG			0.0061
k ₂₁₂	GASOLINA→GAS SECO			0.0032
k ₂₂	GASOLINA→COQUE		1x10 ⁻⁸	
k ₃	GASOLEO→GAS+COQUE	0.0488		
k ₃₁	GASOLEO→GAS		0.0365	
k ₃₁₁	GASOLEO→LPG			0.0357
k ₃₁₂	GASOLEO→GAS SECO			0.0001
k ₃₂	GASOLEO→COQUE		0.0140	0.0140
k ₄	LPG→GAS SECO			0.0020
k _d		0.0874	0.0875	0.0875

TABLA 2.2 ENERGIAS DE ACTIVACION (BTU/LB) A 1000°F [Ancheyta (1997)]

ENERGIA DE ACTIVACION	REACCION	3 LUMPS	4 LUMPS	5 LUMPS
Ea ₁	GASOLEO→GASOLINA	13.7	13.7	13.7
Ea ₂	GASOLINA→GAS+COQUE	15.7		
Ea ₂₁	GASOLINA→GAS		15.7	
Ea ₂₁₁	GASOLINA→LPG			17.5
Ea ₂₁₂	GASOLINA→GAS SECO			10.8
Ea ₂₂	GASOLINA→COQUE		15.9	15.9
Ea ₃	GASOLEO→GAS+COQUE	11.1		
Ea ₃₁	GASOLEO→GAS		12.6	
Ea ₃₁₁	GASOLEO→LPG			12.5
Ea ₃₁₂	GASOLEO→GAS SECO			11.8
Ea ₃₂	GASOLEO→COQUE		7.6	7.6
Ea ₄	LPG→GAS SECO			9.5

Los datos fueron tomados de Corella (1986) y Ancheyta (1997)



2.4 El modelo de múltiples especies

Se han publicado esquemas que contemplan un mayor número de especies, por ejemplo, el trabajo reportado por Wojciechowski y Pachovsky (1972) el cual no toma en cuenta aromáticos polinucleares (figura 2.4)

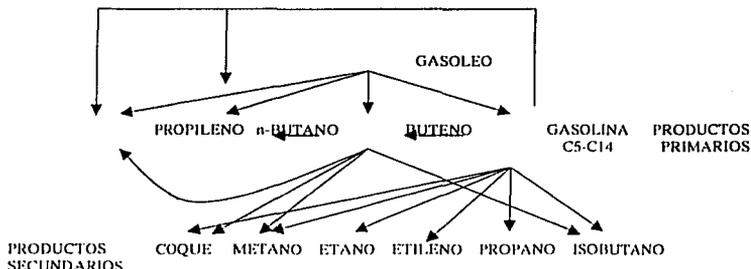
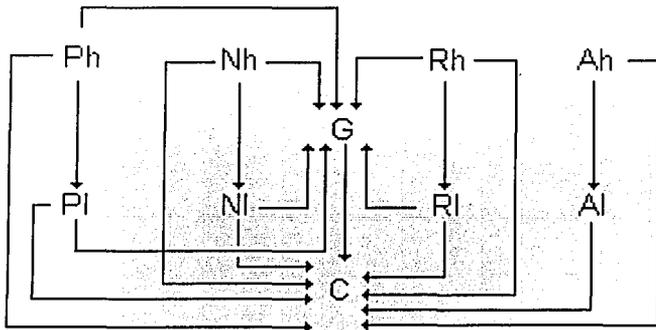


FIGURA 2.4 ESQUEMA DE REACCION PARA EL CRACKING CATALITICO

2.5 El modelo de diez especies

El esquema de reacción que se tomó en cuenta para el presente trabajo corresponde al que publicaron Jacob, Gross, Voltz y Weekman Jr (1976), éste toma en cuenta la presencia de especies parafínicas, nafténicas, con anillos aromáticos y grupos sustituyentes aromáticos para las fracciones ligeras y pesadas del gasóleo. El modelo cinético incorpora el efecto de envenenamiento por nitrógeno, la adsorción de anillos aromáticos y la dependencia con el tiempo para el decaimiento del catalizador, el esquema se puede ver en la figura 2.5

FIGURA 2.5 ESQUEMA DE REACCION PARA EL MODELO DE DIEZ "LUMPS"



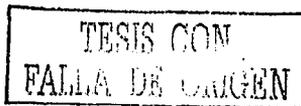
TESIS CON
FALLA DE COPIEN

Donde

- PI = Fracción en peso de los componentes parafínicos contenidos en un intervalo de ebullición entre 430°-650°F
- NI = Fracción en peso de los componentes nafténicos contenidos en un intervalo de ebullición entre 430°-650°F
- RI = Fracción en peso de los componentes con anillos aromáticos contenidos en un intervalo de ebullición entre 430°-650°F
- Al = Fracción en peso de los componentes con grupos sustituyentes aromáticos contenidos en un intervalo de ebullición entre 430°-650°F
- Ph = Fracción en peso de los componentes parafínicos que presentan puntos de ebullición mayores a 650°F
- Nh = Fracción en peso de los componentes nafténicos que presentan puntos de ebullición mayores a 650°F
- Rh = Fracción en peso de los componentes con anillos aromáticos que presentan puntos de ebullición mayores a 650°F
- Ah = Fracción en peso de los componentes con grupos sustituyentes aromáticos que presentan puntos de ebullición mayores a 650°F
- G = Fracción en peso de la gasolina (componentes contenidos en el intervalo de la gasolina con un punto de ebullición aproximadamente de 430°F)
- C = Fracción en peso de coque (componentes en el intervalo de C₁-C₄ más el coque)

El modelo cinético presenta diez especies o "lumps", agrupando a los componentes de la gasolina, como son los hidrocarburos desde C₅ hasta los que alcanzan una temperatura de ebullición de 430°F, en G, el grupo C contiene al H₂, H₂S, los componentes ligeros C₁-C₄ y el coque, se tienen dos conjuntos de "lumps" que representan a las fracciones ligera y pesada del gasóleo, LFO, que son aquellos componentes contenidos en el intervalo de ebullición entre 430° y 650°F (componentes parafínicos -PI-, nafténicos -NI-, de anillos aromáticos -RI- y de sustituyentes aromáticos -Al-) y HFO, que presentan puntos de ebullición mayores a 650°F (componentes parafínicos -Ph-, nafténicos -Nh-, de anillos aromáticos -Rh- y de sustituyentes aromáticos -Ah-), respectivamente.

En la figura 2.5 se puede ver que una molécula parafínica en el HFO formará una molécula parafínica en el LFO (Ph → PI) y en G (Ph → G) y también en C (Ph → C). Las moléculas parafínicas en el LFO solamente formarán moléculas en G (PI → G) y en C (P → C). Del mismo modo, una molécula nafténica en el HFO formará una molécula nafténica en el LFO, en G y C. Para este esquema se dice que no hay interacción entre los grupos parafínicos, nafténicos y aromáticos, sin embargo, las cadenas laterales de los anillos nafténicos atacan a los anillos aromáticos para reaccionar, el cual se puede considerar en el paso Ph → RI. Los anillos aromáticos en el HFO (Rh) y LFO (RI) no forman gasolina, pero su producto se manifiesta en el "lump" del coque (C). Los componentes con anillos aromáticos sencillos en el LFO no pueden formar gasolina, sin embargo, un anillo aromático al reaccionar con un grupo sustituyente si lo podrá hacer y/o puede formar también componentes del grupo C. En este caso, el anillo aromático asociado puede caer en el grupo de la fracción de la gasolina (debido a que posee un bajo valor en su punto de ebullición). En el modelo cinético, este efecto está incluido en los coeficientes cinéticos del grupo de sustituyentes. El coeficiente cinético para RI → G tiene un valor de cero, por lo que los anillos aromáticos por sí mismos no pueden formar gasolina, pero la pueden formar si un grupo sustituyente asociado es removido. El modelo no hace distinción entre las moléculas de parafina, nafteno o aromáticos en la fracción de la gasolina, por lo que todas las especies se describen en un "lump".



La matriz de coeficientes cinéticos (figura 2.6) corresponde a una triangular inferior y es una consecuencia del postulado de la red de desintegración, sus valores están en la tabla 2.3 y los valores de las energías de activación para el esquema de reacción están en la tabla 2.4

TABLA 2.3 VALORES DE COEFICIENTES CINETICOS PARA [K] A 1000°F [Jacob (1976)]

COEFICIENTES PARA LA FORMACION DE GASOLINA (LUMP G)	lb catalizador/ ft ³
k _{RIg}	320.522
K _{RiG}	1091.508
k _{NIg}	1146.084
k _{NiG}	1467.472
k _{PIg}	413.214
K _{PiG}	952.904
COEFICIENTES PARA LA FORMACION DE COQUE (LUMP C)	
k _{RIc}	62.892
K _{RiC}	592.533
k _{NIc}	141.723
k _{NiC}	257.111
k _{PIc}	163.553
K _{PiC}	136.005
k _{AIC}	17.326
K _{AiC}	253.473
REACCION DE CRACKING PARA GASOLINA	
k _{GC}	76.232
REACCIONES DE FORMACION PARA LFO	
k _{RhRI}	329.185
K _{RhRI}	389.824
k _{RhPI}	358.638
K _{AhAI}	101.528
k _{RhAI}	866.277

TABLA 2.4 VALORES DE ENERGIAS DE ACTIVACION Y CALOR DE REACCION PARA EL ESQUEMA DE DIEZ ESPECIES [Jacob (1976)]

	Ea [BTU/lbmol]	ΔH _r [BTU/lb]
FORMACION DE GASOLINA (G) A PARTIR DE Ph, Pl, Nh, Ni	9908	65
FORMACION DE COQUE (C) A PARTIR DE Ph, Pl, Nh, Ni	15313	200
FORMACION DE GASOLINA (G) A PARTIR DE Rh, RI	26123	
FORMACION DE COQUE (C) A PARTIR DE Rh, RI, Ah, AI	31528	225
FORMACION DE COQUE (C) A PARTIR DE GASOLINA (G)	36032	160
FORMACION DE LFO A PARTIR DE Ph, Nh, Rh, Ah	14593	25

TESIS CON
FALLA DE CUBIEN

FIGURA 2.6 MATRIZ DE COEFICIENTES CINÉTICOS [K] Jacob (1976)

	Ph	Nh	Rh	Ah	PI	NI	RI	AI	G	C
Ph	$(k_{PhPh} + k_{Ph}$ $(\tau + k_{Ph}))$									
Nh		$(k_{NINh} + k_{Nh}$ $(\tau + k_{Nh}))$								
Rh			$(k_{RhRh} + k_{Rh}$ $(\tau + k_{Rh}))$							
Ah				$(k_{AhAh} + k_{Ah}$ $(\tau + k_{Ah}))$						
PI	$v_{PI} k_{PIPI}$				$(k_{PIPI} + k_{PI}$ $(\tau + k_{PI}))$					
NI		$v_{NI} k_{NINI}$				$(k_{NINI} + k_{NI}$ $(\tau + k_{NI}))$				
RI			$v_{RI} k_{RIRI}$				$(k_{RIRI} + k_{RI}$ $(\tau + k_{RI}))$			
AI			$v_{AI} k_{RAI}$	$v_{AI} k_{RAI}$				$-k_{AIC}$		
G	$v_{IG} k_{PIG}$	$v_{IG} k_{NIG}$	$v_{IG} k_{RIG}$	0	$v_{IG} k_{PIG}$	$v_{IG} k_{NIG}$	$v_{IG} k_{RIG}$	$v_{IG} k_{AIG}$	$-k_{GC}$	
C	$v_{IC} k_{PhC}$	$v_{IC} k_{NcC}$	$v_{IC} k_{RhC}$	$v_{IC} k_{AhC}$	$v_{IC} k_{PIc}$	$v_{IC} k_{NIc}$	$v_{IC} k_{RIc}$	$v_{IC} k_{AIC}$	$v_{IC} k_{GC}$	0

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

2.6 Modelo cinético de Froment

El modelo cinético para hidrocarburos propuesto por Froment se basa en considerar una desintegración via radicales libres en cadena (H^* , CH_3^* , $C_2H_5^*$, etc.), que contiene varios cientos de reacciones, las cuales se pueden clasificar en seis grupos: iniciación, terminación, extracción de hidrógeno, adición y descomposición de radicales e isomerización; el orden de esta lista forma cuatro grupos de reacciones reversibles: la terminación es el proceso opuesto de iniciación y la adición el opuesto de la descomposición.

Froment desarrolló un enfoque sistemático para el calculo de los factores de frecuencia y las energias de activación, las cuales contienen un número mínimo de parámetros a ser estimados por regresión, sin afectar la naturaleza fundamental del modelo. Este enfoque está basado en la precisión de los datos experimentales en la desintegración de varios componentes y sus productos para diferentes alimentaciones y en las leyes de la termodinámica y química fundamental. El calculo del factor de frecuencia de colisión está basado en una combinación de la teoría del complejo activado [Eyring (1935) y Glasston (1941)] y la termodinámica estadística, lo cual se reduce al calculo de la entropía del complejo activado, pero como este no es estable, esta entropía puede solamente ser estimada a partir de la entropía estandar de una molécula parecida.

De acuerdo a la teoría del complejo conjugado el coeficiente cinético de una reacción se puede escribir como

$$k_c = \frac{kT}{h} K_c' \quad (1)$$

donde k_c es el coeficiente cinético de reacción escrito en términos de la concentración

K_c' es la constante de equilibrio modificada para la formación del complejo activado de los reactivos escrita en términos de las concentraciones

T es la temperatura absoluta (K)

k es la constante de Boltzman (1.38×10^{-23} J/K)

h es la constante de Planck (6.62×10^{-34} Js)

esta ecuación (1) sólo es válida para reacciones unimoleculares y bimoleculares.

La dependencia de la ecuación de rapidez de la ecuación de Arrhenius, de la constante de equilibrio en las funciones de estado para las especies involucradas al ser relacionadas con la ecuación (1) se obtiene las expresiones para la energía de activación, E_c , y factor de frecuencia de colisión, A_c , [Froment (1988)] siguientes

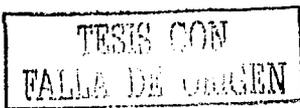
$$E_c = \Delta H^{0'} + (1 - \Delta v') RT \quad (2)$$

$$A_c = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0'} - \Delta v' R \ln(R^* T)}{R}\right) \quad (3)$$

donde $\Delta H^{0'}$ es la entalpía estandar de activación

$\Delta S^{0'}$ es la entropía estandar de activación, las cuales se calculan como la diferencia entre las funciones de estado del complejo activado y los reactivos

$\Delta v'$ es el cambio en el número de moles en la transición del complejo activado de los reactivos hacia el complejo activado



a continuación se muestran algunos parámetros para el cálculo de los factores de frecuencia Froment (1988)

Y también valores para factores de frecuencia para la teoría del complejo activado Froment (1988)

parameter	value	units	reaction	transition-state theory		lit. data base
				ΔS^\ddagger	$\log(A_2)$	$\log(A_2)$
$\Delta S^{\ddagger \text{ vib in}}$	14.2	J/(mol-K)	$C_2H_6 \rightarrow 1-C_2H_7^\ddagger + H^\ddagger$	44.96	16.11	16.73
$\Delta S^{\ddagger \text{ vib in } \alpha}$	-4.0	J/(mol-K)	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_5^\ddagger + H^\ddagger$	12.37	14.41	15.01
$\Delta S^{\ddagger \text{ vib in } \beta}$	5.2	J/(mol-K)	$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3^\ddagger$	65.66	17.19	16.25
ψ_{in}	2.8		$n-C_2H_{10} \rightarrow 2C_2H_5^\ddagger$	61.72	16.99	16.61
$\psi_{in \beta}$	1.4		$1-C_4H_{10} \rightarrow C_3H_7^\ddagger + CH_3^\ddagger$	8.91	14.23	15.45
$\alpha_{in \beta}$	0.25		$\text{---} \rightarrow 2C_2H_5^\ddagger$	-0.38	13.74	14.50
$\Delta S^{\ddagger \text{ vib ab}}(H^\ddagger)$	15.5	J/(mol-K)	$H^\ddagger + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5^\ddagger$	-97.7	11.02	11.03
$\Delta S^{\ddagger \text{ vib ab}}(\text{alkyl})$	28.8	J/(mol-K)	$H^\ddagger + C_3H_8 \rightarrow H_2 + 1-C_3H_7^\ddagger$	-100.77	10.86	11.12
$\Delta S^{\ddagger \text{ vib ac}}$	-10.2	J/(mol-K)	$H^\ddagger + C_3H_8 \rightarrow H_2 + 2-C_3H_7^\ddagger$	-109.79	10.39	11.36
ψ_{ab}	1.4		$CH_3^\ddagger + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5^\ddagger$	-119.97	9.86	9.86
$\alpha_{ab \beta}$	0.5		$CH_3^\ddagger + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + 1-C_3H_7^\ddagger$	-123.28	9.69	10.47
$\Delta S^{\ddagger \text{ vib dec}}$	5.2	J/(mol-K)	$CH_3^\ddagger + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + 2-C_3H_7^\ddagger$	-132.84	9.19	9.32
$\Delta S^{\ddagger \text{ vib dec } \alpha}$	-4.0	J/(mol-K)	$C_2H_5^\ddagger \rightarrow C_2H_4 + H^\ddagger$	13.66	14.48	13.30
$\Delta S^{\ddagger \text{ vib dec } \alpha}$	10.0	J/(mol-K)	$1-C_3H_7^\ddagger \rightarrow C_3H_6 + H^\ddagger$	9.25	14.25	13.48
$\Delta S^{\ddagger \text{ vib dec}}(\text{allyl} \rightarrow \text{diene})$	10.0	J/(mol-K)	$\text{---} \rightarrow 1,3-C_4H_6 + H^\ddagger$	22.11	14.92	14.01
$\Delta S^{\ddagger \text{ vib dec}}(\text{acet})$	10.0	J/(mol-K)	$\text{---} \rightarrow 1,3-C_4H_6 + H^\ddagger$	5.85	14.07	12.70
ψ_{dec}	1.4		$1-C_3H_7^\ddagger \rightarrow C_2H_4 + CH_3^\ddagger$	11.48	14.36	13.09
α_{dec}	0.25		$\text{---} \rightarrow C_2H_6 + C_2H_5^\ddagger$	8.14	14.19	12.53
α'_{dec}	0.1					
$\log(A_{12}(1-2))$	13.09	s ⁻¹				

$^\ddagger \Delta S^{\ddagger}$ J/(mol-K) A_2 in s⁻¹ or m³/(kmol.s).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para la determinación de las energías de activación se parte de la constante de equilibrio químico, K_p , para una reacción reversible que se calcula con

$$-\Delta G^0 = RT \ln(K_p) \quad (4)$$

que se puede expresar en términos de la entalpia y entropía estandar como sigue

$$\ln(K_p) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (5)$$

y en muchos casos se relaciona al estado estandar en unidades de concentración, la relación entre ambas constantes es

$$K_p = K_c(R'T)^{\Delta v} \quad (6)$$

la constante de equilibrio además se relaciona con las constantes de rapidez de reacción en ambas direcciones a través de la expresión

$$K_c = \frac{k_{cf}}{k_{cb}} \quad (7)$$

de acuerdo las ecuaciones (5), (6) y la dependencia con la ecuación de Arrhenius, la ecuación (7) se convierte en

$$-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} - \Delta v \ln(R'T) = \ln\left(\frac{A_{cf}}{A_{cb}}\right) - \frac{E_{cf}}{E_{cb}} \quad (8)$$

y al introducir las definiciones siguientes

$$RT^2 \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} = \Delta U^0 \quad RT^2 \frac{\partial \ln k_{cf}}{\partial T} = E_{cf} \quad RT^2 \frac{\partial \ln k_{cb}}{\partial T} = E_{cb} \quad (9)$$

las cuales llevan a la relación final entre las funciones de estado termodinámicas y los parámetros de Arrhenius

$$E_{cf} - E_{cb} = \Delta H^0 - \Delta v RT$$

$$\ln\left(\frac{A_{cf}}{A_{cb}}\right) = \frac{\Delta S^0}{R} - \Delta v (1 + \ln(R'T)) \quad (10)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

para una reacción reversible, las energías de activación para ambos sentidos de la reacción están relacionados a las funciones de estado termodinámicas de las especies, de acuerdo a las ecuaciones (10), la generalización de este método en términos de arreglos matriciales y vectores, se tiene lo siguiente

$$\sum_j \nu_{ij} A_j = 0 \quad (11)$$

en donde ν_{ij} corresponde a los valores de los coeficientes estequiométricos para las especies correspondientes (positivos para los productos y negativos para los reactivos) o bien

$$\nu A = 0 \quad (12) \quad \nu = (\nu_1 \nu_2) \quad (13)$$

donde ν_1 son los coeficientes estequiométricos de los componentes intermedios, como son los radicals, y ν_2 son los de los componentes estables

Para el caso de ΔH^0 se propone una estructura semejante a la variable anterior

$$\Delta H^0 = (\Delta H^0_1 \quad \Delta H^0_s)^T \quad (14)$$

Para las energías de activación en sentido directo e inverso en la i-esima reacción se tiene

$$E_{cf_i} = \sum_j \beta_{fij} E_j \quad (15) \quad E_{cb_i} = \sum_j \beta_{bij} E_j \quad (16)$$

y la diferencia entre las energías de activación está dada por

$$\begin{aligned} E_{cf_i} - E_{cb_i} &= \sum_j (\beta_{fij} - \beta_{bij}) E_j \\ &= \sum_j \beta_j E_j \end{aligned} \quad (17)$$

o bien forma matricial tiene la forma

$$E_{cf} - E_{cb} = \beta \cdot E \quad (18)$$

así que la ecuación (10) toma la forma

$$\beta \cdot E = \nu_1 \cdot \Delta H_1^{f0} + \nu_2 \cdot \Delta H_s^{f0} - RT \cdot \Delta \nu \quad (19)$$

las funciones termodinámicas de estado $\nu_2 \cdot \Delta H_s^{f0}$ y $RT \cdot \Delta \nu$ son evaluadas a la temperatura promedio de 750°C y se engloban en una constante y con la forma siguiente

CAPITULO 2. ESQUEMAS DE REACCION Y MODELOS CINETICOS.

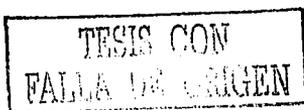
$$\gamma = \nu_s \cdot \Delta H_s^{fo} - RT \cdot \Delta \nu \quad (20) \text{ lo cual reduce la expresion (19) a la forma siguiente}$$

$$\nu_1 \cdot \Delta H_1^{fo} - \beta \cdot E + \gamma = 0 \quad (21)$$

así que el sistema de ecuaciones a resolver son (21), (12) y la (3) que en conjunto con una serie de datos experimentales y la aplicación de un técnica de optimización proporcionará los valores de las energías de activación y los factores de frecuencia para un esquema de múltiples reacciones. A continuación se muestran algunos valores de energías de activación reportados por Froment(1988)

reaction	E_c	
	structural contributions	lit. data base
$H^* + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5^*$	39.9	42.5
$H^* + C_3H_8 \rightarrow H_2 + 1-C_3H_7^*$	39.9	35.5
$H^* + C_3H_8 \rightarrow H_2 + 2-C_3H_7^*$	31.9	36.9
$CH_3^* + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5^*$	53.9	63.5
$CH_3^* + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + 1-C_3H_7^*$	53.9	55.2
$CH_3^* + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + 2-C_3H_7^*$	45.9	53.8
$C_2H_5^* \rightarrow C_2H_4 + H^*$	173.7	163.3
$1-C_3H_7^* \rightarrow C_3H_6 + H^*$	162.0	159.5
 $\rightarrow 1,3-C_6H_6 + H^*$	195.5	197.4
 $\rightarrow 1,3-C_6H_6 + H^*$	156.6	138.4
$1-C_3H_7^* \rightarrow C_2H_4 + CH_3^*$	136.2	130.9
 $\rightarrow C_3H_6 + C_2H_5^*$	90.0	117.6
$H^* + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^*$	19.9	14.1
$H^* + C_3H_6 \rightarrow 1-C_3H_7^*$	19.9	14.8
$H^* + 1,3-C_6H_6 \rightarrow$ 	0.0	6.7
$H^* + 1,3-C_6H_6 \rightarrow$ 	14.5	29.2
$CH_3^* + C_2H_4 \rightarrow 1-C_3H_7^*$	45.0	40.2
$C_2H_5^* + C_3H_6 \rightarrow$ 	36.5	48.5

kJ/mol		kJ/mol		kJ/mol		kJ/mol		kJ/mol	
$E_{AB}(H_p)(H^*)$	39.9	$\Delta E_{AB}(C_3H_7^*)$	39.5	$\Delta E_{1(1-2)}$	152.3	$E_D(p)$	125.7	$E_{AD}(p)(H^*)$	13.9
$\Delta E_{AB}(H_f)$	-8.0	$\Delta E_{AB}(1-C_3H_7^*)$	21.4	$\Delta E_{1(s)}$	8.0	$\Delta E_{DR}(s)$	-24.0	$\Delta E_{AD}(CH_3^*)$	25.1
$\Delta E_{AB}(H_2)$	-17.5	$\Delta E_{AB}(2-C_3H_7^*)$	-2.6	$\Delta E_{1(t)}$	17.5	$\Delta E_{DR}(d)$	-18.6	$\Delta E_{AD}(C_2H_5^*)$	26.5
$\Delta E_{AB}(u)$	15.9		44.1	$\Delta E_{1(s)}$	-8.0	$\Delta E_{DR}(o)$	39.9	$\Delta E_{AD}(C_3H_7^*)$	24.6
$\Delta E_{AB}(j)$	-15.3		40.4	$\Delta E_{1(t)}$	-17.5	$\Delta E_D(j)$	-6.6	$\Delta E_{AD}(1-C_3H_7^*)$	13.7
$\Delta E_{AB}(H_2)$	16.0		36.0			$\Delta E_D(H^*)$	48.0	$\Delta E_{AD}(2-C_3H_7^*)$	2.6
$\Delta E_{AB}(CH_3)$	15.2		19.5			$\Delta E_D(CH_3^*)$	10.5	$\Delta E_{AD}(s)$	-8.0
$\Delta E_{AB}(CH_3^*)$	14.0	$\Delta E_{AB}(1-C_3H_7^*)$	19.5			$\Delta E_D(t)$	-6.0	$\Delta E_{AD}(t)$	-16.0
$\Delta E_{AB}(C_2H_5^*)$	36.7	$\Delta E_{AB}(2-C_3H_7^*)$	-4.5			$\Delta E_D(s)$	-11.7	$\Delta E_{AD}(vinyl)$	-22.6
$\Delta E_{AB}(C_3H_7^*)$	17.8	$\Delta E_{AB}(i-C_3H_7^*)$	13.5			$\Delta E_D(t)$	-26.1	$\Delta E_{AD}(allyl)$	-16.5
						$\Delta E_D(1)$	-26.1	$\Delta E_{AD}(conj. diene)$	-5.4
						$\Delta E_D(acet)$	29.1	$\Delta E_{AD}(C_2)$	-8.5
						$\Delta E_D(allyl)$	11.9		
						$\Delta E_D(conj. diene)$	-11.4		



CAPITULO 3 LOS CATALIZADORES DE DESINTEGRACION

3.1. Características de los catalizadores

Los catalizadores de desintegración son sólidos ácidos, los cuales incluyen especialmente $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y zeolitas-Y. Los primeros catalizadores de desintegración de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron preparados por hidrólisis de soluciones de Na_2SiO_4 con ácido seguido por la adición de sales de aluminio, lo cual tenía como resultado geles poliméricos de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con partículas de alrededor de 5 nm de diámetro, estas partículas primarias generaban aglomerados amorfos que alcanzaban diámetros de alrededor de 3 μm y con áreas superficiales entre 200 y 600 m^2/g . A principio de los 70s estos materiales fueron combinados con una actividad superior, lo cual generó a las zeolitas sintéticas. Las zeolitas o aluminosilicatos cristalinos tienen poros de dimensiones moleculares que ocurren naturalmente en rocas de lava de basalto (Hawaii, Islandia y Nueva Escocia), también se han encontrado en depósitos volcánicos en lechos salinos y lagos alcalinos. Las zeolitas tienen estructuras cristalinas bien definidas y orientadas de enlaces -O-Si-O-Al-O- que forman canales abiertos accesibles llamados aperturas que poseen una dimensión aproximada entre 3 y 8 Å. Una de las más importantes propiedades de las zeolitas es su acidez superficial asociada con los cationes de Al.

Las zeolitas o aluminosilicatos tienen la fórmula general $\text{M}_x(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$; las especies AlO_2 y SiO_2 son las unidades fundamentales que con los iones de oxígeno forman un bloque tetrahedral, el cual es la unidad fundamental para la celda unitaria en la zeolita, de este modo, la estructura de una zeolita está hecha de tetrahedros de aluminio y silicón, mientras que los cationes metálicos o de hidrógeno (M) ocupan los sitios catiónicos. La síntesis de zeolitas a partir de su unidad básica está representada en la figura 3.2, donde se ve la formación de tres zeolitas comunes a partir de sus unidades primarias tetrahédricas SiO_4 y AlO_4 a través de una combinación de unidades secundarias con forma de anillos y por último, mezclas diferentes de polihedros terciarios, se debe notar que los tres productos utilizan la misma estructura polihédrica (cubo octahédrico) en la construcción final.

Para el proceso de desintegración catalítica fluidizada (FCC), se ha producido sintéticamente la faujasita que tiene una relación atómica de Si a Al de 1 a 3, generando así una alta concentración de sitios ácidos de Al. Para una relación de 1-1.5 de Si:Al, la zeolita se conoce como X; y entre 1.5-3 se refiere a la Y. La composición química de las celdas unitarias de la zeolita Y es $\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$. Ambas estructuras de la faujasita tienen canales tridimensionales o poros en forma de malla con una apertura de 7.4 Å y una cavidad interna de 12 Å formando un pequeño polihedro (Figura 3.1). En la tabla 3.1 se especifican la composición y dimensión de la apertura de poros para diferentes tipos de zeolitas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

FALTA

PAGINA

23

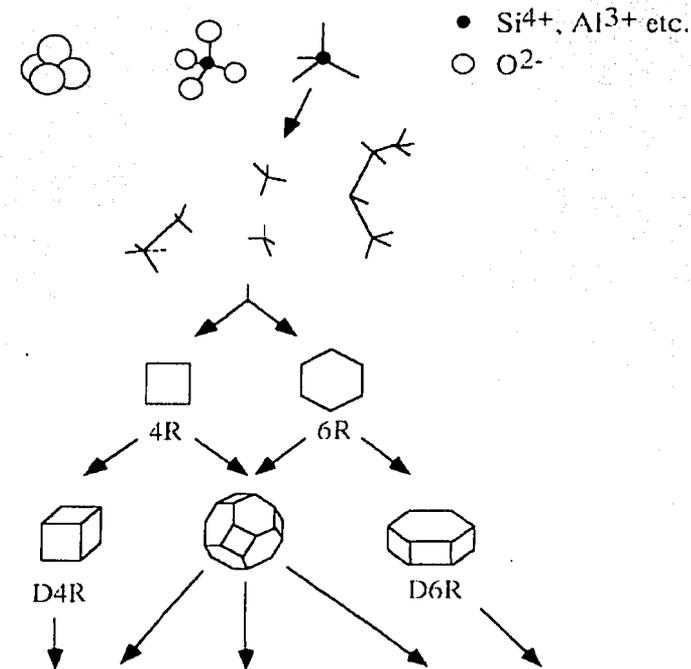


Figura 3.1

TABLA 3.1 COMPOSICION Y DIAMETROS DE PORO PARA ZEOLITAS COMUNES

Tipo	Composición		por celda		Apertura [Å]
	Na	AlO ₂	SiO ₂	H ₂ O	
A	12	12	12	27	4.2
Faujasita X	86	86	106	264	8.0
Faujasita Y	56	56	136	264	8.0
Erionita	4.5	9	27	27	4.4
Mordenita	8	8	40	24	6.6
Pentasil (ZSM-5)	9	9	87	16	5.5
Pentasil (Silicato)	0	0	96	16	5.5

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2 comparación y criterios de selección

En la tabla 3.2 se puede ver una comparación en la distribución de productos para $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y una faujasita (zeolita X), la característica más notable de esta comparación es la mejora en la selectividad para alcanos y aromáticos y la reducción en la selectividad para los alquenos por parte de la faujasita sobre la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; el incremento en la producción de aromáticos por parte de las zeolitas significa que hay más hidrógeno disponible para hidrogenar alquenos para producir alcanos, la disminución en los alquenos (precursores de la formación de coque) tiene como consecuencia una baja depositación de coque en su superficie y permite una vida más larga para la zeolita. La zeolita también mejora el octanaje debido al incremento en el rendimiento de aromáticos, los beneficios globales de la aplicación de la tecnología de las zeolitas da como resultado un incremento de 1.5 veces más gasolina que con $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

TABLA 3.2 COMPARACION EN LA SELECTIVIDAD PARA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Y ZEOLITA X

Hidrocarburo	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Zeolita X
Alcanos	12.0	21.8
Cicloalcanos	9.5	13.4
Alquenos	42.8	19.0
Aromáticos	35.8	45.9

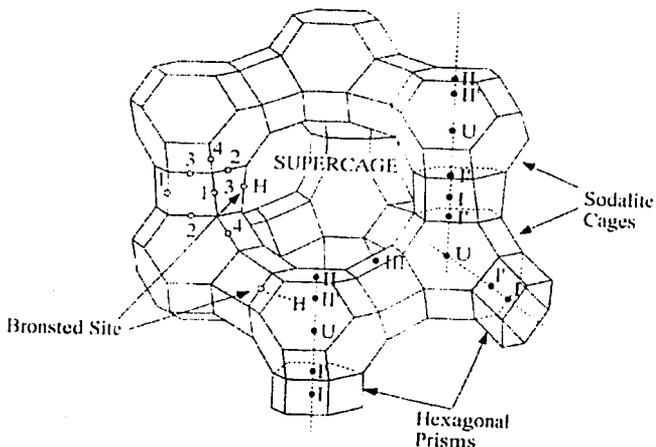


Figura 3.2

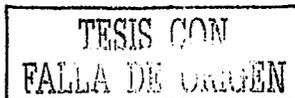
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

LOS CATALIZADORES DE DESINTEGRACION

El catalizador de desintegración típico comercial es una mezcla de zeolita y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ la cual es comúnmente preparada al mezclar una solución de silica, la cual sirve como soporte, con zeolita y alumina, ésta se lava y seca para producir partículas esféricas, finalmente el catalizador se incorpora (en el caso de faujosita Y en un 3 a 25%), generalmente con intercambio iónico, con tierras raras, como por ejemplo: La^{3+} y Ce^{3+} , y alternativamente, para proveer estabilidad térmica se trata con vapor de agua para producir una zeolita Y ultraestable (zeolita USY). Para concluir se tiene un paso de calcinación. El balance final de la mezcla es una matriz de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ la cual es similar a los catalizadores de desintegración amorfos y es lo suficientemente ácida para fragmentar las moléculas de hidrocarburo alimentadas con un tamaño finamente selecto al difundirse en los canales de la zeolita. La matriz, además, tiene la función de proteger la zeolita de algunos materiales contaminantes y también ofrece una resistencia al desgaste mecánico en el proceso de transporte fluidizado. Las partículas finales poseen un diámetro entre 40 y 100 μm . En la figura 3.3 se pueden ver cuatro micrografías de catalizadores de desintegración, Occelli (1994), donde (a) muestra un cristal octahedral de la zeolita Na-Y, (b) la morfología de uno de varios cristales de la zeolita ZSM-5, (c) una microesfera fresca y (d) una microesfera tratada con vapor de agua. Algunos criterios importantes para la selección de catalizadores están listados en la tabla 3.3

TABLA 3.3 CRITERIOS PARA LA SELECCIÓN DE CATALIZADORES PARA FCC [Ferrauto (1997)]

CRITERIO	INTERVALO DE VALORES	VALORES PREFERIDOS
Propiedades físicas y fisicoquímicas		
Resistencia al desgaste mecánico	No disponible	No disponible
Estabilidad térmica e hidrotérmica	No disponible	No disponible
Distribución de tamaño de poro (nm)	5-20	6-10
Distribución de tamaño de partícula (μm)	10-150	50-100
Área superficial (m^2/g)	100-600	100-400
Densidad de masa (g/cm^3)	0.3-0.9	0.3-0.5
Volumen de poro (cm^3/g)	0.1-0.9	0.3-0.5
Propiedades catalíticas		
Actividad (Conversión %volumen)	68-80	73-80
Selectividad para la fracción C5-C10 (%vol)	58-69	60-65
Producción de coque (%peso)	2-5	2-3
Producción de gas (%volumen)	10-30	10-12
Número de investigación de octano (RON)	85-95	90-93



Un catalizador típico esta formado de microsferas que tienen diámetros de 40-110 μm , un volumen de poro del 50% y una densidad de partículas de 1.4 g/cm³. Los catalizadores consisten de tres fases:

- (1) 20% de zeolita USY que posee una composición de $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4.8\text{SiO}_2$, con un área superficial de 600 m²/g y un diámetro de abertura de poro de 0.75 nm,
- (2) 77% de matriz de aluminosilicato amorfo con un área superficial de 40-350 m²/g y un diámetro promedio de poro 6-12 nm, y
- (3) 3% de aditivos que incluyen ZSM-5, Pt, Sb, CeO_2 -MgO.

Los criterios de selección para los catalizadores de desintegración pueden ser divididos en dos categorías:

- (1) Propiedades físicas y químicas importantes, y
- (2) Propiedades de selectividad – actividad.

Las propiedades físicas y químicas importantes incluyen a la resistencia al desgaste mecánico, estabilidad hidrotérmica, tamaño de distribución de volumen y tamaño de poro, área superficial y distribución de tamaño de partículas de catalizador. La estructura y acidez de las zeolitas también como la composición del catalizador en función de la matriz y los aditivos son importantes, a pesar de que no están listados en la tabla 3.3. La resistencia al desgaste mecánico es una propiedad clave debido a que

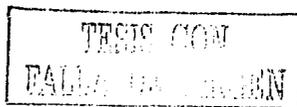
- (1) determina la rapidez de adición de catalizador nuevo y de este modo afecta económicamente al proceso, y
- (2) influye en el tamaño de distribución de partícula y por consiguiente en la fluidez del catalizador.

El desgaste mecánico depende, sobretodo, del tipo de matriz y del contenido de zeolita, es cierto que el desgaste se incrementa con el contenido de zeolita, así que generalmente se limita a un 35% (Scherzer, 1990), aunque los catalizadores preparados por cristalización in situ de zeolitas en matrices de aluminosilicatos tienen una buena resistencia mecánica y permiten ser agregados hasta en un 70% (Brown, 1985). La resistencia al desgaste también está asociado a otras propiedades, por ejemplo, aumenta al incrementar la densidad de masa y disminuye con el incremento del volumen de poro. Los catalizadores comerciales comúnmente tienen tamaño de poro en el intervalo de 8-10 nm con alguna macroporosidad adicional para facilitar el acceso difusional de los reactivos hacia el interior de la partícula de catalizador y el volumen de poro está entre 0.3-0.5 cm³/g. Las áreas superficiales de las zeolitas corresponden a 600-800 m²/g, sin embargo, el área superficial de la matriz de aluminosilicatos puede variar de 100 m²/g para una arcilla no activa, hasta 300-400 m²/g para aluminosilicatos sintéticos activos.

Los aditivos para la desintegración catalítica se agregan en cantidades no mayores al 5% de sólidos, pero tienen un efecto significativo en el mejoramiento y distribución de productos. Generalmente, se utilizan cuatro tipos de aditivos como son:

- (1) Elevadores del número de octano, tales como la zeolita ZSM-5 o similares,
- (2) Pasivadores de metales,
- (3) Agentes reductores de SO_x, y
- (4) Catalizadores para la oxidación de CO.

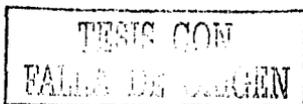
La adición de la zeolita ZSM-5 en pequeñas cantidades (1-3%) permite separar una partícula o incorporarla con la matriz, incrementando el número de octano, mientras que la producción de gasolina líquida disminuye. Aproximadamente cada unidad que se incrementa en el número de octano refleja una disminución del 2% en la producción de



gasolina. Las pérdidas de gasolina es debido a la desintegración de las moléculas pequeñas de cadena lineal y alcanos ramificados. De acuerdo a Stokes (1988) el 40% de las refinerías inspeccionadas en Estados Unidos en 1988 registro alimentaciones de residuos pesados que contenían metales a sus plantas FCC, para este caso, se deben ajustar a concentraciones de metales de Ni y V en 10 y 25 ppm, respectivamente. El Ni incrementa la formación de gases y la selectividad hacia coque, mientras que el V destruye los sitios activos de las zeolitas. Estos efectos indeseables por parte del Ni pueden ser eliminados al adicionar un pasivador como compuestos de antimonio o bismuto en la alimentación de vapor para reaccionar selectivamente con el Ni para formar aleaciones de Ni-Sb inactivas catalíticamente, o bien especies Ni-Bi. Estos compuestos son comúnmente adicionados como soluciones organometálicas al proceso de producción de vapor [Krishna (1991)]. El V es pasivado al reaccionar con materiales que lo capturan como el ortosilicato de magnesio, el cual es adicionado como partículas sólidas o en solución para producir un compuesto lábil y comprimido de $MgO-V_2O_5-SiO_2$.

El incremento en las restricciones para las emisiones, combinado con la alimentación de fracciones pesadas del petróleo crudo con altas concentraciones de azufre ha requerido del control de la generación de los compuestos de SOx de parte del proceso FCC, una medida altamente efectiva ha sido la adición de en el catalizador de un aditivo que captura al SO3 formado durante la regeneración del catalizador en un exceso de aire, el cual subsecuentemente es reducido en el reactor de desintegración, liberándose el azufre como H_2S , el cual se captura posteriormente en la unidad de agotamiento. Se ha encontrado que los componentes $Ce_2O_3/MgO-MgAl_2O_4$ en 25/500 ppm son efectivos en la captura del SO3 durante la regeneración del catalizador para formar $Ce_2(SO_4)_3$ y $MgSO_4$ en el regenerador y liberándose el azufre como H_2S en el reactor (Scherzer, 1990). En algunos casos también se adicionan pequeñas cantidades de Pt/Al_2O_3 (comúnmente en 300-800 ppm de Pt en Al_2O_3) e el catalizador para FCC para incrementar la conversión del exceso de CO a CO_2 producido durante la regeneración del catalizador, adicionalmente el Pt cataliza la conversión de SO_2 hacia SO_3 el cual es capturado por el Ce_2O_3/MgO , como se mencionó anteriormente.

Las propiedades catalíticas de un catalizador incluyen a la actividad, la selectividad hacia gasolina, la producción de gas y coque, y el número de investigación de octano (RON). Un catalizador óptimo debería maximizar la conversión de gasóleo, la producción de gasolina con un alto RON, con un mínimo de producción de gas y coque. Desafortunadamente, las relaciones entre la producción y rendimiento de productos muestra otra cosa, de la figura 3.4 se puede ver que la conversión para gasolina y aceite ciclico ligero crece, la producción alcanza un máximo y posteriormente disminuye, mientras que para el aceite ciclico pesado disminuye y la producción de gas y coque crece extremadamente; así que hay una conversión óptima entre 70-75%, la cual depende sobretodo de la mezcla alimentada., también como ya se mencionó anteriormente, hay una relación inversa para la producción de gasolina y el RON que dependen de la cantidad de ZSM-5 adicionada. En la figura 3.5 se pueden ver cambios significativos en la producción de productos con el incremento en la cantidad de zeolita Y en el catalizador, esto es, se incrementa la producción de gasolina de 47% a 63% en volumen y el aceite ciclico ligero se incrementa hasta alcanzar un máximo de 13%, mientras que el RON disminuye de 92 a 85 al incrementar de un 2 al 11% en el contenido de tierras raras y la zeolita Y en el catalizador; al mismo tiempo se puede notar que la producción de H_2 , gases ligeros y coque cae considerablemente, lo cual es bueno, a excepción en la disminución del RON.



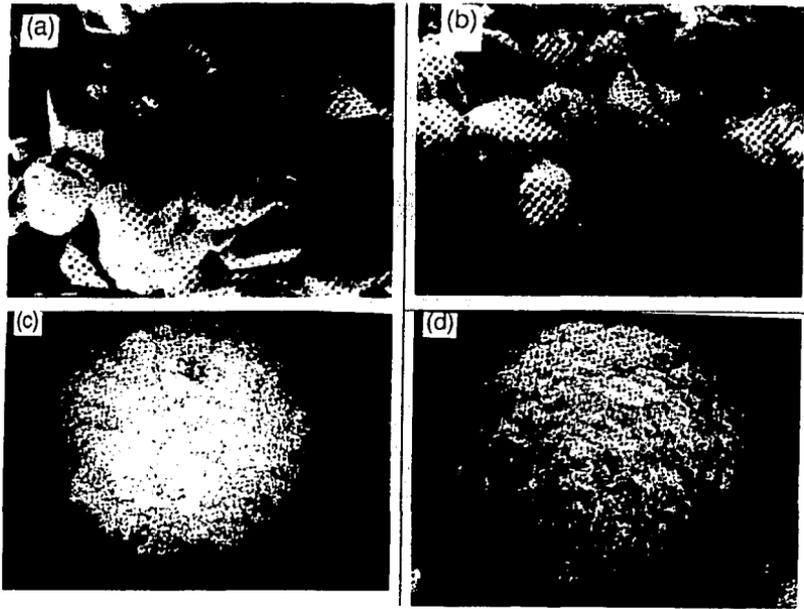


Figura 3.3

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 4 MODELO REACTOR - REGENERADOR

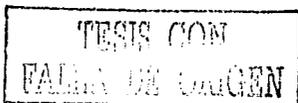
4.1 Introducción

La desintegración catalítica comercial opera entre 900-1100 °F (disminuyendo de arriba hacia abajo debido a que la reacción es endotérmica), con una presión entre 30-45 Psi y una relación en peso de catalizador a gasóleo entre 4.5-6 y con tiempos de contacto de 2-6 segundos. La variable más importante que afecta la rapidez de conversión y la distribución de productos es la temperatura. La temperatura se incrementa desde 900 hasta 1150 °F dando como resultado un incremento en la conversión pero disminuyendo la producción de gasolina debido a la desintegración secundaria de otros productos, se incrementa también el contenido de alquenos e independientemente del incremento del octanaje, se genera más coque, el cual tiene que ser removido del catalizador en equilibrio durante la regeneración. Un incremento en la relación de catalizador a gasóleo alimentado permitirá incrementar la conversión, por todo esto, es esencial y claro que se deben elegir las condiciones de operación del proceso en forma apropiada.

A pesar de que el tiempo de contacto en la sección de desintegración es de unos cuantos segundos, el catalizador de desintegración es altamente desactivado por el coque en un nivel de 0.8-1%, el catalizador es dirigido a un regenerador, donde el coque es quemado hasta niveles del 0.1% a una temperatura aproximada de 1200-1400°F y una presión de 45 Psi, posterior a la regeneración, el catalizador es devuelto en forma neumática a la sección de desintegración catalítica.

En la figura 4.1 se muestra un esquema típico del proceso de desintegración catalítica (FCC), la alimentación y el catalizador son precalentados alrededor de 1150°F, posteriormente el catalizador es adicionado a la alimentación vaporizada. Las dos partes principales mostradas en la figura corresponden al reactor de desintegración y el regenerador de catalizador.

Reactor de desintegración (Riser). Esencialmente, todas las reacciones de desintegración térmica se llevan a cabo en un reactor tubular en posición vertical que descarga en un recipiente de gran diámetro, el diámetro se incrementa para mantener la velocidad constante debido ya que crece el volumen de los gases en la desintegración. Ya en el recipiente se forman dos fases, una de baja densidad que contiene el catalizador y las fracciones de hidrocarburos más pesados y otra, una fase diluida con los gases ligeros y los polvos finos generados por el desgaste mecánico (atrición) del catalizador. El tiempo de residencia total en el reactor es de alrededor de 5 segundos, los productos en fase vapor son removidos del domo del reactor (las partículas sólidas se separan por medio de ciclones) a una temperatura de 950°F y son posteriormente separados por destilación. Comúnmente, alrededor del 50% de los productos están en el intervalo de la gasolina, el 13% es aceite ciclico ligero (componentes con puntos de ebullición entre 390-640°F) y un 17% de gases secos, H₂ e isómeros ente C1-C4. El remanente de aceite ciclico pesado (componentes con puntos de ebullición entre 640-800°F) y el aceite decantado (alrededor del 15%) con un punto de ebullición superior a 800°F son, generalmente, recirculados con gasóleo sin reaccionar a la alimentación. El proceso alcanza conversiones de alrededor del 73-80% por lo cual se obtienen desintegraciones secundarias y gases de bajo peso



MODELO REACTOR -REGENERADOR

molecular y coque. Una rapidez de circulación de catalizador típica es de una tonelada de catalizador por cada barril de alimentación total (Gary & Handwerk -1975-)

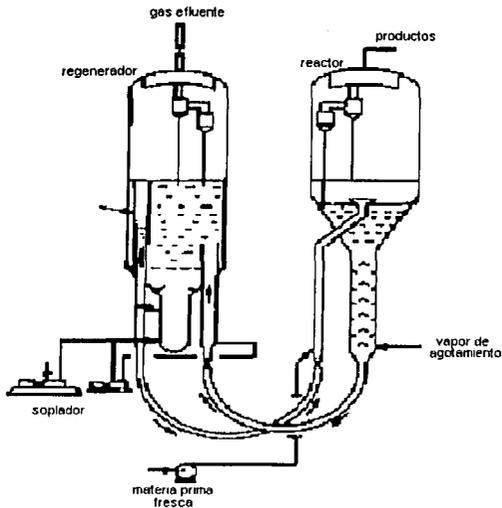


Figura 4.1

4.2 Modelos

4.2.1 El modelo para el reactor

El reactor es modelado como un reactor de flujo pistón (Plug Flow Reactor) el cual utiliza el modelo cinético de diez especies de Gross (1976). Para el planteamiento del modelo se establecieron las suposiciones siguientes:

1. Se tiene régimen permanente
2. No hay deslizamiento de los fluidos en la pared del reactor
3. Se tiene una operación adiabática
4. No hay resistencia a la difusión de las especies en cualquiera de las dos fases presentes
5. Se tiene la misma temperatura en las dos fases en cualquier punto en un corte transversal a lo largo de la dirección axial

6. Las capacidades caloríficas isobáricas y densidades son constantes

Balances de masa para las especies

i. Coque (Carbón formado y depositado en la superficie del catalizador)

$$\frac{dC}{dh} = r_r A z k_{cc0} e^{-E_{cc}/RT} \left(\frac{\psi}{100} \right)^{1/h} b C^{1-1/h} \quad (1)$$

con la condición de frontera a la entrada del reactor dada por la concentración de coque en el catalizador regenerado

$$h=0 \quad C = \alpha C_{rgc}$$

ii. Consideradas en el gasóleo

$$\frac{dy_i}{dh} = r_r A \phi \rho_c \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon(1+k_h y_{Rh})} \sum_{i=1}^9 a_{ik} y_k K_{k0} e^{-E_k/RT} \quad (2)$$

con la condición de frontera a la entrada del reactor dada por la composición de las especies presentes en el gasoleo, es decir,

k = 1 (Ph), 2 (Nh), 3 (Rh), 4 (Ah), 5 (Pl), 6 (Ni), 7 (Ri), 8 (Al), 9 (G)

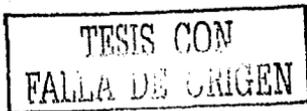
$$h=0 \quad y_i = y_{i0}$$

La expresión de decaimiento del catalizador debido al coque depositado en su superficie esta dado por Jacob(1976)

$$\phi = C^{1-1/h} \quad (3)$$

$$\psi = 0.631 y_{Ph0} + 0.297 y_{Nh0} + 0.773 y_{Ah0} + 2.225 y_{Rh0} + 0.631 y_{Pl0} + 0.11 y_{Ni0} + 1.475 y_{Al0} + 0.0727 y_{Ri0} \quad (4)$$

La función de tendencia de formación de coque por parte de la alimentación esta dada por Jacob (1976)



Las características del lecho son

$$\varepsilon = \frac{F_{if} \rho_v}{F_{if} \rho_v + F_{rgc} \rho_c} \quad (5) \quad u = \frac{F_{if}}{A_r \varepsilon \rho_v} \quad (6) \quad u = \frac{F_{rgc}}{A_r (1-\varepsilon) \rho_c} \quad \tau_r = \frac{H_r}{u} \quad (7)$$

La conversión en el reactor es

$$\eta = 1 - \sum_{i=1}^n y_i \quad (8)$$

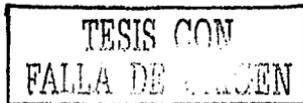
Balance de energía

$$\frac{dT}{dh} = - \frac{F_{if}}{F_{rgc} C p_c + F_{if} C p_h} \sum_{i=1}^n \frac{dy_i}{dh} \Delta H r_i \quad (9)$$

debido a que la temperatura a la entrada del reactor depende del calor que contiene el catalizador regenerado, la condición de frontera está en función de ella

$$h = 0 \quad T = \frac{F_{rgc} C p_c T_{rgn} + F_{if} C p_h T_{feed} - \Delta \Delta H_{exp} F_{if}}{F_{rgc} C p_c + F_{if} C p_h}$$

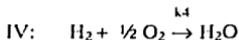
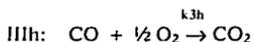
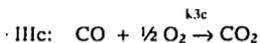
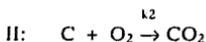
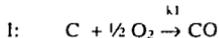
El esquema cinético utilizado para el reactor es el de diez especies descrito en el capítulo 2, dado por Jacob, Gross & Weekman (1976)



4.2.2 El modelo del regenerador de catalizador de desintegración de gasóleo

Para el desarrollo del modelo del regenerador de catalizador [Krishna (1985)], se han considerado los postulados siguientes

1. Se tienen dos fases, una densa (para las partículas de catalizador) y una diluida (para el gas)
2. Ambas fases se representan con un modelo de reactor de mezcla completa (CSTR)
3. La presión es constante
4. Se toman en cuenta las reacciones siguientes para una combustión parcial



5. La combustión de hidrógeno es completa e instantánea, descrita por la reacción IV, también se supone una fracción constante para el hidrógeno en el coque.
6. La combustión del coque, reacciones I y II, son proporcionales a la concentración de coque proveniente del regenerador y a la presión parcial de O_2
7. La combustión del CO, dada por las reacciones IIIc y IIIh, son proporcionales a las presiones parciales de O_2 y CO, las cuales se llevan a cabo en forma paralela

Las expresiones de rapidez de reacción para el esquema mencionado son

$$r_1 = (1 - \varepsilon) \rho_c k_1 \frac{C_{reg}}{MW_c} P_{O_2} \quad (10)$$

$$r = (1 - \varepsilon) \rho_c k_2 \frac{C_{reg}}{MW_c} P_{O_2} \quad (11)$$

$$r_3 = k_3 P_{O_2} P_{CO} \quad (12)$$

$$k_3 = x_{H_2} (1 - \varepsilon) \rho_c k_{3c} + \varepsilon k_{3h} \quad (13)$$

donde x_{pi} es una rapidez de combustión relativa a la adición del promotor y todas las expresiones de rapidez están dadas en lbmol/(ft²s).

Para determinar los coeficientes cinéticos del esquema anterior, se parte de la relación inicial de CO/CO₂ en la superficie del catalizador, Weisz (1966):

$$\frac{CO}{CO_2} \Big|_{superficie} = \frac{k_1}{k_2} = \beta_c = \beta_{c0} e^{E_p/RT} \quad (14) \quad (15)$$

$$k_c = k_1 + k_2 \quad (16) \quad k_1 = \frac{\beta_c k_c}{\beta_c + 1} \quad (17) \quad k_2 = \frac{k_c}{\beta_c + 1} \quad (18)$$

y al definir el coeficiente cinético de combustión global como k_c se tiene

Las ecuaciones de balance para las especies en la fase gas son:

$$f_{O_2} = f_{O_2ent} - V \left[(1-\varepsilon) \rho_c \left(\frac{1}{2} k_1 + k_2 \right) \frac{C_{rgc}}{MW_c} \frac{f_{O_2}}{f_{tot}} P_{rgn} + \frac{1}{2} k_3 \frac{f_{O_2}}{f_{tot}} \frac{f_{CO}}{f_{tot}} P_{rgn}^2 \right] \quad (19)$$

$$f_{CO} = f_{COent} - V \left[(1-\varepsilon) \rho_c k_1 \frac{C_{rgc}}{MW_c} \frac{f_{O_2}}{f_{tot}} P_{rgn} - k_3 \frac{f_{O_2}}{f_{tot}} \frac{f_{CO}}{f_{tot}} P_{rgn}^2 \right] \quad (20)$$

$$f_{O_2} = f_{O_2ent} - V \left[(1-\varepsilon) \rho_c k_2 \frac{C_{rgc}}{MW_c} \frac{f_{O_2}}{f_{tot}} P_{rgn} + k_3 \frac{f_{O_2}}{f_{tot}} \frac{f_{CO}}{f_{tot}} P_{rgn}^2 \right] \quad (21)$$

Y los flujos de las especies están dados en lbmol/s y f_{tot} es la suma de los flujos de todas las especies.

El balance de masa para el carbón:

$$[(F_{sc} C_{sc} - F_{rgc} C_{rgc})(1 - C_{II}) - (f_{CO} + f_{CO_2}) MW_C] = 0 \quad (28)$$

El balance global para el regenerador

$$(F_{ent} C_{rgc})_{ent} - (F_{ent} C_{rgc})_{sal} + (f_{CO} + f_{CO_2})_{ent} MW_C - (f_{CO} + f_{CO_2})_{sal} MW_C = 0 \quad (29)$$

Para la fase diluida

$$f_{N_2} = f_{N_{2ent}} \quad (21)$$

$$f_{H_2O} = f_{H_2Oent} \quad (22)$$

donde

$$f_{O_{2ent}} = 0.21 F_{aire} - \frac{1}{2} f_{H_2O} \quad (23)$$

$$f_{COent} = 0 \quad (24)$$

$$f_{CO_{2ent}} = 0 \quad (25)$$

$$f_{N_{2ent}} = 0.79 F_{aire} \quad (26)$$

$$f_{H_2Oent} = \frac{1}{2} F_{cat} (C_{sc} C_{sc}) C_{II} \frac{1}{MW_C} \quad (27)$$

Balance de energía

- Global para el regenerador

$$Q_C + Q_{II} + Q_{aire} + Q_{sc} - Q_{rgc} + Q_{sg} + Q_{pared} = 0 \quad (30)$$

- Para la fase diluida

$$Q_{cat,ent} - Q_{cat,sal} + Q_{gas,ent} - Q_{gas,sal} + Q_{C,CSTR} = 0 \quad (31)$$

Donde

$$Q_{aire} = F_{aire} \int_{T_{ref}}^{T_{aire}} (0.79 C_{p_{N_2}} + 0.21 C_{p_{O_2}}) dT \quad (32)$$

$$Q_{sg} = \sum_{i=1}^5 f_i \int_{T_{ref}}^{T_{sg}} C_{p_i} dT \quad (33)$$

$$Q_{sc} = F_{sc} \int_{T_{ref}}^{T_{sc}} C_{p_c} dT \quad (34)$$

$$Q_{rgc} = F_{rgc} \int_{T_{ref}}^{T_{rgn}} C_{p_c} dT \quad (35)$$

$$Q_c + Q_{II} = 0.21 F_{aire} \int_{T_{rgn}}^{T_{ref}} C_{p_{O_2}} dT + F_{cat} (C_{sc} - C_{rgc}) C_{p_{coque}} (T_{ref} - T_{rgn}) +$$

$$f_{H_2O} \Delta H_{f_{H_2O}} + f_{CO} \Delta H_{f_{CO}} + f_{CC_2} \Delta H_{f_{CO_2}} + f_{H_2O} \int_{T_{ref}}^{T_{rgn}} C_{p_{H_2O}} dT +$$

$$f_{O_2} \int_{T_{ref}}^{T_{rgn}} C_{p_{O_2}} dT + f_{CO} \int_{T_{ref}}^{T_{rgn}} C_{p_{CO}} dT + f_{CO_2} \int_{T_{ref}}^{T_{rgn}} C_{p_{CO_2}} dT \quad (36)$$

Las pérdidas de calor hacia los alrededores se consideró como el calor que se transfiere por la pared hacia la atmósfera dado por

$$Q_w = Q_p \quad (37)$$

Donde

$$Q_w = A_w \left(\frac{1}{h_i} + \frac{d_w}{2k_w} \right)^{-1} (T_{rgn} - T_w) \quad (38)$$

$$Q_p = A_w \left(\frac{1}{h_o} + \frac{d_w}{2k_w} \right)^{-1} (T_w - T_{aim}) \quad (39)$$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

MODELO REACTOR -REGENERADOR

Las características del lecho se calculan refiriéndose flujo molar del aire en el regenerador, para la densidad molar (lbmol/ft^3), se ha considerado un comportamiento de gas ideal debido a la baja presión de operación del sistema, por lo que

$$\rho_s = \frac{P_{rgn}}{RT_{rgn}} \quad (40)$$

La velocidad lineal superficial (ft/s)

$$u = \frac{F_{airc}}{\rho_g A_{rgn}} \quad (41)$$

La fracción vacía en la fase densa [King (1989)]

$$\varepsilon = \frac{0.305u + 1}{0.305u + 2} \quad (41)$$

La densidad del catalizador en la fase densa (lb/ft^3)

$$Q_{den} = Q_c(1 - \varepsilon_{den}) \quad (42)$$

La densidad del catalizador en la fase diluida (lb/ft^3) [McFarlane (1993)]

$$Q_{den} = \text{MAX}[0, 0.582u - 0.878] \quad (43)$$

La fracción de vacío en la fase diluida

$$\varepsilon_{dil} = \frac{\rho_{dil}}{\rho_c} \quad (44)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La altura del lecho denso (ft)

$$z_{bed} = \text{MIN} \left\{ z_{ciclón}, \frac{W_{rgn} - \rho_{dil} A_{rgn} Z_{ciclón}}{A_{rgn} (\rho_{den} - \rho_{dil})} \right\} \quad (45)$$

El flujo de catalizador alimentado (lb/s)

$$F_{ent} = Q_{dil} A_{rgn} u \quad (46)$$

4.3 Algoritmo de solución

En la figura 4.2 se muestra el esquema de simulación para sistema reactor regenerador representado por la figura 4.1, el algoritmo aplicado es el siguiente

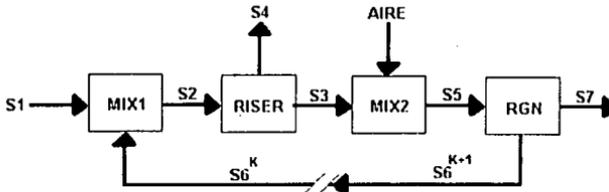


Figura 4.2

1. Se seleccionó la corriente $S6^K$ como la corriente de corte [Westerberg (1979)] para el método de sustitución sucesiva, para la cuál se propusieron un conjunto de valores asociados a la composición, temperatura y presión
2. Se resolvió el módulo MIX1 que representa un mezclador para las corrientes S1 (alimentación de gasóleo al proceso global) y la recirculación (corriente de corte) $S6^K$ para generar la corriente de producto S2, por medio de la solución de las ecuaciones

$$S1i + S6i = S2i$$

$$Hs1 S1 + Hs6 S6 = Hs2 S2$$

MODELO REACTOR -REGENERADOR

Donde S_{ji} es el flujo molar del componente i en la corriente j
 H_{sj} es la entalpia molar específica para la corriente j
 S_j es el flujo molar total de la corriente j

3. Al aplicar el método de Runge Kutta para el conjunto de ecuaciones 4.1 a 4.17 y 4.18 con sus condiciones de frontera, representadas en la forma compacta siguiente

$$\frac{dy}{dh} = r$$

$$r = [K]y$$

$$\frac{dT}{dh} = \frac{dy^T \Delta H}{dh}$$

$$h = 0, \quad y = y_0, \quad T = T(\text{Trgn})$$

y considerando que para eliminar la rigidez del conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias se propuso un cambio de variable para la temperatura con la forma adimensional dada por

$$\theta = (T_m - T) / (T_m - T_{\text{feed}})$$

se obtuvieron la composición, temperatura y presión para las corrientes S3 y S4 (corriente de productos del reactor) para el modulo Riser

4. A partir del flujo de alimentación de aire y la corriente S3 se resuelve el módulo de MIX2 que representa un mezclador de tipo adiabático, por medio de la solución de las ecuaciones

$$S3i + S_{\text{aire}i} = S5i$$

$$H_{s1} S1 + H_{\text{aire}} S_{\text{aire}} = H_{s5} S5$$

para producir la corriente S5, que será la alimentación al regenerador de catalizador

5. Para resolver el módulo RGN, correspondiente al regenerador de catalizador, descrito por las ecuaciones algebraicas 4.19 a 4.56 se aplicó el método de Newton con la forma general

$$[J] \Delta X^k = -E^k \quad \text{para} \quad X^{k+1} = X^k + \Delta X^k$$

donde $[J]$ es la matriz de derivadas parciales del conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales

ΔX^k es el vector solución de la aproximación lineal del sistema de ecuaciones algebraicas no lineales

X^k es el vector de variables del modelo del regenerador para el punto k del proceso iterativo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MODELO REACTOR-REGENERADOR

Δ^{k+1} es el vector de variables del modelo del regenerador para el punto k+1 del proceso iterativo

E^k es el vector de funciones del sistema de ecuaciones algebraicas no lineales del modelo del regenerador evaluadas en el punto Δ^k

Lo cual genera las corrientes de producto S_7 y S_6^{k+1}

6. Como criterio de convergencia para la corriente de corte, se busca que la norma del cociente entre la diferencia de los valores de la corriente S_6^{k+1} con S_6^k y S_6^{k+1} satisfaga una tolerancia $1 \cdot 10^{-4}$ que en forma compacta se escribe como

$$\| (S_6^{k+1} - S_6^k) / S_6^{k+1} \| \leq 10^{-4}$$

El conjunto de valores utilizados para el modelo de simulación son los siguientes (Froment (1990), Arbel(1995)& Krishna(1985))

$\Lambda = 1$	$E_{k,3H} = 127168 \text{ BTU/lbmol R}$	$P_{rgn} = 29.6 \text{ psi}$
$A_{rgn} = 590 \text{ ft}^2$	$F_{fr} = 131 \text{ lb/s}$	$T_{aire} = 300^\circ\text{F}$
$A_{ris} = 6.4 \text{ ft}^2$	$H_{ris} = 120 \text{ ft}$	$T_{atm} = 70^\circ\text{F}$
$\Lambda_w = 4300 \text{ ft}^2$	$\Delta H_{evp} = 150 \text{ BTU/lb}$	$T_{iced} = 670^\circ\text{F}$
$b = 1/3$	$\Delta H_{fco} = 47549 \text{ BTU/lb}$	$T_{ref} = 77^\circ\text{F}$
$CCR = 0 \%$ peso	$\Delta H_{fco2} = 169294 \text{ BTU/lb}$	$U_{in} = 8.333 \cdot 10^{-3} \text{ BTU/(s ft}^2\text{°F)}$
$C_H = 0.075$	$\Delta H_{H2O} = 52018 \text{ BTU/lb}$	$U_{out} = 2.778 \cdot 10^{-3} \text{ BTU/(s ft}^2\text{°F)}$
$C_{p_c} = 0.31 \text{ BTU/lb}^\circ\text{F}$	$k = 0.08$	$W_{rgn} = 274000 \text{ lb}$
$C_{p_H} = 0.82 \text{ BTU/lb}^\circ\text{F}$	$k_{3c0} = 0.54 \text{ lbmol CO/lb cat s psi}^2$	$z = 1$
$C_{p_r} = 0.81 \text{ BTU/lb}^\circ\text{F}$	$k_{3H0} = 1.465 \cdot 10^{11} \text{ lbmol CO/(ft}^3 \text{ s psi}^2)$	$z_{cyc} = 49 \text{ ft}$
$C_{p_w} = 0.31 \text{ BTU/lb}^\circ\text{F}$	$k_{c0} = 7.275 \cdot 10^6 \text{ 1/(psi s)}$	$\alpha = 1$
$d_w = 0.3333 \text{ ft}$	$k_{cc0} = 0.64176$	$\beta = 1$
$E_{\beta} = 24305 \text{ BTU/lbmol R}$	$k_h = 12.8$	$\beta_{c0} = 2512$
$E_c = 67558 \text{ BTU/lbmol R}$	$k_w = 2.194 \cdot 10^{-4} \text{ BTU/(s ft}^\circ\text{F)}$	$Q_c = 68 \text{ lb/ft}^3$
$E_{cc} = 1987 \text{ BTU/lbmol R}$	$MW_C = 12 \text{ lb/lbmol}$	$Q_v = 0.57 \text{ lb/ft}^3$
$E_{k,3c} = 49675 \text{ BTU/lbmol R}$	$MW_H = 2 \text{ lb/lbmol}$	$Q_w = 65 \text{ lb/ft}^3$

CAPITULO 5 RESULTADOS

5.1 Perfiles de composición para el reactor

La solución del modelo diferencial del reactor de desintegración catalítica descrito por las ecuaciones en la sección 4.2 se muestra a continuación en una forma gráfica, de la figura 5.1 a la 5.4 se pueden ver las fracciones de los componentes pesados parafínicos, aromáticos, nafténicos y sustituyentes aromáticos, respectivamente; este conjunto, llamado HFO (Heavy Fuel Oil) se encuentra resumido en la figura 5.5, con la diferencia que ésta última tiene en la abscisa la distancia dimensional y en las anteriores es adimensional, referida a la longitud del reactor. Debe hacerse notar que son más reactivos los compuestos aromáticos, ya que en un inicio tiene la mayor fracción y al final presenta la fracción más baja, le sigue un comportamiento semejante el conjunto de compuestos nafténicos y en el caso de los aromáticos con anillos sustituyentes son prácticamente constantes a lo largo del proceso de reacción.

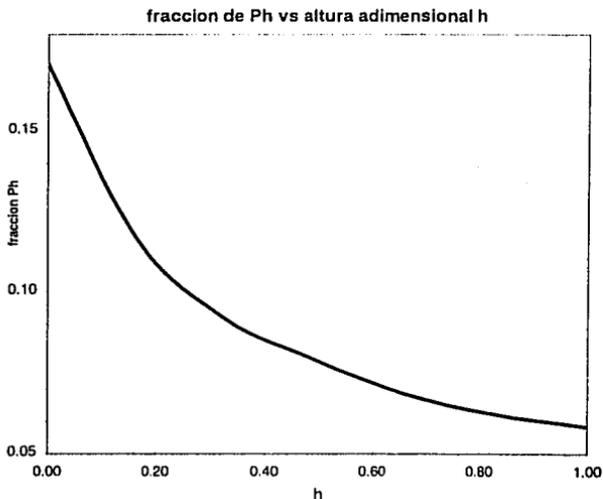
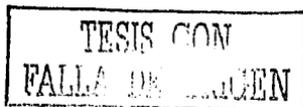


Figura 5.1



fraccion de Ah vs altura adimensional h

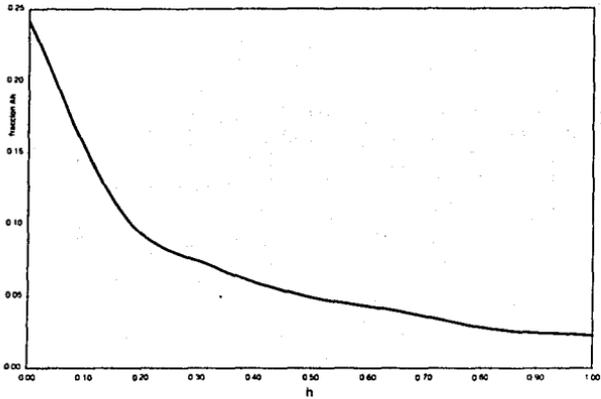


Figura 5.2

fraccion de Nh vs altura adimensional h

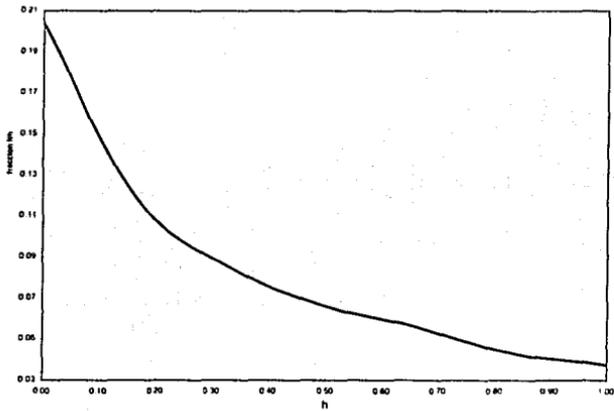
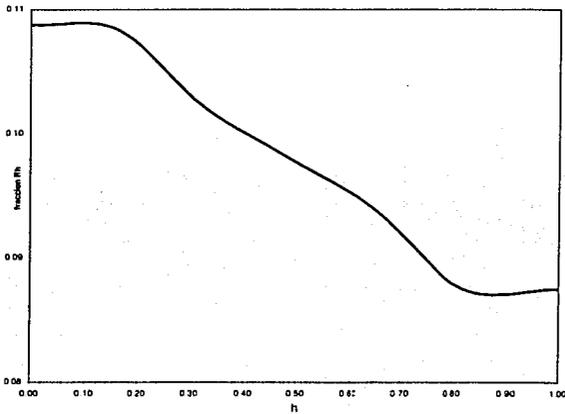


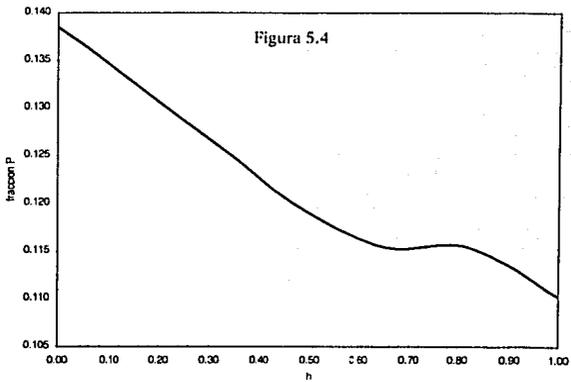
Figura 5.3

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

conversion de Rh vs altura adimensional h

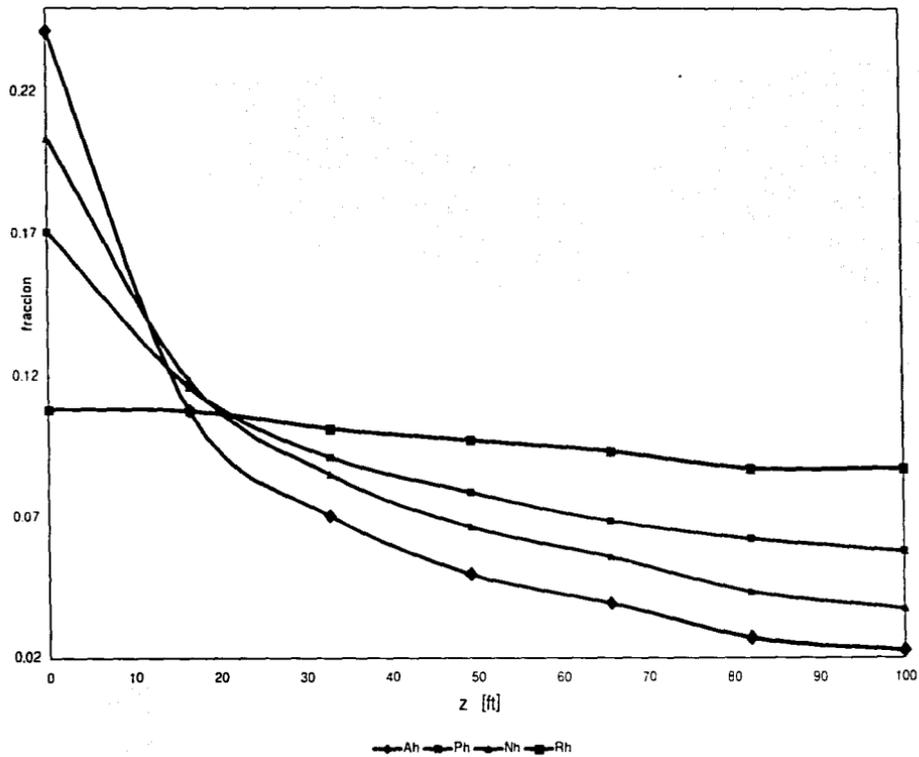


fraccion de PI vs altura adimensional h



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

fraccion HFO vs altura dimensional



TESIS COM
FALLA DE CUBIEN

45

Figura 5.5

FALTA
PAGINA

46

En las figuras 5.6 a 5.9 se muestra el resultado de la variación de las fracciones de los compuestos ligeros parafínicos, aromáticos nafténicos y aromáticos con sustituyentes, respectivamente; al conjunto de estos componentes se les llama LFO (Light Fuel Oil) y está representado en la figura 5.10; se puede ver que hay un incremento suave de la fracción de los aromáticos debido a la desintegración de los aromáticos pesados, así que este es la fuente principal de la producción de coque indeseable, debido a que obstruye los sitios activos del catalizador. Los componentes parafínicos y nafténicos muestran una respuesta decreciente en su fracción a lo largo del reactor, lo cual es razonable ya que producen tanto gasolina como coque.

fraccion de AI vs altura adimensional

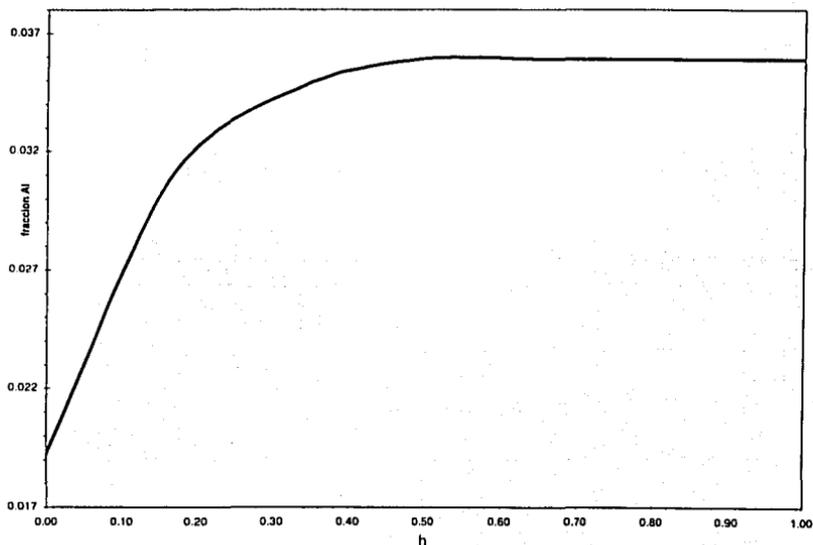


Figura 5.7

fraccion de NI vs altura adimensional h

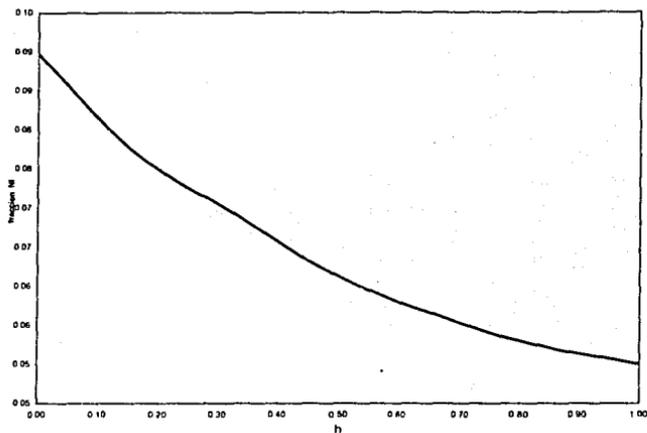


Figura 5.8

fraccion de RI vs altura adimensional h

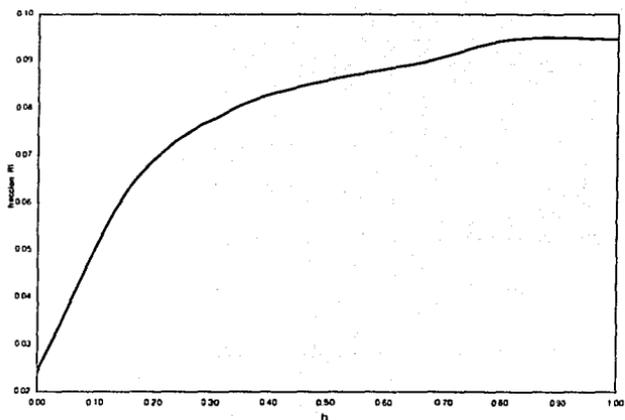


Figura 5.9

fraccion de LFO vs altura dimensional z

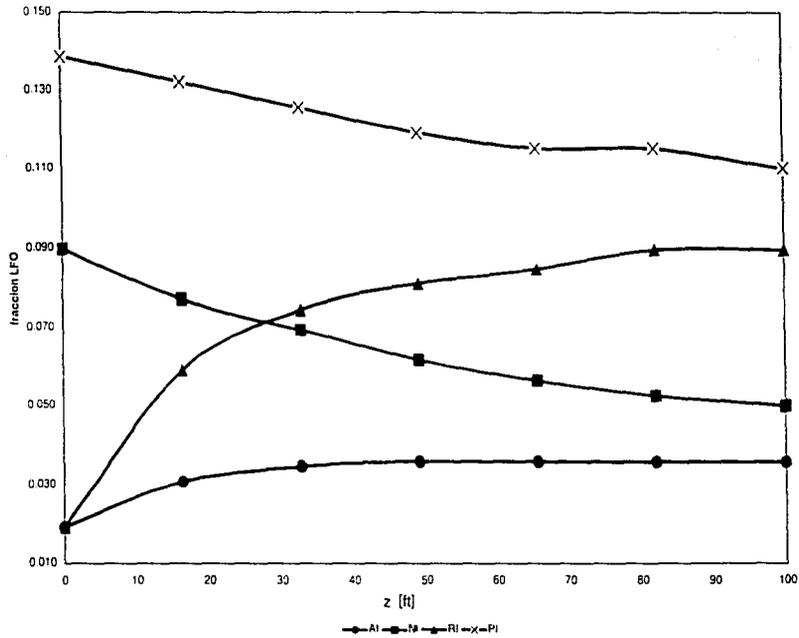


Figura 5.10

TESIS CON
 FALLA DE CUMPLIMIENTO

A continuación se muestran las gráficas de las fracciones de coque y gasolina a lo largo del reactor (Figuras 5.11 y 5.12, respectivamente). A pesar de ser muy pequeña la fracción de coque producido, la cual cambia de 0.0015 a 0.0026 a lo largo del reactor, llega a ser perjudicial para los sitios activos del catalizador, aquí se puede ver que el 63% del coque generado se da cuando se ha alcanzado el 40% de avance en el reactor.

fraccion de coque vs altura adimensional h

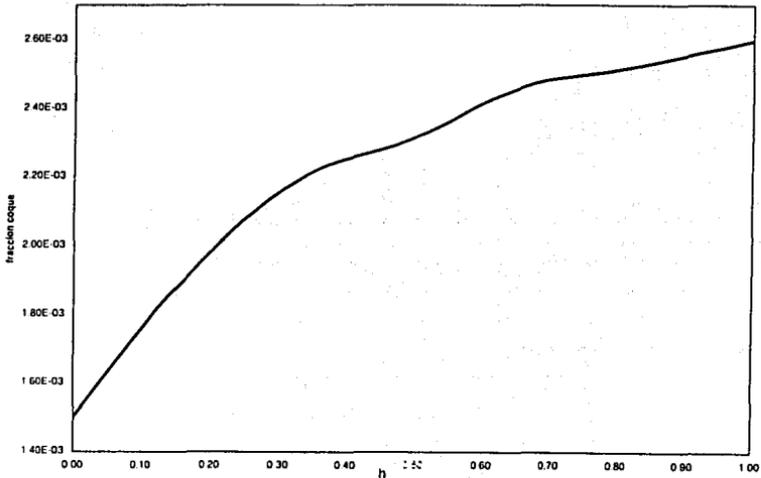


Figura 5.11

La fracción de gasolina a la salida del reactor es de 0.52, de la cual el 50% se obtiene tan solo en el 20% de avance en el reactor, el catalizador favorece la conversión hacia gasolina, pero como se vio en la figura anterior, se da una rápida generación del coque en esta zona debido a la alta reactividad de los compuestos nafténicos y aromáticos con grupos sustituyentes, ambos pesados.

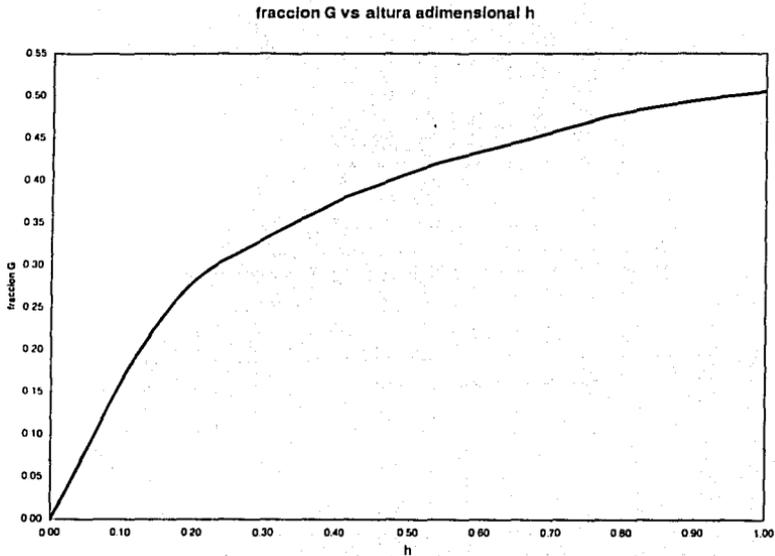


Figura 5.12

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la figura 5.13 se muestran las fracciones de los conjuntos de componentes pesados (HFO), ligeros (LFO) y de la gasolina, como ya se mencionó anteriormente, la fracción de los ligeros se mantiene aproximadamente constante, aun a pesar de que contribuyen a la producción de gasolina, debido a que estos se producen de la desintegración de los pesados.

Los pesados presentan a la salida del reactor una caída del 70% y los ligeros tan solo un 2% de incremento, ambos con respecto a su alimentación

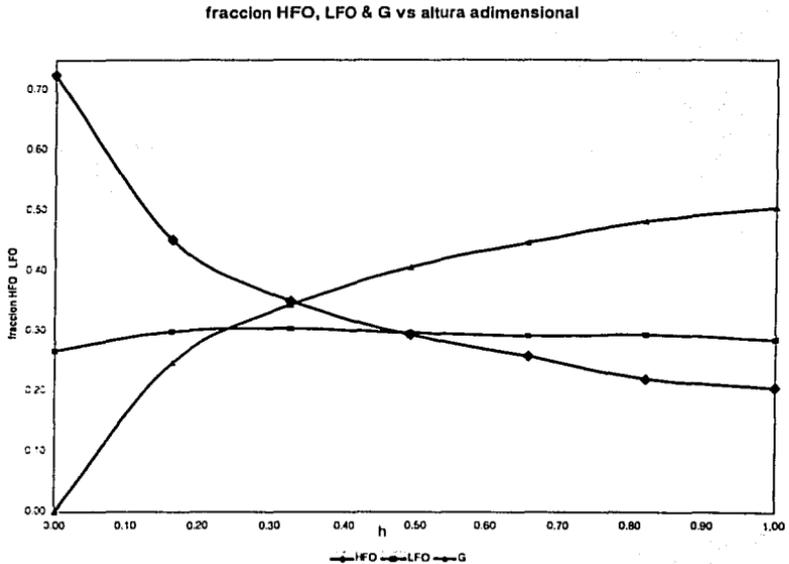


Figura 5.13

5.2 Perfil de temperatura para el reactor

En la figura 5.14 se muestra el perfil de temperaturas en la dirección axial del reactor, con una caída en la temperatura de 21°F entre la entrada y salida, ya que la reacción es endotérmica, cabe enfatizar que el 70% de la variación total de temperatura es de tan solo en el primer 20% de avance en el reactor, en la figuras 5.15 y 5.16 se resume la respuesta de las fracciones de HFO, LFO, gasolina y la temperatura, y la fracción de coque en el reactor. Se ve que los cambios más sustanciales se dan en el primer tercio del reactor, como ya se había mencionado anteriormente.

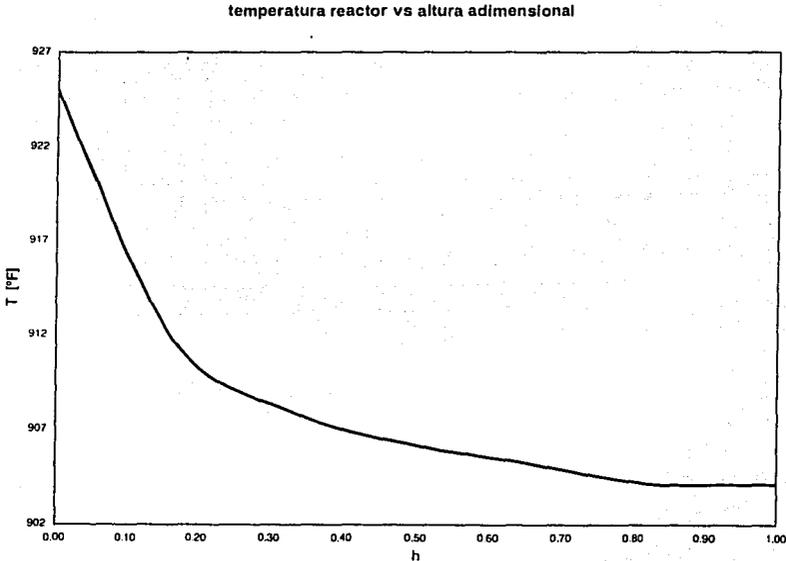


Figura 5.14

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

fraccion y temperatura vs altura admensional

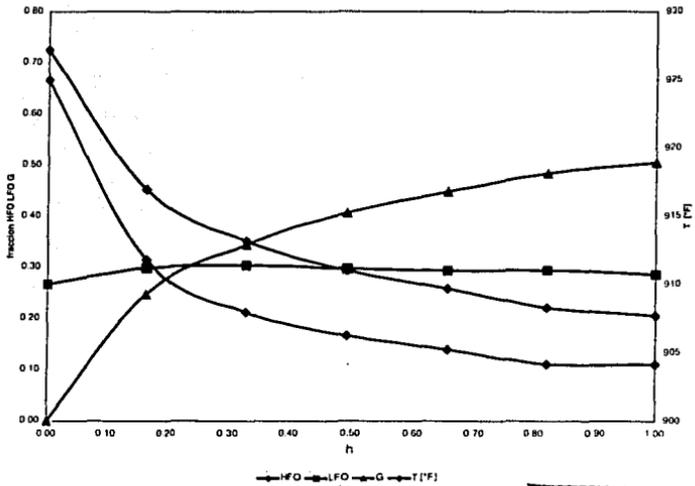
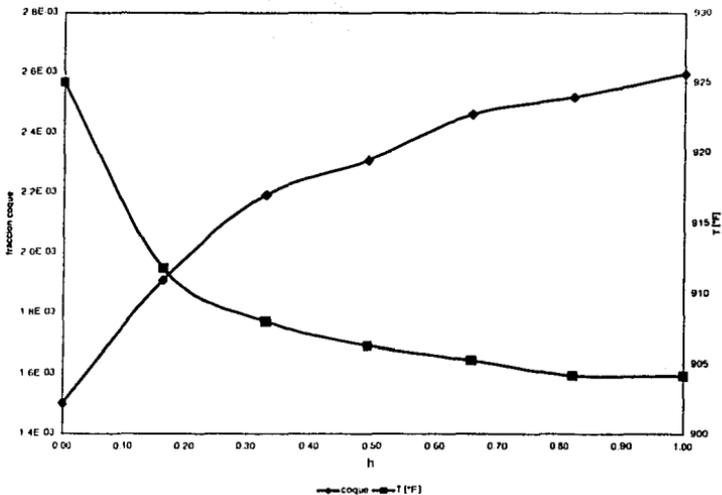


Figura 5.15

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

fraccion de coque y temperatura vs altura admensional h



Al igual que en los casos anteriores, también la fracción de vacío se ve fuertemente incrementada, con un 75% en su variación total durante el primer 20% de avance en el reactor, esto se muestra en la figura 5.17.

fraccion de vacío en el lecho vs altura adimensional

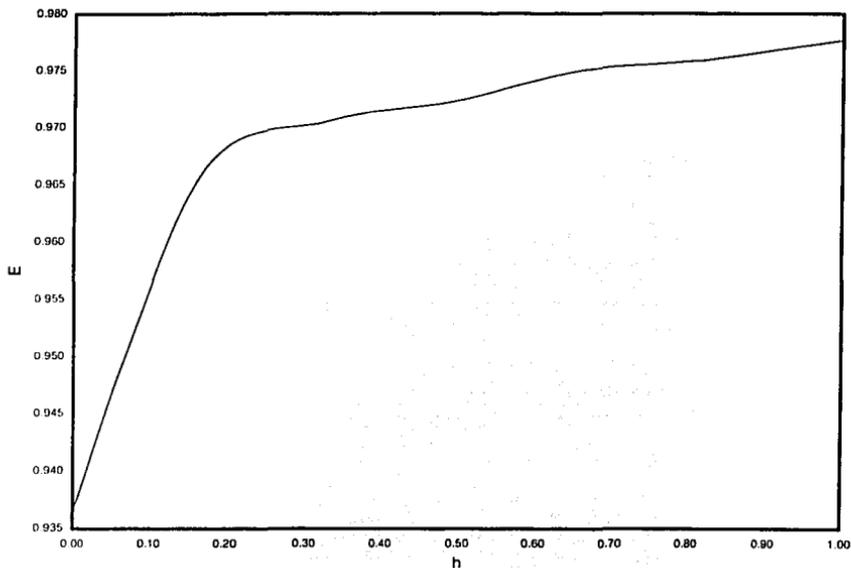


Figura 5.17

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Al comparar este conjunto de resultados con lo reportado por Gross(1981) se tiene que la respuesta cualitativa entre el rendimiento y la conversión son muy semejantes (figuras 18.a y 18.b), pero cuantitativamente se registran desviaciones de un 20% para el LFO y para la gasolina, pero en las conversiones los errores son menores al 8%, esto es debido a la falta de información para describir la formación de los componentes ligeros (componentes de peso molecular menor al pentano).

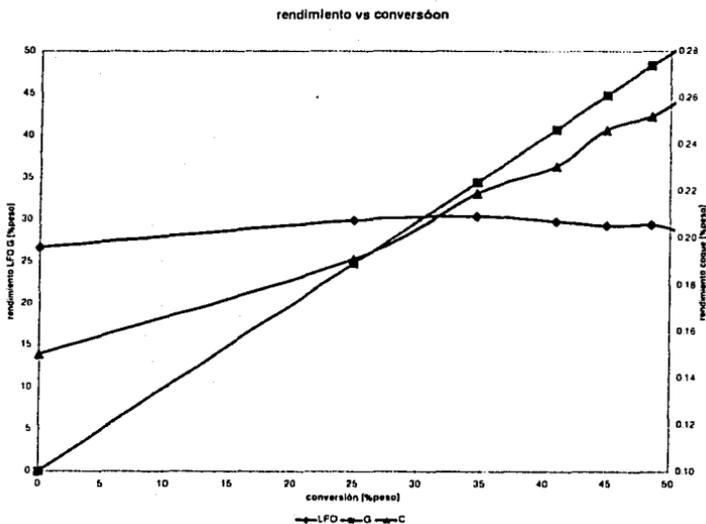


Figura 18.a

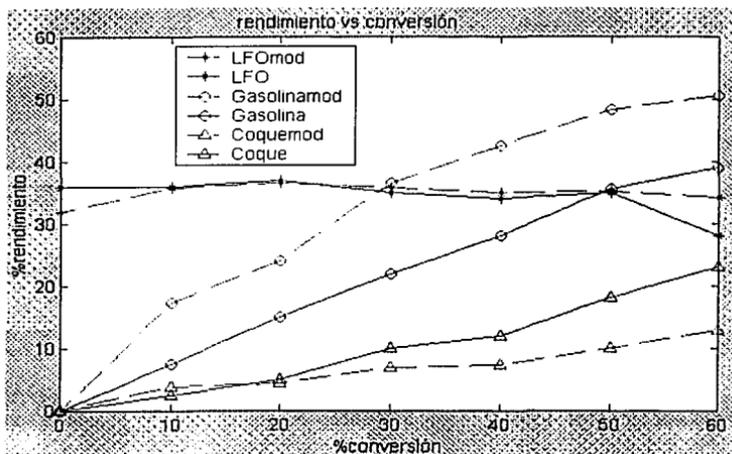


Figura 18.b [Gross (1981)]

5.3 Análisis comparativo

Las figuras 19.a , 19.b y 19.c muestran la región común de operación para equipos comerciales de desintegración catalítica de gasóleo, al ubicar el punto de operación resultante del modelo descrito en el capítulo 4, se puede ver que se encuentra muy cerca del límite inferior, pero sin caer en la región óptima (zona interior del polígono irregular), al extrapolar curvas del porcentaje de conversión se puede decir que aproximadamente se tiene un error del 15%, la temperatura del regenerador es muy cercana (1143.23°F, frente a 1140°F, aproximadamente) a la reportada en la figura 19.a.

La figura 19.c reporta el comportamiento del sistema reactor regenerador en función de la relación CO_2/CO , tomando en cuenta los resultados del modelo del regenerador, resumidos en las tablas 5.1 a 5.4 se tienen errores del 5% para la temperatura del catalizador, para una fracción del 40% del flujo recomendado de catalizador se obtuvo un 35% de desviación en la cantidad de coque depositado, así como el regenerado.

Para obtener este conjunto de resultados se requirieron de quince iteraciones para satisfacer una tolerancia de 10^{-5} sobre la corriente de corte, el proceso de convergencia se muestra en la figura 19.d

Balance de masa en el regenerador

Tabla 5.1

especie	flujo entrada [lbmol/s]	flujo generado [lbmol/s]	flujo Salida [lbmol/s]	flujo entrada [lb/s]	flujo generado [lb/s]	flujo salida [lb/s]
O2	0.84000	0.57977	0.26023	26.88000	18.55264	8.32736
CO	0.00000	0.11896	0.11896	0.00000	3.33088	3.33088
CO2	0.00000	0.09463	0.09463	0.00000	4.16372	4.16372
N2	3.16000	0.00000	3.16000	88.48000	0.00000	88.48000
H2O	0.11460	0.46264	0.57724	2.06280	8.32752	10.39032
AIRE	4.00000		0.69620	116.00000	0.00000	20.18980
total	4.11460	1.25600	4.21106	117.42280	34.37476	114.69228
				%desv		2.32

Flujo de catalizador 1223 lb/s

Balance de energía

Tabla 5.2

Calor para la especie	[BTU/s]
Aire Q_{aire}	-25718.09
O2 Q_{O2}	-2.36E+03
CO2 Q_{CO2}	-2.61E+02
CO Q_{CO}	-9.25E+02
H2O Q_{H2O}	-1.39E+04
COQUE Q_{coque}	-291052.6
C + H Q_{C+H}	1.10E+06
PARED Q_{pared}	2609.512
Qlost	2050.171
Qsc	1364868

Orgc	0
Osg	-2.44E+06

Temperaturas [°F] Tabla 5.3

Base	Tbase	1143.23
Aire	Taire	300
Ambiente	Tatm	70
Regenerador	Trgn	1143.23
Referencia	Tref	77
Pared	Tw	609.45

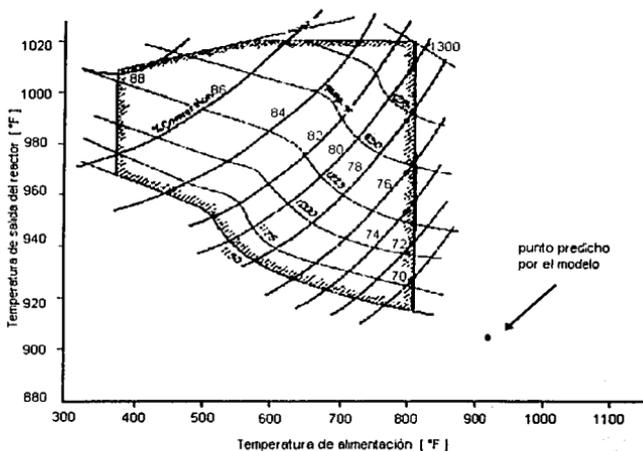
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Características del lecho

Tabla 5.4

Densidad gas ρ_g	0.001722 lbmol/ft ³	
velocidad superficial u	3.94	ft/s
fracción vacía en la fase densa ϵ_{don}	0.6876	
densidad catalizador fase densa ρ_{don}	21.2442 lb/ft ³	
densidad catalizador fase diluida ρ_{dil}	1.4135 lb/ft ³	
fracción vacía en la fase diluida ϵ_{dil}	0.0208	
altura del lecho denso Z	19.9259 ft	

Figura 19.a [Gross (1981)]



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESTA TESIS FUE CREADA
DE LA RED DE INFORMACION

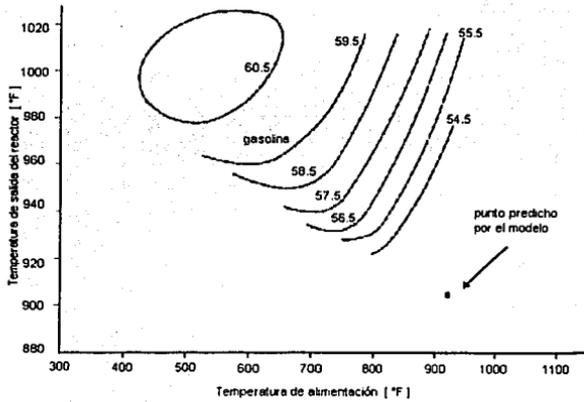


Figura 19.b [Gross (1981)]

convergencia

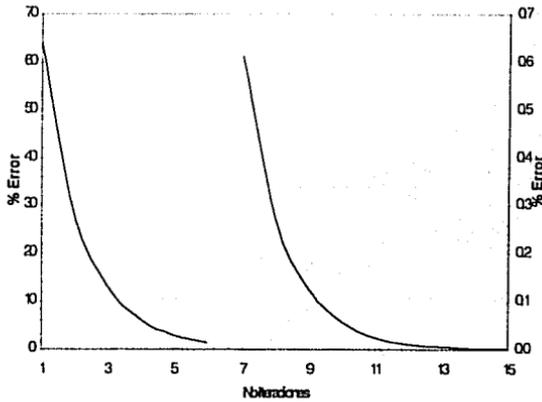


Figura 19.d

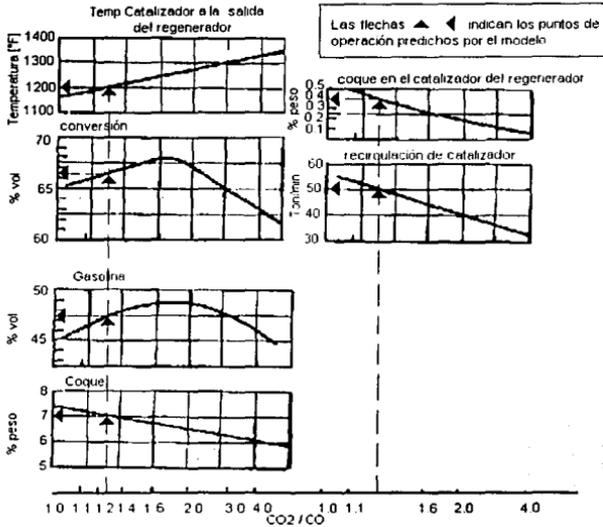


Figura 19.c [Gross (1981)]

Las cuatro figuras siguientes se obtuvieron aplicando el esquema de simulación de la sección 4.3 en forma repetitiva para obtener cada uno de los puntos de la relación de CO₂ a CO al variar la temperatura de operación del regenerador, lo cual se puede ver en la figura 20, la respuesta del modelo con respecto a los resultados obtenidos por Errazu (1979) son muy semejantes, al variar la relación de catalizador a alimentación de gasóleo entre tres y nueve, se obtuvieron los resultados para la temperatura de salida del reactor (riser), la predicción del valor máximo presenta un 6% de error al compararlo con los valores reportados por Gross(1981) en la figura 21, para la temperatura del regenerador también presentó un 7% de desviación para la predicción de la máxima temperatura de operación y finalmente en el valor de rendimiento de gasolina se obtuvo una desviación del 2%.

TRIS CON
FALLO DE ...

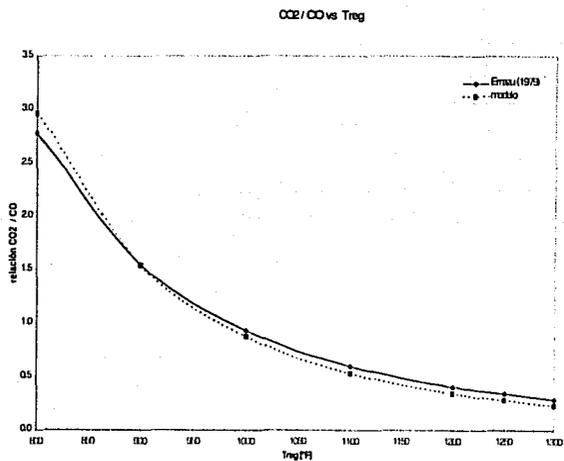


Figura 20

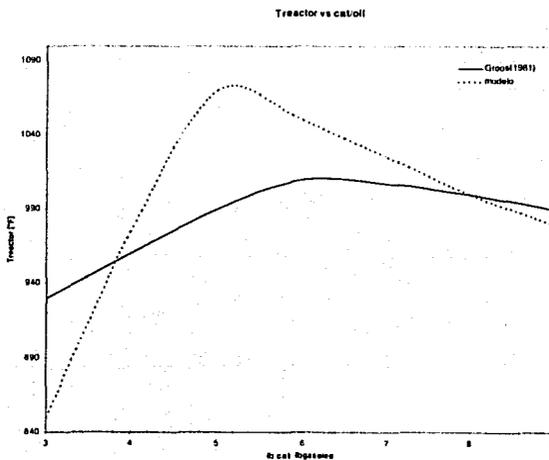


Figura 21

Tregenerador vs cat/oil

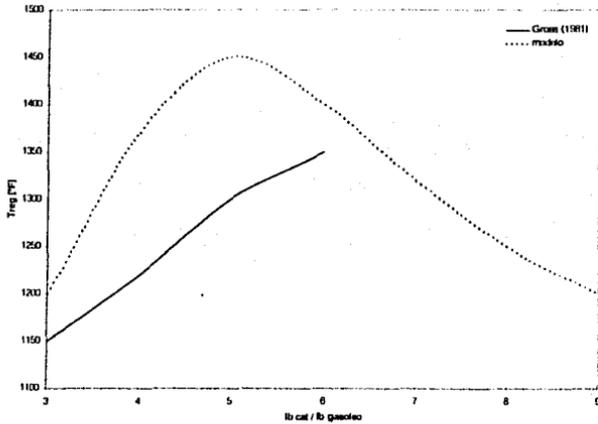


Figura 22

rend gasolina vs cat/oil

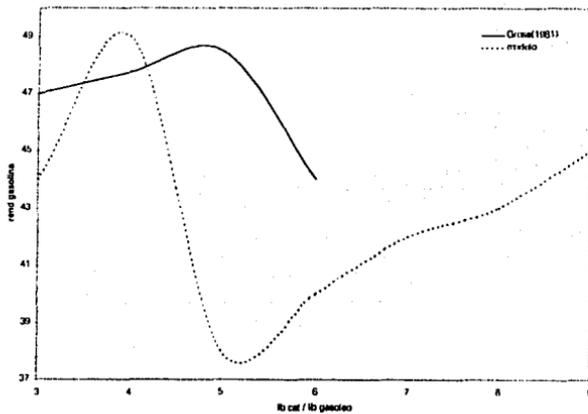


Figura 23

TESIS CON
FALLA DE URGEN

CONCLUSIONES

La aplicación del esquema de simulación basado en el enfoque modular secuencial permitió resolver el modelo del sistema reactor-regenerador, para el cual, la parte más crítica corresponde a la descripción de la cinética del esquema de reacción, ya que la confiabilidad sobre la rapidez de aparición o transformación de los conjuntos de especies seleccionados como representativos de las fracciones del gasóleo permitió aproximarse a los resultados reportados en la literatura.

El modelo cinético de diez especies para el reactor es una representación intermedia entre los casos que consideran muy pocas especies, como por ejemplo el de tres, considerado por Weekmann (1969), o los de muchas, de decenas o más, sin embargo, se pueden aplicar otros modelos para predecir los valores de los factores de frecuencia de colisión y energías de activación para el complejo conjugado, por ejemplo el considerado por Froment (1981), sin embargo, el proceso de cálculo resulta ser laborioso y complicado.

Al comparar la solución del modelo diferencial obtenido en el presente trabajo con lo reportado por Gross (1981) y Errazu(1979), se encontró que las conversiones para los productos del reactor son ligeramente menores, al igual que en los valores de temperatura a la salida, sin embargo los perfiles de composición son parecidos a los reportados por Froment (1990). Las desviaciones más grandes se registraron para la producción del coque, esto es debido a que la función utilizada es la que reportó Jacob (1976) y es particular de un tipo particular de gasóleo, así que para corregir la desviación, primeramente se debe caracterizar la materia prima.

En el primer tercio del avance del reactor se lleva a cabo el 37% de la conversión total, lo cual refleja alta reactividad de las fracciones pesadas para la formación de componentes ligeros y la gasolina, que es el componente de interés, pero también se forma en esta sección la mayor cantidad de coque, componente indeseable, pues inhibe los sitios activos del catalizador.

Las fracciones de los componentes ligeros, correspondientes al conjunto LFO, permanecen aproximadamente constantes a lo largo del reactor debido a que se forman por la desintegración de las especies pesadas, a pesar de que una parte de ellos contribuyen a la formación de gasolina y coque.

Considerando dos fases (partículas sólidas y gas) y un comportamiento de tanque agitado de mezcla completa (CSTR) en el regenerador, el modelo resultante corresponde a un sistema de ecuaciones algebraico no lineal, para las ecuaciones de balance de masa y energía, acoplado con la cinética de un proceso de combustión parcial reportado por Krishna (1985) y Weisz (1966), y comparando sus resultados con la solución de este trabajo se obtuvieron desviaciones menores al 6% aproximadamente, en la predicción para la temperatura de salida.

Una variable crítica para fijar el flujo de catalizador a regenerar es la relación de CO_2/CO , la cual es producto del proceso de reacción, al comparar los valores correspondientes se encontró que el flujo de catalizador a regenerar era del 40% de su capacidad, por lo cual se obtuvo 0.4% de coque.

El modelo y esquema de simulación para el sistema reactor-regenerador para plantas FCC descrito en el presente trabajo y aplicado para el caso particular de producción de gasolina fue producto de una serie de pruebas de aplicación de métodos numéricos como Euler y Runge-Kutta para el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias y de los métodos modificados de Newton para la solución del sistema de ecuaciones algebraicas no lineales, en este último caso la propuesta del estimado inicial para alcanzar la convergencia estuvo basada en datos reportados en la literatura, todo esto muestra una aproximación confiable, como ya se mencionó anteriormente, por lo cual, puede ser utilizado como herramienta en estudios de análisis de multiplicidad de estados estacionarios, sensibilidad paramétrica, optimización y en otros casos de aplicación.

Bibliografía

- Ancheyta, J., López, F., Aguilar, E. And Moreno, J.C. (1997)
A Strategy for Kinetic Parameter Estimation in the Fluid Catalytic Cracking Process, Ind. Eng. Chem. Res. Vol.36, No 12 pp 5170-5174
- Arbel, A., Huang, Z., Rinard, I.H., Shinnar, R. (1995)
Dynamic and Control of Fluidized Catalytic Crackers, Ind. Eng. Chem. Res. Vol.34, pp 1228-1243
- Avidan, A.A., Edwards, M. And Owen, Hartley (1990)
Innovative Improvements Highlight FCC's Past and Future, Oil and Gas Journal, Jan 8, pp 33-58
- Brown, S.M., Durante, V.A., Reagan, W.J. and Speronello, B.K. (1985)
US Patent 4,493,902
- Eyring, H. (1935)
The Activated Complex and the Absolute Rate of Chemical Reactions
Chem. Rev. 17, 65
- Farrauto, R.J. and Bartholomew, C.H. (1997)
Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, Blackie academic & professional, Chapman & Hall
- Froment, G.F. and Bischoff, K.B. (1990)
Chemical Reactor Analysis and Design, Wiley series in chemical engineering
- Froment, G.F. and Willems, P.A. (1988)
Kinetic Modeling of the Cracking of Hydrocarbons
Ind. Eng. Chem. Res. Vol 27 1966-1971
- Gary, J. And Handwerk, G. (1975)
Petroleum Refining, Technology and Economics, 1st edn. Marcel Dekker, N.Y.
- Glasstone, S., Laidler, K.J. (1941)
The Theory of Rate Processes; Mc.Graw-Hill
- Gross, B., Jacob, S.M., Nace, D.M. and Voltz, S.E. (1980)
Simulation of Catalytic Cracking Process US Patent 4,187,548

Gross, B. And Lee, W. (1981)
Catalytic Cracking Process US Patent 4,282,084

IMSL Math Library, FORTRAN Subroutines for mathematical applications vol. 1 and 2. Visual Numerics.

Jacob, S.M., Gross, B., Voltz, S.E. and Weekman, V.W. (1976)
A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking, AIChEJ vol 22 No.4 pp 701- 713

King, D.F. (1989)
Estimation of Dense Bed Voidage in Fast and Slow Fluidized Beds of FCC Catalyst. Fluidization VI, Proceedings of the International Conference on Fluidization, Alberta, Canada; Grace, R., pp 1-8

Krishna, A.S. (1985)
Modeling the Regenerator in Commercial Fluid Catalytic Cracking Units, CEP April pp 57-62

Krishna, A., Hsieh, C., English, A.E., Pecorato, T. And Kuehler, C. (1991)
Additives Improve FCC Process, Hydrocarbon Proc., Nov. Pp 59-66

Liguras, D.K. and Allen, D.T. (1989)
Structural Models for Catalytic Cracking, , Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 28, pp 665-673

May, Walter (1959)
Fluidized Bed Reactor Studies, CEP vol 55 No 12 pp 49-56

McFarlane, R.C., Reinman, R.C., Bartee, J.F., Georgakis,C.(1993)
Dynamic Simulation for Model VI Fluid Catalytic Cracking Unit. , Comput. Chem. Eng. Vol 17 No 3 pp 275

Nace, D.M., Voltz, S.E. and Weekman, V.W. (1971)
Application of a Kinetic Model for Catalytic Cracking, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., vol 10, No 4 pp 530-537

Rowe, P.N.(1974)

Correlating Data, CHEMTECH, January, pp 9-14

Schezer, J. (1990)

Octane-Enhancing Zeolitic FCC Catalyst. Marcel Dekker

Shah, Y.T., Huling, G.P., Paraskos, J.A. and McKinney, J.A. (1977)

A Kinematic Model for an Adiabatic Transfer Line Catalytic Cracking Reactor, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., vol 16, No 1 pp 89-94

Stokes, G.M. (1998)

Davison Catalagram, No 77, 1

Theologos, K.N., Nikou, I.D., Lygeros, A.I. and Markatos, N.C. (1997)

Simulation and Design of Fluid Catalytic-Cracking Riser-Type Reactors, AIChE Journal Vol 43 No 2 pp 486-494

Villadsen, J. And Michelsen, M.L. (1978)

Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation, Prentice Hall. N.J.

Weisz, P.B. and Goodwin, R.D. (1966)

Combustion of Carbonaceous Deposits within Porous Catalyst Particles, II. Intrinsic Burning Rate, J. Catalysis vol 6 pp 227-236

Westerberg, Hutchinson, Winter & Motard (1979)

Process Flowsheeting Cambridge University Press

Wojciechowski, B.W. and Corma, A. (1986)

Catalytic Cracking, Catalysts, Chemistry and Kinetics, Marcel Dekker, N.Y.

Zens, F. A. & Othmer, D.F. (1960)

Fluidization and Fluid-Particle Systems, Reinhold, New York