



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**“MODELACIÓN DE LA OPERACIÓN DE LA PLANTA
CATALÍTICA FCC-1 DE LA REFINERÍA “GRAL. LÁZARO
CÁRDENAS” DE MINATITLÁN, VER.”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

(INGENIERÍA QUÍMICA - PROCESOS)

PRESENTA:

ING. DANIEL MARÍN CASTELLANOS

TUTOR:

DR. MARTÍN GUILLERMO HERNÁNDEZ LUNA

MÉXICO, D.F.

2010





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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Roquero Tejeda Pedro

Secretario: Dr. Barragán Aroche Fernando

Vocal: Ing. Cruz Martínez Eduardo

1er. Suplente: Ing. Cruz Pérez Fabricio Leonardo

2do. Suplente: Dr. Hernández Luna Martín Guillermo

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

MÉXICO, D.F.

TUTOR DE TESIS:

DR. MARTÍN GUILLERMO HERNÁNDEZ LUNA

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A DIOS

Por permitirme existir y gozar plenamente de salud y amor.

A MIS PADRES

Por su constante apoyo y por la formación moral que me dieron.

A MIS SUEGROS

Por la paciencia, amor y cuidados que mantuvieron a mis mas grandes tesoros sanos y felices a pesar de mi ausencia.

A MIS PRIMOS Y AMIGOS

Para que sea una fuente que inspire su entusiasmo y los motive a ser mejores.

A PEMEX REFINACION

Por la oportunidad que me brindó y especialmente al Ing. Tomas Ávila González, Ing. Eduardo Cruz Martínez, Ing. Jesús Martínez Moscoso, Ing. José Alberto Hernández Pacheco e Ing. Fabricio Leonardo Cruz Pérez por la confianza depositada en mi y todas las facilidades recibidas.

AGRADECIMIENTOS

Pero principalmente,

GRACIAS A TI BLANCA ELENA

Gracias amor mío por todo lo que me has dado,

Amor, Paciencia, Apoyo, Motivación, Inspiración, Tranquilidad, Confianza, Felicidad, Cuidados, y muchas otras que me faltan palabras para describir.

Solo te puedo decir que existen millones de estrellas en el universo pero tú eres la más brillante en mi cielo, eres maravillosa,

TE AMO

A MIS HIJOS DANIEL ALEJANDRO Y GABRIELA

Por ser mi razón de existir, por darle a mi vida felicidad y por ser el motor que impulsa mi vida,

Por todo esto y mucho mas, GRACIAS

| | |
|--|-----|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1. GENERALIDADES | 4 |
| 1.1. Historia del proceso de desintegración | 4 |
| 1.2. Mecanismos de reacción del craqueo en el proceso FCC | 9 |
| 1.3. Impurezas que afectan la actividad del catalizador | 20 |
| 2. PROCESO DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA FLUIDA | 25 |
| 2.1. Descripción general del proceso FCC | 25 |
| 2.2. Caracterización de la alimentación a la unidad FCC | 42 |
| 2.3. Variables de operación del proceso FCC | 45 |
| 2.4. Catalizadores de desintegración catalítica | 62 |
| 3. DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA CATALÍTICA FCC-1 DE MINATITLÁN | 66 |
| 3.1. Descripción detallada de la planta | 66 |
| 3.2. Modificaciones efectuadas al diseño original | 72 |
| 4. DESCRIPCIÓN DEL SIMULADOR PETROSIM | 74 |
| 4.1. Descripción del simulador Petro-SIM | 74 |
| 4.2. Aspectos generales de la simulación | 98 |
| 5. SIMULACIÓN DE LA PLANTA CATALÍTICA FCC-1 DE MINATITLÁN | 100 |
| 5.1. Esquema de diseño | 100 |
| 5.2. Esquema actual de operación | 107 |
| 5.3. Esquema a diversos flujos de carga | 117 |
| 6. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y PROPUESTAS DE MEJORA | 126 |
| CONCLUSIONES | 143 |
| BIBLIOGRAFÍA | 144 |

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El Proceso de Desintegración Catalítica Fluidizada (FCC, por sus siglas en inglés), es uno de los más importantes y complicados procesos en la industria de la refinación. Desde la aparición de la primera unidad comercial en 1942 una gran cantidad de artículos han sido escritos cubriendo diferentes aspectos de esta tecnología, podría pensarse además que con más de 60 años de existencia sería ya un proceso “maduro”, pero la FCC se ha ido adaptando tanto a los cambios en el mercado, así como a normas ambientales. Por ejemplo:

- ⇒ A mediados de los años 60, hubo un significativo cambio en la formulación de los catalizadores lo cual mejoró grandemente- la selectividad de los productos, resultando en una mayor producción de gasolinas e indirectamente permitió procesar una mayor alimentación.
- ⇒ Cambios posteriores en los catalizadores y en las unidades de procesamiento permitieron manejar cargas de menor calidad en la unidad de FCC.
- ⇒ La imposición gubernamental de que los motores a gasolina fueran libres de plomo, provocó por consiguiente cambios en los catalizadores, en el proceso, y en las unidades para de esta forma alcanzar los requerimientos de octano.

Muchas compañías poseen sus propios diseños; sin embargo, la mayoría de las unidades que actualmente se encuentran en operación han sido diseñadas o modernizadas por empresas tales como UOP, M.W. Kellogg y Stone & Webster. Aunque la configuración mecánica de cada unidad de FCC puede ser arreglada de distinta forma, su objetivo en común es el de aumentar las cargas de bajo valor a productos de mayor valor comercial.

Es importante notar que cerca del 45% de toda la gasolina producida mundialmente proviene de la FCC y de unidades auxiliares, tales como la unidad de alquilación (Sadeghbelgi, 1995).

El proceso de FCC convierte las fracciones pesadas del petróleo en fracciones más ligeras y de mayor valor comercial tales como gas LP, gasolina, y aceite cíclico ligero (ACL). La desintegración catalítica es uno de los principales contribuyentes de gasolina de alta calidad en la producción total de dicho producto en la refinería. Debido a su gran capacidad de conversión de gasóleos en gasolinas, la sección de FCC es considerada como una de las partes centrales de una refinería.

En la actualidad la mayoría de las unidades de FCC se llevan a cabo en reactores del tipo elevador (riser). En dichos reactores, que son del tipo de lecho transportado, el catalizador es neumáticamente transportado por los vapores de los hidrocarburos desde la parte inferior hasta la superior del equipo. Durante el viaje las reacciones de desintegración catalítica son completadas a través de un eficiente contacto del catalizador con los hidrocarburos.

Por tal motivo se hace importante poder evaluar el comportamiento de la planta catalítica con la finalidad de poder conocer las condiciones que afectan a la conversión de gasóleos a

gasolina y poder simular los movimientos operacionales que nos lleven a obtener los mejores rendimientos de productos de alto valor.

La planta Catalítica FCC de Minatitlán fue diseñada por la UOP en 1963 y su inicio de operación fue en 1967 la capacidad de diseño original es de 24,000 BPD de gasóleos pesados y una recirculación de aceite cíclico pesado y aceite clarificado. Posteriormente la planta operó con 27,500 BPD de carga promedio sin ninguna de las dos recirculaciones, esto debido al cambio de composición del catalizador el cual es más estable y selectivo y con lo cual se obtiene mayor rendimiento de gasolina y olefinas. Debido a que la planta no se había modernizado desde su diseño original, se planteó llevar a cabo la modernización de la instalación a fin de operar con tecnología de vanguardia y que permitiera operar con 27,500 BPD de carga y el mayor rendimiento de gasolinas de alto octano y olefinas que pudieran ser utilizadas para procesos de alquilación o compuestos oxigenados y que permitiera incrementar la rentabilidad de la instalación.

La planta debía mantener una capacidad de procesamiento de 27,500 BPD y un máximo de 30,250 BPD. Para esto se requería modernizar la sección de reacción incluyendo el distribuidor de aire y catalizador gastado, ciclones, sistemas de enfriamiento de los gases de combustión y, si era necesario, el soplador de aire.

En la reparación general efectuada en la planta en el 2004 se efectuó la primera etapa de modernización de la planta que consistió en modificar la sección de Reactor / Regenerador, Soplador de Aire y la Sección del Gas Efluente a la salida del Regenerador, sin embargo el proyecto de modernización completo incluye:

1. Sección de reactor / regenerador, soplador de aire y la sección del gas efluente a la salida del regenerador.
2. Sección de fraccionamiento incluyendo el tanque acumulador de reflujo, generador de vapor de la sección del fondo del fraccionador principal, la adición de una sección extracción y reflujo de nafta pesada así como la adición de los nuevos filtros de slurry.
3. Sección de recuperación de vapores (planta de gas), incluyendo las nuevas secciones de tratamiento de gas y LPG con aminas, eliminación de mercaptanos tanto de la gasolina como del LPG (Merichem).

El sistema del reactor / regenerador es capaz de operar en un rango amplio de alimentaciones, sin embargo, un cambio del flujo de alimentación impactará a los rendimientos, composición y calidad de productos, los cuales podrían caer fuera del rango de operación de las unidades posteriores al reactor / regenerador (fraccionamiento, planta de gas, etc.).

En la condición actual de la planta FCC se convierten 30,000 BPD de Gasóleos de crudos pesados en productos con hidrocarburos más ligeros y más valiosos en el proceso a alta temperatura, moderada presión y en presencia de catalizador. Los hidrocarburos resultantes del proceso de desintegración catalítica son separados en el Fraccionador Principal.

En este trabajo de tesis se realiza una simulación completa de la unidad de desintegración catalítica FCC-1 de la refinería “Gral. Lázaro Cárdenas” de Minatitlán, Ver., usando el simulador de procesos Petro-SIM de KBC Profimatic, incluyendo tanto las secciones elementales reactor-regenerador-fraccionadora como los equipos secundarios (separadores de alta presión, torres de separación de ligeros, absorbedores, cambiadores, compresores, bombas, etc). En la simulación se incluye un análisis del módulo FCC-SIM que es capaz de modelar el convertidor de FCC incluyendo el fraccionamiento. El módulo FCC-SIM se utilizó de establecer una serie de casos de operación lo cual permitió la calibración del modelo para ser exportado al ambiente de simulación completo.

También se incluye información relevante de la evolución de los procesos de desintegración catalítica así como del modelo cinético que describe al reactor de la unidad FCC, se incluyó un análisis desde el punto de vista cinético, de la afectación que tienen cada una de las variables de operación en el rendimiento de productos de alto valor. Se muestra un comparativo entre los efectos que tiene los cambios en las condiciones de operación en el esquema actual y se determinaron las condiciones que nos maximizan la obtención del barril-octano de gasolina.

Para poder utilizar adecuadamente el simulador Petro-SIM y obtener un mayor provecho, es necesario conocer las bases fisicoquímicas, la ingeniería y el fundamento del proceso de desintegración catalítica fluida, para poder entender qué es lo que pasa realmente con las reacciones y el porqué de cada variable de operación. No se trata sólo de usar la herramienta como caja negra, sino que se tengan los conocimientos necesarios para generar los criterios adecuados al realizar el análisis de resultados del simulador y para alimentar la información correcta de acuerdo a las necesidades de la simulación requerida.

El objetivo de este trabajo es efectuar el análisis de las corrientes de proceso, determinar cuáles son las limitantes que puedan afectar al proceso de recuperación de hidrocarburos de alto valor agregado y modelar la configuración actual de operación de la planta para evaluar el comportamiento que se tendrá en la instalación proponiendo alternativas que brinden flexibilidad operativa para amortiguar los cambios en el proceso y permitirá ajustar los parámetros de operación de la planta, para lo cual se utilizará el simulador PETROSIM.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1 HISTORIA DEL PROCESO DE DESINTEGRACIÓN

Craqueo térmico:

Las primeras referencias que se tienen del craqueo térmico datan de principios del siglo XIX, cuando se reportó como una curiosidad en las crónicas químicas, el craqueo de aceites animales a productos más ligeros. Las patentes británicas fueron publicadas en los primeros años de 1800, en las cuales se describía el uso de altas temperaturas para aumentar el rendimiento de los aceites para lámparas, a partir de crudos.

La rápida necesidad de expansión de la gasolina como combustible para motores, que comenzó en 1900, empujó el desarrollo del proceso con el fin de aumentar el rendimiento de las gasolinas a partir de los crudos, mediante el craqueo térmico.

El primer éxito comercial del proceso de craqueo térmico (1910) en USA fue el proceso Burton, que fue patentado por el Dr.W.M. Burton de la compañía Standard Oil de Indiana. El proceso Burton era un proceso por lotes que era llevado en destiladores horizontales, a una temperatura cercana a los 400°C (752°F) y una presión de 5 a 7 kg/cm² (72.5 a 101.5 psig). Clark modificó el proceso Burton de manera de hacer el proceso en forma continua. El proceso más eficiente de Cross y Dubbs empezó a usarse entre 1920 y 1922.

Durante la primera guerra mundial, hubo un interés en el craqueo en fase vapor, pero fue abandonado debido a las dificultades operacionales. Sin embargo en el año del 1927, el interés por el craqueo en fase vapor se reavivó debido a que se podía producir mediante este proceso, una gasolina de calidad antidetonante. Las dificultades del proceso fueron resueltas operando a temperaturas más altas. Emergió una especie de craqueo combinado en fase líquida y fase vapor, como una fase mixta, el cual fue usado hasta bien entrado los años 40.

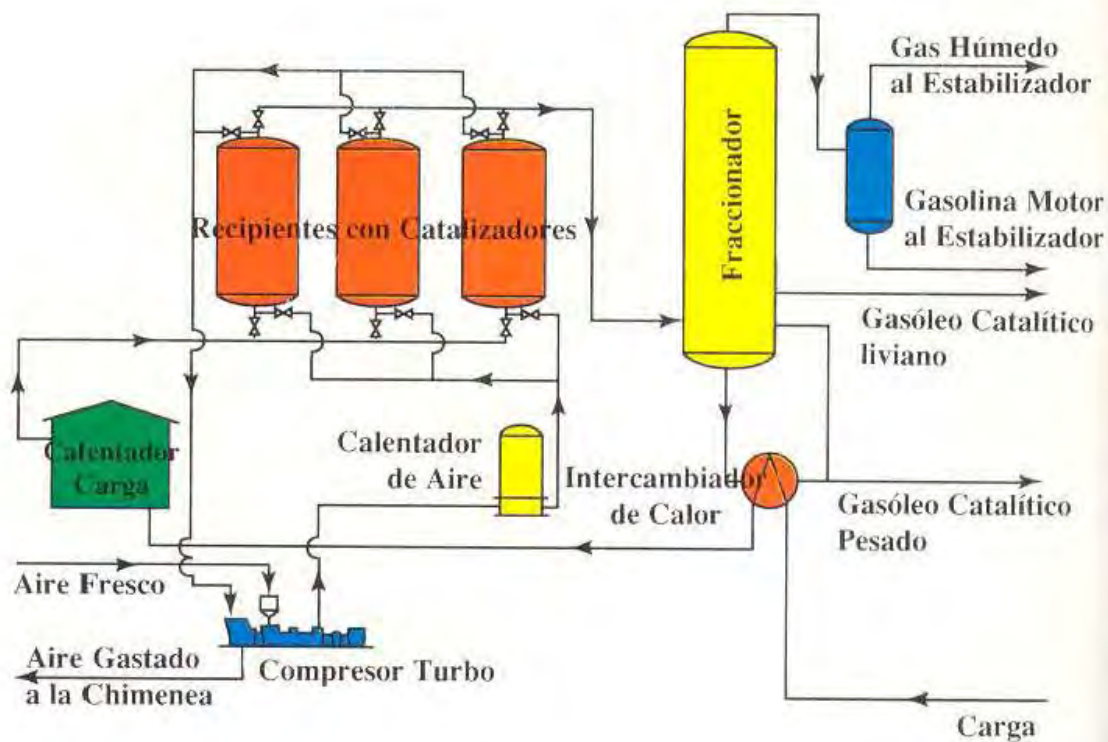
Craqueo Catalítico:

Eugene J. Houdry un francés, en los años 20, descubrió que los catalizadores podían regenerarse quemando el carbón acumulado [ref. 13]. Este descubrimiento se realizó mientras experimentaba con catalizadores para extraer el azufre del vapor del crudo, conduciéndolo al desarrollo de la primera unidad exitosa de craqueo catalítico. Aunque este hallazgo fue tomado con demasiado escepticismo, él persistió y en el año de 1930 fue a USA con el apoyo de la Compañía Vacuum Oil Co. La Vacuum Oil Co. Y la Standard Oil de New York se unieron en 1931 para formar la Socony-Vacuum, actualmente la Mobil Oil Corporation. En 1933 la compañía Sun Oil comenzó también a participar en el esfuerzo del desarrollo de la unidad de craqueo catalítico.

Fueron muchos los obstáculos salvados antes de hacer el proceso viable. A través del genio de Eugene J. Houdry y los esfuerzos constantes de todos los integrantes del proyecto, la primera unidad de craqueo catalítico en lecho fijo, exitosa a nivel mundial, fue puesta en marcha en la

refinería de la Socony-Vacuum Poulboro N.J. el 6 de abril de 1936. Este evento llevó a una completa revolución en lo que concierne a la conversión del petróleo.

Figura 1 ⁽⁷⁾ Unidad de Craqueo Catalítico en Lecho Fijo de Houdry



Aunque la unidad de craqueo catalítico en lecho fijo de Houdry constituyó una gran mejora sobre el craqueo térmico, aun no era capaz de producir gasolina en gran escala, la cual era requerida por la expansión de los mercados de combustibles para automóviles y para la aviación. Aún la idea del lecho fluidizado no se había aplicado al craqueo catalítico, aunque se acababa de comercializar el gasificador de lecho fluidizado Winkler, para aplicaciones catalíticas. La combinación de un lecho fijo y un catalizador de grandes partículas restringieron la eficiencia del proceso Houdry de craqueo catalítico, en lecho fijo.

Craqueo catalítico en lecho móvil.

Muchas mejoras se realizaron como por la Socony-Vacuum (SV) como por el proceso Houdry Co. (HPC). Al proceso de lecho fijo. Sin embargo, se reconoció que para tener un proceso efectivo en forma continua, el catalizador debería tener un movimiento más efectivo entre las zonas de reacción y regeneración. El horno Thermoform y las cubetas elevadoras resolvieron este problema.

El primer proceso semicomercial de craqueo catalítico Thermoform (TCC) se puso en marcha en la refinería de SV's Paulsboro en 1941. Era una pequeña unidad con capacidad de 500 BPD. Dos años después la compañía Magnolia Oil Co. Afiliada a la SV, empezó a utilizar el primer elevador de cubetas comercial, una unidad de 10000 BPD en su refinería de Beaumont [ref. 13].

SV y Houdry disolvieron su acuerdo y tomaron diferentes rutas. SV desarrollo su unidad TCC levantada por aire, la primera de las cuales se puso en operación en 1950. En 1956 había 45 unidades TCC licenciadas por SV. HPC desarrolló el proceso Houdry en lecho móvil y en 1956 habían licenciado 21 unidades [ref. 13].

Durante el desarrollo de la unidad TCC hubo un desarrollo simultáneo de la unidad FCC. La unidad TCC compitió exitosamente hasta principio de los años 50. A finales de 1952 SV observó que el proceso TCC estaba perdiendo terreno debido a que se habían construido grandes unidades de FCC a un costo más económico que las TCC y que la cantidad de cargas que podía manejar la TCC era limitada. Además las unidades FCC eran menos complejas en su parte mecánica. Por consiguiente, Mobil Comenzó a cambiar sus unidades a FCC a mediados de los años 60.

Craqueo Catalítico Fluidizado:

En octubre de 1938 la Standard Oil de New Jersey, La Standard Oil de Indiana, la M.W. Kellogg y la I.G.Farben organizaron la asociación de desarrollo catalítico (CRA) para desarrollar un proceso de craqueo que no debería de infringir las patentes de Houdry, en el proceso de craqueo catalítico en lecho fijo. En 1940 I.G.Farben salió del grupo y se unieron la Anglo-Iranian Oil Co., LTD., la Royal Dutch-Shell Co., la Texas Co. Y la Universal oil Products Co. (UOP).

La Standard Oil development Co., (Jersey) había estado trabajando en un vasto programa del fenómeno del "catalizador en forma de polvo" incluyendo la circulación del catalizador, desde 1936, en sus propios laboratorios y con el Instituto de Tecnología de Massachusetts y la M.W.Kellogg. Warren K. Lewis, un ingeniero químico del M.I.T. hizo algunos descubrimientos en 1940, que ayudaron a resolver algunos problemas de fluidización del catalizador. Una patente fue introducida por Lewis y Edwin Gilliland asignado a Jersey para la unidad de craqueo catalítico en lecho fluidizado. Los siguientes trabajos, llevados a cabo por Jersey en su planta piloto de 100 BPD de Baton Rouge, LA le llevaron a mejoras significativas al diseño de Lewis y Gilliland.

El 9 de mayo de 1940 el directorio de la Standard Oil de New Jersey tomó la decisión de invertir dinero en la primera planta de craqueo catalítico con catalizador en forma de polvo. Esto fue dos años antes de que arrancara la primera unidad comercial.

A mitad de 1940, los esfuerzos de investigación de la CRA fueron redirigidos para ahondar en los catalizadores en forma de polvo y salir de los catalizadores en forma de pellets. En este momento se probaba un sistema de transferencia de sólidos que involucraba una bajante (stand pipe) y estaba siendo usado en los diseños comerciales.

A finales de Abril de 1940, en experimentos llevados a cabo por Jersey, se usó aire para circular el catalizador por la tubería y poder controlar la caída de presión. Se construyó un tubo vertical de 120 pies, para probar el concepto de circular el catalizador con aire con lo cual se comprobó que el catalizador flotaba como si estuviera en agua por la influencia del aire en el tubo vertical. Con lo cual, el 16 de septiembre de 1940 se inició la construcción de una unidad en el cual el catalizador fluía hacia arriba a través del reactor y regenerador y salía del tope de los ciclones para la separación del catalizador y los productos craqueados.

Este evento se podría considerar el comienzo de Craqueo catalítico fluidizado.

Un poco de historia desde el punto de vista cinético

Algunos de los primeros trabajos de la cinética de la formación del coque y de la conversión de la desintegración fueron publicados por Voorhies (1945). Esta ley simple de la rapidez ha desempeñado un papel vital en el diseño de la mayoría de las unidades comerciales de desintegración catalítica durante los últimos 30 años. Voorhies demostró que, para un catalizador y una carga dados, la formación del coque era, en primer lugar, dependiente del tiempo de contacto del catalizador con el aceite y de la temperatura de la reacción. Puesto que el agotamiento del catalizador es en gran parte resultado de la formación del carbón, se relaciona fuertemente con el tiempo de contacto del catalizador con el aceite.

Las conclusiones básicas de Voorhies fueron verificadas posteriormente por Rudershausen y Watson (1954) y Prater y Lago (1956) en estudios de la desintegración del ciclohexano y del cumeno, respectivamente. Appelby (1962) estudió la química de la formación del coque para una variedad de hidrocarburos aromáticos, nafténicos, y parafínicos y demostró que la formación del carbón era resultado principalmente de la condensación de aromáticos y de reacciones de deshidrogenación. Estas reacciones llevan en última instancia a depósitos grafiticos según lo observado por Haldeman y Botty (1959).

Eberly (1966) y Ozawa y Bischoff (1968) discreparon un poco en las conclusiones originales de Voorhies. Eberly utilizó un rango mucho mayor de espacio-velocidad que el reportado originalmente por Voorhies y observó un efecto independiente del espacio-velocidad sobre la formación del coque. Ozawa observó una tendencia más alta para rapidez de coquización iniciales que lo que la ley de rapidez de Voorhies podía predecir. Un trabajo más reciente de

Voltz (1971) ha verificado la ley de la rapidez de Voorhies y ha demostrado que es adecuada para una gran variedad de cargas con un catalizador zeolítico.

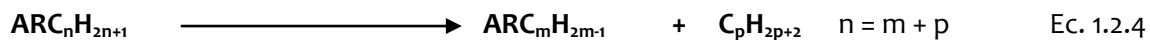
Blanding (1953) utilizó la cinética implícita de segundo orden para explicar el comportamiento de la conversión del gasóleo. Andrews (1959) extendió posteriormente el trabajo de Blanding y de Voorhies y desarrolló expresiones para predecir la formación de coque y la conversión en varias configuraciones de reactor. Ninguno de estos estudios anteriores incorporó el agotamiento del catalizador directamente en las expresiones de rapidez. Uno de los primeros estudios que se relacionaron la distribución de la actividad del catalizador con el funcionamiento de todo el reactor fue el de Anderson y Whitehouse (1961). Froment y Bischoff (1961) hicieron el primer estudio detallado sobre el efecto del agotamiento del catalizador y del comportamiento del reactor. Ellos demostraron que cuando el carbón se produce en los reactivos y productos, se tiene un tipo de ley de Voorhies sobre ciertos rangos de operación. Esto explica probablemente la aplicabilidad casi universal de la correlación de Voorhies.

Weekman (1968) comparó el funcionamiento de reactores de lecho fluidizado fijos y móviles, con la actividad de agotamiento del catalizador para el caso de la reacción de segundo orden junto con el agotamiento dependiente del tiempo. Su análisis explicó adecuadamente una amplia gama de conversiones de desintegración catalítica experimentales y fue extendido más adelante (Weekman y Nace, 1970) a la selectividad de la gasolina. Sadana y Doraiswamy (1971) ampliaron esta aproximación a las reacciones de orden general, y más tarde Prasad y Doraiswamy (1974) estudiaron experimentalmente tales sistemas de agotamiento del catalizador.

Gustafson (1972) utilizó la aproximación del agotamiento, de la reacción del segundo a primer orden para desarrollar un procedimiento de prueba del catalizador y lo comparó con éxito con resultados de desintegración experimentales. Esta misma aproximación del agotamiento cinético también se ha incorporado en modelos de proceso de desintegración catalítica que han sido útiles para explicar el efecto de las variables de proceso sobre el funcionamiento (Buckner, Kelly, Reduto, Tayyabkhan, y Weekman, 1967; Wollaston, Hafllin, Ford, y D' Souza, 1975; Paraskos, Shah, McKinney, y Carr, 1976).

Szepe y Levenspiel (1971) han demostrado que muchas de las leyes de rapidez, propuestas en trabajos anteriores, pueden ser derivadas fácilmente si se supone que la rapidez de agotamiento es una función del número de sitios activos. Wojciechowski (1968, 1969) y Campbell y Wojciechowski (1971) han desarrollado criterios para distinguir entre diversos tipos de agotamiento de los catalizadores dependientes del tiempo. Butt (1972) presentó una revisión muy profunda del interesante trabajo sobre la desactivación del catalizador.

4.- Rompimiento del grupo alquilo de una molécula alquilaromática.



Alquilaromático Aromático con cadena lateral de olefina Parafina

5.- Rompimiento de cicloparafinas que produce olefinas.



Cicloparafina Olefina Olefina

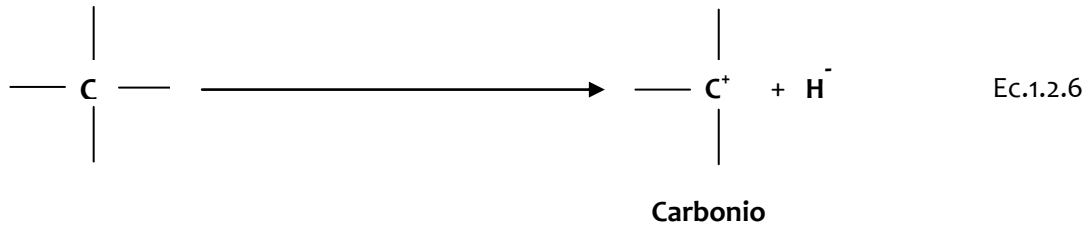
En general, las reacciones de desintegración (ruptura de enlaces carbono-carbono) no están limitadas por el equilibrio químico bajo las condiciones de reacción a nivel industrial; en el equilibrio los hidrocarburos serían completamente degradados a carbono e hidrógeno. Las reacciones de alquilación, hidrogenación de aromáticos y polimerización de olefinas (excepto la polimerización del etileno) no ocurren en grado apreciable. Las reacciones de desintegración son endotérmicas. En el proceso de desintegración las reacciones endotérmicas siempre predominan dependiendo de la magnitud del calor de reacción, del tipo de carga, del tipo de catalizador y de las condiciones de reacción.

Paralelamente a las reacciones catalíticas también se llevan a cabo reacciones de tipo térmico que ocurren a través del mecanismo de radicales libres, que tiene la característica de fragmentar las cadenas de hidrocarburos hacia la parte externa de la molécula, con lo que preferentemente se generan hidrocarburos ligeros constituyentes del gas seco (C₁,C₂'s).

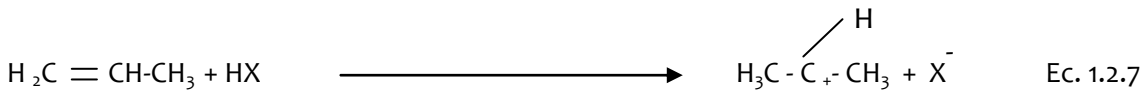
Mecanismos de reacción

Mientras la desintegración térmica se efectúa por medio de radicales libres, la desintegración involucra básicamente la formación de iones carbonio.

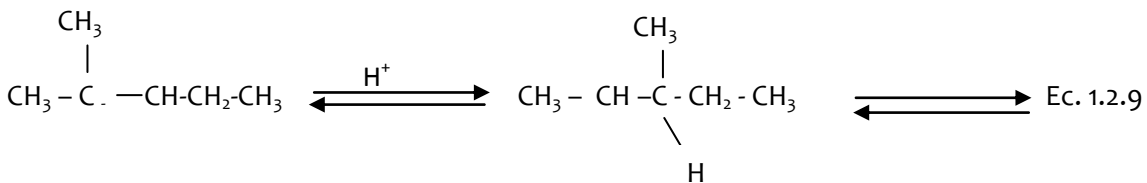
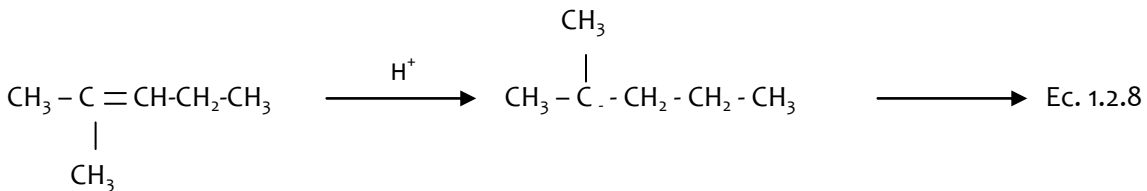
Un ion carbonio es una molécula de hidrocarburo que presenta una carga positiva como resultado de la abstracción de un par electrónico de un átomo de carbón.

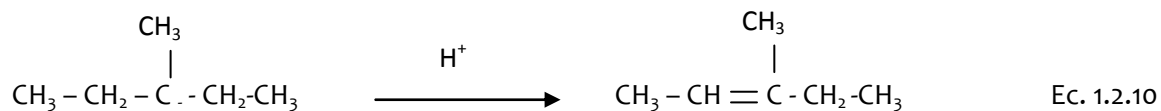


Estos iones pueden formarse de diferentes formas, pero en el proceso de desintegración de gasóleos, se forma principalmente a partir de hidrocarburos insaturados.

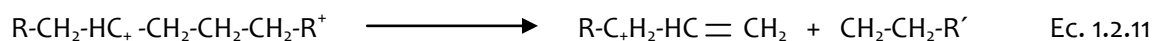


Los iones carbonio pueden rearrreglarse en formas más estables que conducen a isomerizaciones.





La transformación de mayor importancia de los iones carbonio es la ruptura de los enlaces carbono-carbono, la cual ocurre de acuerdo al regla de escisión beta, que conduce a otro ion carbonio más pequeño.



La continuación de este proceso conduce a la formación de propileno y butileno.

La abstracción de hidruro es otra de las reacciones de mayor importancia de los iones carbonio.



La deshidrogenación de naftenos conduce a la formación de aromáticos precursores de coque e hidrógeno.

Las reacciones de deshidrogenación con el siguiente esquema:



Son catalizadas por los metales pesados como níquel, cobre y vanadio, principalmente.

La rapidez a que ocurren las diferentes reacciones depende del tipo de molécula involucrada y del catalizador empleado.

La tendencia a la desintegración para los diferentes tipos de hidrocarburos es:

Olefinas > Isoparafinas > Naftenos > n-Parafinas > Aromáticos

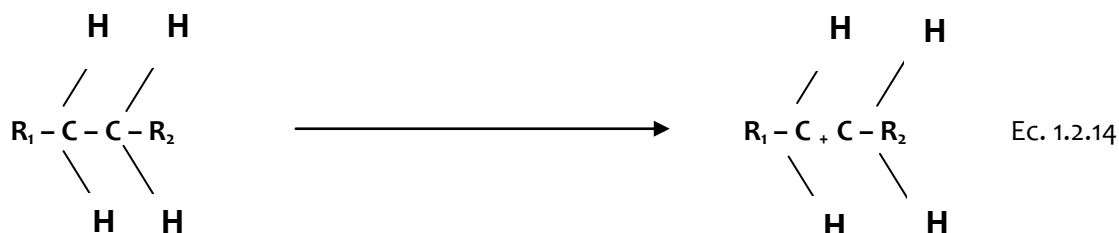
En la tabla siguiente, se comparan las rapidez de reacción relativas para diferentes tipos de hidrocarburos empleando catalizadores amorfos y zeolíticos.

Constante de rapidez

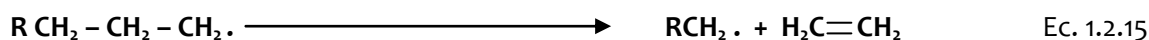
| HIDROCARBURO | CATALIZADOR AMORFO | CATALIZADOR ZEOLÍTICO |
|-------------------------|--------------------|-----------------------|
| n-Hexadecano | 60 | 1000 |
| 1,2,5 Trietil-Benceno | 140 | 2370 |
| 2,3,6 Trietil-Naftaleno | 190 | 2420 |
| Fenantreno | 205 | 953 |
| Analeno | 210 | 513 |

La desintegración térmica ocurre con la generación de radicales libres de acuerdo al esquema siguiente:

El paso de iniciación de desintegración térmica de una parafina es la ruptura homolítica de un enlace carbono-carbono:



Los radicales formados pueden escindirse para dar etileno y un radical primario que tiene dos átomos de carbono menos. La regla empírica beta establece que la ruptura del enlace C-C ocurrirá en el enlace carbono-carbono localizado en la posición beta respecto al átomo de carbono que tenga el electrón desapareado.



El nuevo radical libre primario puede continuar escindiéndose para dar etileno y radicales más pequeños hasta que finalmente se forma un radical metilo, que a su vez ha de interactuar con otro radical metilo para formar etano o bien transformarse en metano.

La repetición de estas reacciones conduce a la formación de grandes cantidades de etileno y pequeñas cantidades de metano, etano y alfa olefinas.

Reacciones básicas

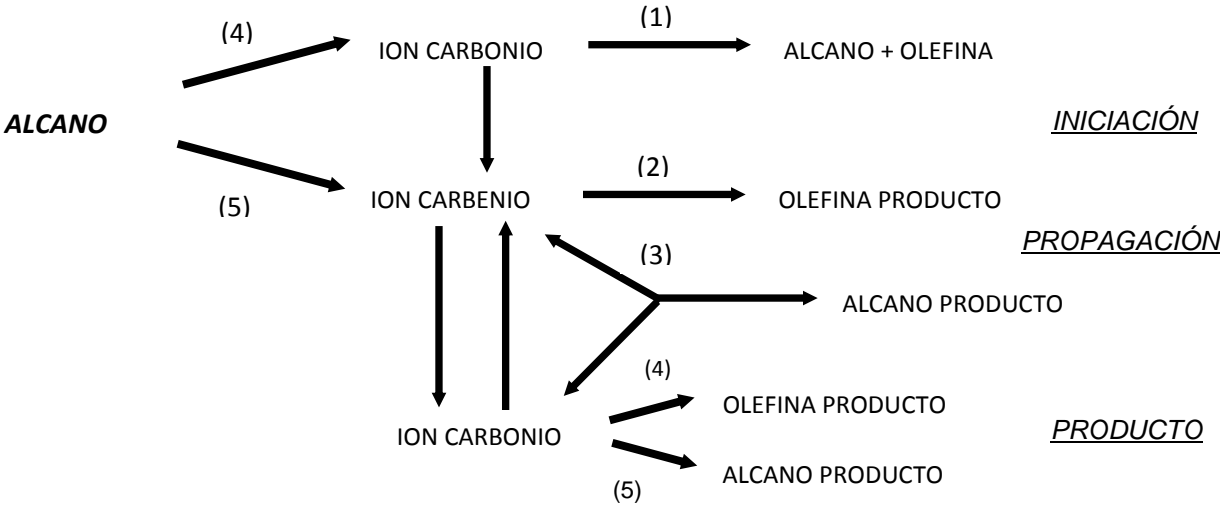
| | | | | |
|----|------------------|-----|---|-----------------------|
| a) | Parafinas | (1) | → | Parafinas + Olefinas |
| b) | Alquilnaftenos | (1) | → | Naftenos + Olefinas |
| c) | Naftenos | (1) | → | Olefinas |
| d) | Naftenos | (2) | → | Aromáticos |
| e) | Alquilaromáticos | (1) | → | Aromáticos + Olefinas |
| f) | Olefinas | (3) | → | Iso-Olefinas |
| g) | Olefinas | (4) | → | Parafinas |

- 1) Desintegración
- 2) Deshidrogenación
- 3) Isomerización
- 4) Transferencia de hidrógeno

Las reacciones principales son:

- Desintegración – Escisión beta
- Transferencia de hidrógeno

Desintegración vía ion carbonio y carbenio



- (1) Desintegración pirolítica.
- (2) Escisión beta.
- (3) + Alcano
- (4) - H+ Bronsted
- (5) +H- Lewis

Mecanismos de reacciones principales:

Principales reacciones:

- **Desintegración térmica:**

Radicales libres.

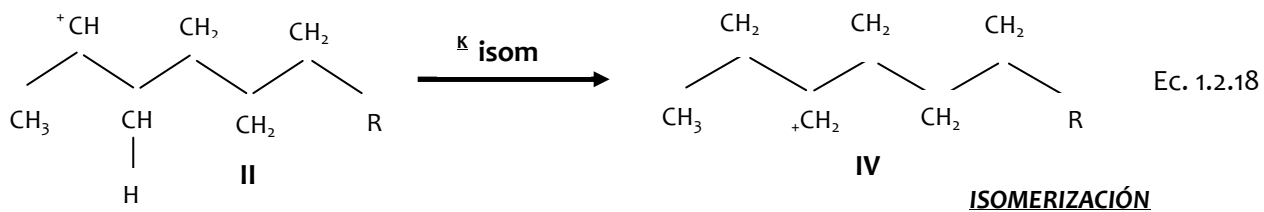
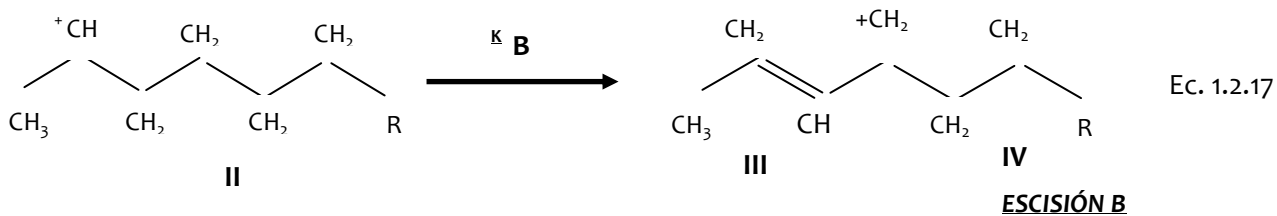
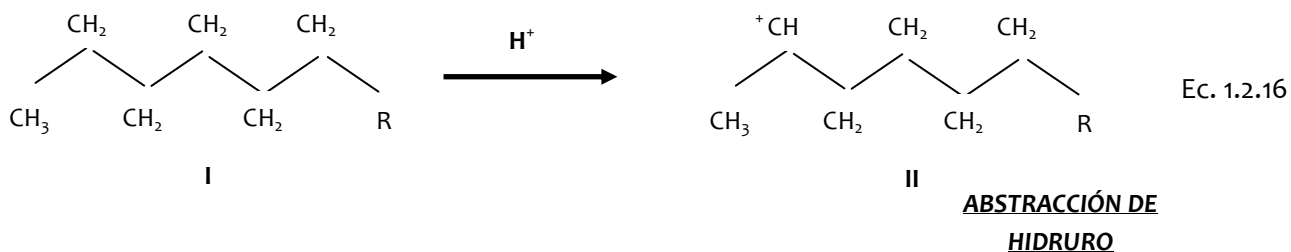
- **Desintegración catalítica:**

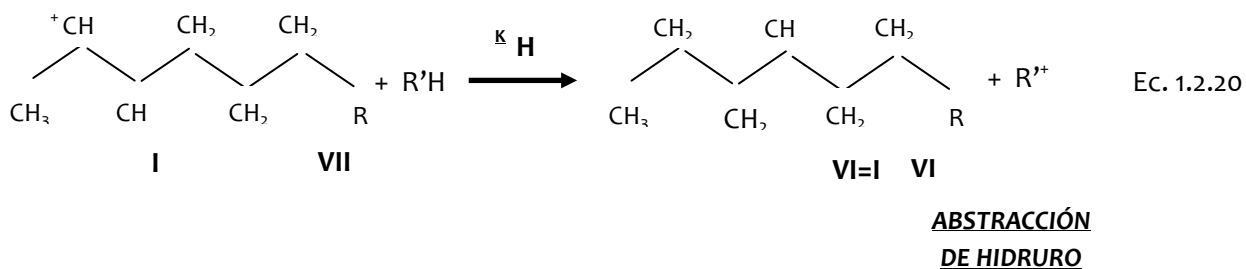
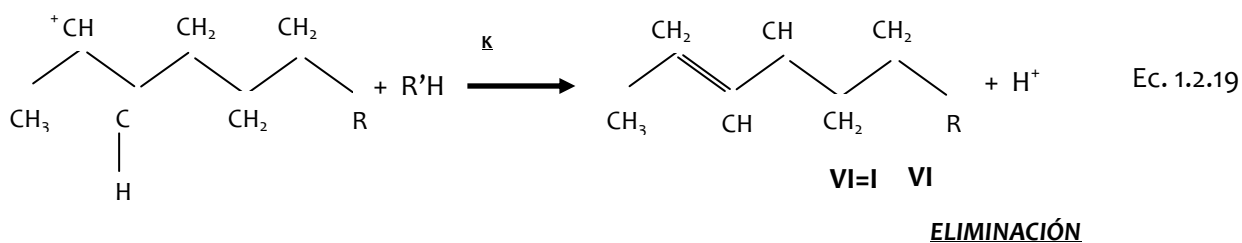
Ion carbonio

Ion Carbenio

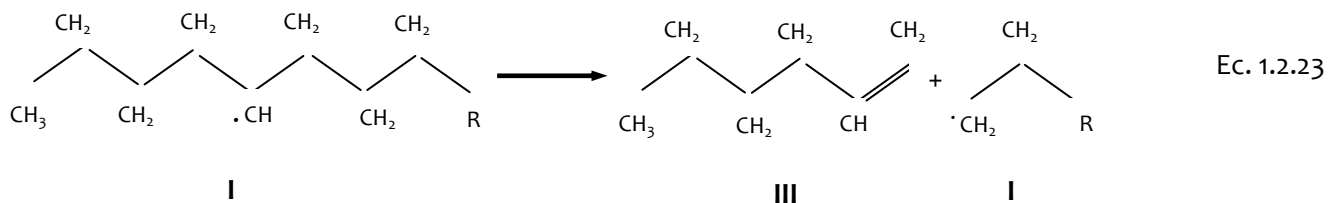
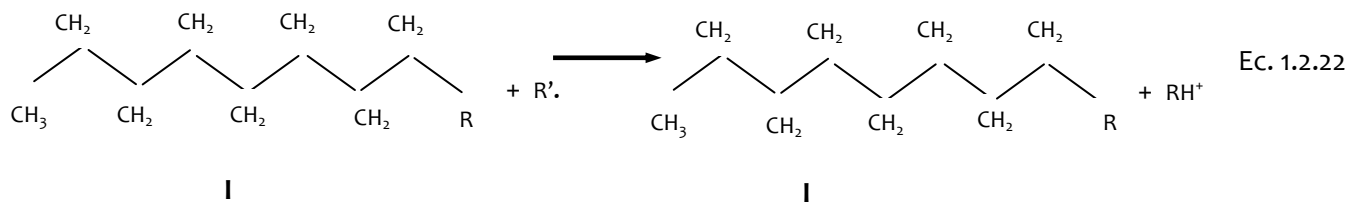
- **Deshidrogenación / Formación de coque.**

Desintegración catalítica de alcanos por el mecanismo del ion carbonio

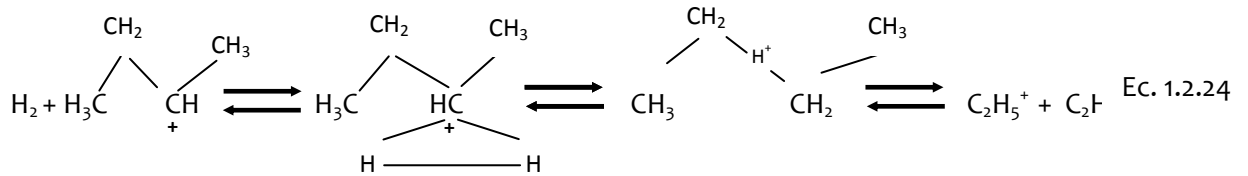
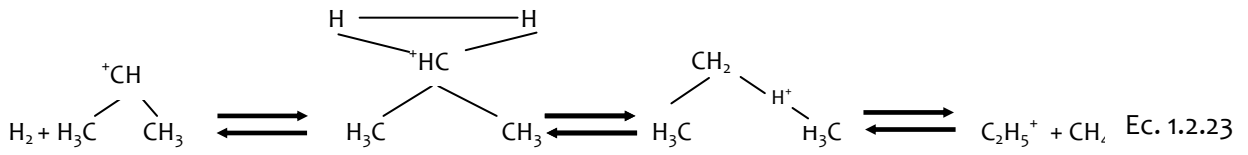
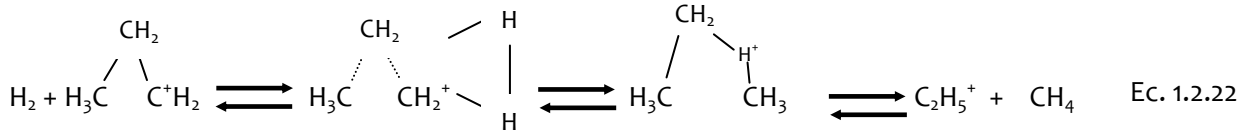




Reacciones de desintegración térmica que involucran formación de radicales libres y desintegración no selectiva

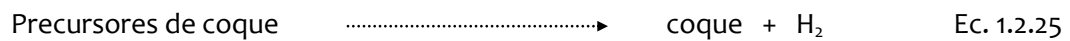


Desintegración catalítica por el método del ion carbonio

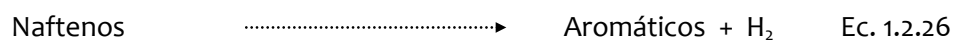


El hidrógeno se produce principalmente por la deshidrogenación causada por los metales y la formación de coque.

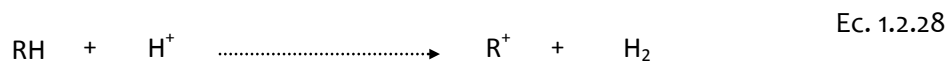
- **Polimerización, condensación y ciclización.**



- **Deshidrogenación .**



- **Abstracción de Hidruro.**



1.3 IMPUREZAS QUE AFECTAN LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR

En los años recientes las refinerías han tenido que procesar crudos más pesados. Las unidades de desintegración catalítica, como las principales unidades de conversión, están siendo diseñadas para procesar diferentes tipos de cargas. Hoy en día las cargas alimentadas a las FCC son más pesadas y por lo tanto con mayor nivel de impurezas como pueden ser nitrógeno, azufre y diferentes metales. Estas impurezas tienen un efecto negativo en el comportamiento de la actividad del catalizador y en el desempeño de la unidad.

Es esencial entender la naturaleza y los efectos de estos contaminantes para la correcta selección de la carga y del catalizador así como para entender la problemática de la unidad.

La mayoría de estas impurezas en la alimentación a la FCC existen como compuestos orgánicos de cadena larga, los contaminantes más comunes son:

- ⇒ Nitrógeno
- ⇒ Azufre
- ⇒ Níquel
- ⇒ Vanadio
- ⇒ Sodio

Excepto el azufre, todos los contaminantes envenenan el catalizador de la FCC causando la pérdida de habilidad para generar productos de alto valor agregado. El azufre en la carga incrementa los costos de operación ya que se requerirá de tratamientos adicionales que permitan que los productos cumplan con las especificaciones de calidad, así como las regulaciones ambientales.

Nitrógeno:

Cuando nos referimos a nitrógeno en la carga de FCC son los compuestos orgánicos de nitrógeno que a menudo se reporta como nitrógeno básico o total. El nitrógeno total es la suma del nitrógeno básico y no básico.

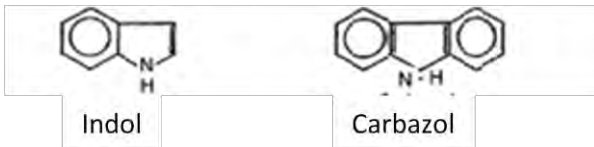
En el reactor una parte del nitrógeno se convierte en amoníaco o cianuro aumentando la rapidez de corrosión de los equipos en la sección de gases de la FCC. También remueve la protección por sulfato y expone el metal base. Esta corrosión genera hidrógeno atómico que puede ocasionar ampollamiento por hidrógeno.

El nitrógeno actúa como un veneno temporal del catalizador, ya que reduce su actividad bloqueando los sitios ácidos disponibles para promover las reacciones de desintegración. Una alimentación con concentraciones de nitrógeno total por debajo de 1,000 ppm se considera no perjudicial a la actividad, pero con niveles por arriba de 1,500 ppm de nitrógeno total, la actividad puede ser seriamente afectada.

El nitrógeno en la alimentación es convertido a amoniaco (NH_3) y cianuros (CN^-) por las reacciones de desintegración, compuestos de óxidos de nitrógeno (NO_x) y trazas de amoniaco (NH_3) en el regenerador. El NH_3 y los CN^- causan obstrucción y corrosión, mientras que los NO_x y NH_3 en el gas efluente pueden causar problemas ambientales.

Los principales compuestos nitrogenados encontrados en las cargas a FCC son:

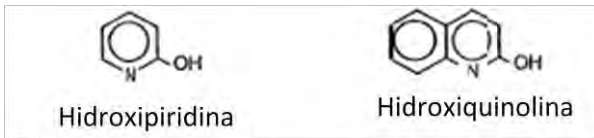
⇒ Compuestos con nitrógeno neutral:



⇒ Compuestos con nitrógeno básico:



⇒ Compuestos con nitrógeno no básico:



Azufre

Las cargas a las FCC contienen el azufre como compuestos de azufre orgánico, como los mercaptanos, sulfuros y tiofenos

El azufre es tan indeseable en la carga fresca de una unidad FCC como lo es en la alimentación para cualquier planta en una refinería, ya que causa la corrosión de equipo y también aumenta la dificultad y costo del tratamiento de los productos. El 50% del azufre contenido en la carga fresca es convertido a H_2S .

El H_2S es formado principalmente por la descomposición catalítica de compuestos de azufre no tiofenos (sin anillos). Por ejemplo: para cargas hidrotratadas con un 78% de conversión; más o menos el 50 % en peso del azufre contenido en la carga se convierte en H_2S y el resto se distribuye de la siguiente manera:

6 % en peso se va a gasolina

23 % en peso se va a ACL

15 % en peso se va con el aceite decantado

1 % en peso se va con el catalizador hacia el regenerador

Los compuestos de azufre con anillos (Tiofénicos) se craquean más lentamente y los tiofenos no craqueados terminan en la gasolina, ACL y aceite decantado.

El contenido de azufre para una gasolina FCC con un punto final de ebullición de 204°C (400°F) será más o menos sobre el 10 % del contenido en la carga fresca, pero se incrementará muy rápidamente si el punto final de ebullición se eleva por arriba de 204°C (400°F). Algunos compuestos aromáticos con azufre no son convertidos, por lo que pueden encontrarse en el ACL y aceite decantado disminuyendo la conversión y los rendimientos de gasolina.

Metales.

Los metales como níquel, vanadio y sodio están presentes en el petróleo crudo. Estos metales están concentrados en rangos altos de ebullición, como en los fondos de las columnas atmosféricas o residuos de vacío a menos que sean llevados con los gasóleos por arrastre. Los metales por sí mismos catalizan y promueven reacciones indeseables de deshidrogenación y condensación. La mayoría de los metales se vuelven más activos cuando se depositan en el catalizador.

Níquel

El níquel promueve las reacciones de deshidrogenación produciendo un impacto en la operación de la unidad FCC, ya que al incrementar la producción de hidrógeno de manera considerable, ocasiona mayor carga al compresor de gases húmedos lo cual podría rebasar la capacidad del mismo y se requeriría disminuir la carga al raiser o disminuir la conversión. Por lo tanto los indicadores que nos permiten ver la afectación por níquel son:

⇒ Relación hidrógeno / metano

La cual nos indica si aumentan o no las reacciones de deshidrogenación. Sin embargo esta relación es sensible a la temperatura del reactor y el tipo de catalizador, por lo cual es necesario analizar también:

⇒ Volumen de hidrógeno por barril de alimentación

En ocasiones es utilizado el antimonio para pasivar el efecto del níquel en el catalizador de equilibrio, comúnmente para valores mayores de 1000 ppm de níquel.

Vanadio

También promueve las reacciones de deshidrogenación pero menos que el níquel. La contribución del vanadio en la producción de hidrógeno es de 20 % a 50 % respecto a la del níquel pero el vanadio es un veneno mucho más severo. A diferencia del níquel, el vanadio no permanece en la superficie del catalizador, éste migra hacia la parte interna del catalizador y destruye la estructura de cristal de la zeolita por lo que el área superficial y la actividad del catalizador se pierde permanentemente.

El vanadio forma parte de moléculas organo-metálicas de alto peso molecular. Cuando estas moléculas pesadas son craqueadas, el carbón residual contiene el vanadio que es depositado en el catalizador. Durante la regeneración el carbón es quemado y entonces el vanadio es convertido a óxido de vanadio, como pentóxido de vanadio (V_2O_5). El V_2O_5 se funde a $690^\circ C$ lo cual permite destruir la estructura zeolítica a condiciones normales de operación del regenerador. Además el V_2O_5 es móvil y puede ir de una molécula a otra.

Hay varias teorías acerca de la química del envenenamiento por vanadio. La más prominente involucra la conversión de V_2O_5 en ácido vanádico (H_3VO_4) en las condiciones del regenerador. El ácido vanádico, a través de la hidrólisis extrae la alúmina tetraédrica en la estructura cristalizada de la zeolita y hace que se colapse.

La severidad del envenenamiento por vanadio depende de los siguientes factores:

1. **Concentración de vanadio.** Concentraciones arriba de 2000 ppm en el catalizador de equilibrio produce la paliación.
2. **Temperatura del regenerador.** Temperaturas superiores a $677^\circ C$ en el regenerador exceden el punto de fusión de los óxidos de vanadio, incrementando su movilidad, esto permite que el vanadio encuentre más sitios zeolíticos. Esta desactivación es adicional a la desactivación hidrotérmica que pueda causar por sí sólo la alta temperatura.
3. **Modo de combustión.** Los regeneradores de combustión completa producen un catalizador limpio incrementando la producción de pentóxido de vanadio por el exceso de oxígeno.
4. **Sodio.** El vanadio y el sodio reaccionan para formar el vanadato de sodio. Esta mezcla tiene un punto de fusión bajo ($649^\circ C$) e incrementa la movilidad del vanadio.
5. **Vapor.** El vapor reacciona con el V_2O_5 para formar ácido vanádico volátil. El ácido vanádico, a través de la hidrólisis, extrae la alúmina tetraédrica en la estructura cristalizada de la zeolita y hace que se colapse.
6. **Tipo de catalizador.** El contenido de alúmina, el contenido de tierras raras y el tipo y cantidad de zeolita afecta la tolerancia del catalizador al envenenamiento por vanadio.
7. **Relación de adición de catalizador.** Una alta relación diluye la concentración de metales y permite un menor tiempo para que el vanadio se oxide completamente.

Metales alcalinos.

Los metales alcalinos en general y el sodio en particular, son dañinos para el catalizador de FCC.

El sodio desactiva permanentemente el catalizador al neutralizar los sitios ácidos. En el regenerador causa que la zeolita se colapse, principalmente en presencia de vanadio.

La fuente de sodio puede ser:

- ⇒ Sodio en el catalizador fresco. El catalizador fresco contiene sodio como parte del proceso de fabricación.
- ⇒ Sodio en la carga, llamado sodio adicionado.

Para los propósitos prácticos se considera que los efectos adversos del sodio son los mismos independientemente de su origen.

El sodio usualmente aparece como cloruro de sodio. Los cloruros tienden a reactivar los metales en el catalizador al redistribuir los metales en el catalizador de equilibrio y les permite que puedan causar más daño.

Otros metales.

El hierro usualmente presente en la carga de las FCC's como hierro atrapado y no como catalíticamente activo. La trampa de hierro se refiere al procesamiento y manejo de varios productos derivados de la corrosión corrientes arriba.

El cobre es tan activo como el níquel pero su presencia en la carga es mínima.

CAPÍTULO 2

PROCESO DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA FLUIDA

2.1 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO FCC

La desintegración catalítica fluida (FCC) continua juega un papel importante en una refinería integrada como uno de los principales procesos de conversión. Para muchas refinerías la desintegración catalítica es la llave al aprovechamiento en aquellos en los que la operación exitosa de las unidades determina si la refinería puede o no competir en el mercado actual.

Aproximadamente 350 unidades de desintegración catalítica están operando alrededor del mundo, con una capacidad de procesamiento total por arriba de 12.7 millones de barriles por día. La mayoría de las unidades FCC existentes han sido diseñadas o modificadas por 6 de los mayores licenciadores de tecnologías:

1. ABB Lummus Global
2. Exxon Research of Engineering (ER&E)
3. Kellogg Brown & Root – KBR (Antes M.W. Kellogg Company)
4. Shell Oil Company
5. Stone & Webster Engineering Corporation (SWEC)/IFP
6. UOP (Universal Oil Product)

De las figuras 2.1 a 2.3 contienen esquemas típicos de las configuraciones de las unidades ofrecidas por algunos licenciadores. Aunque las configuraciones mecánicas de las unidades FCC individuales pueden diferir, su objetivo común es escalar el bajo valor de la corriente de alimentación a productos más valiosos. Alrededor del mundo, cerca de 45% de todas las gasolinas provienen de unidades FCC o unidades subsecuentes como las unidades de alquilación.

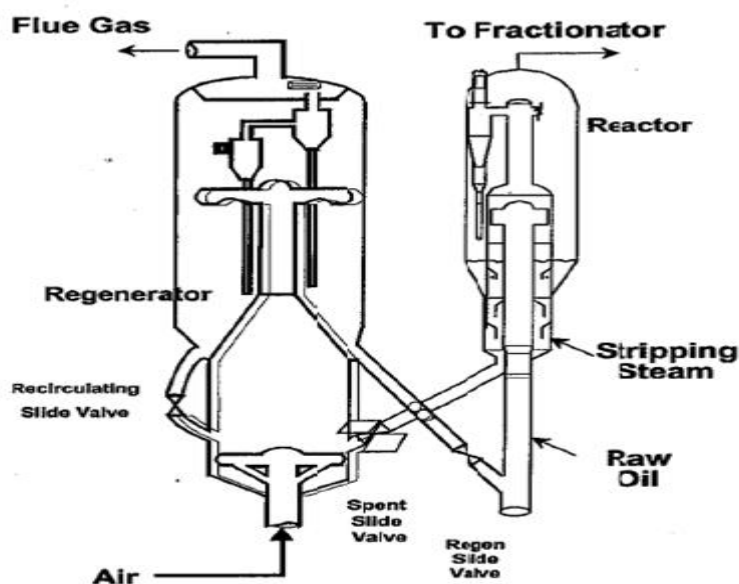


Figura 2.1 FCC esquema de UOP

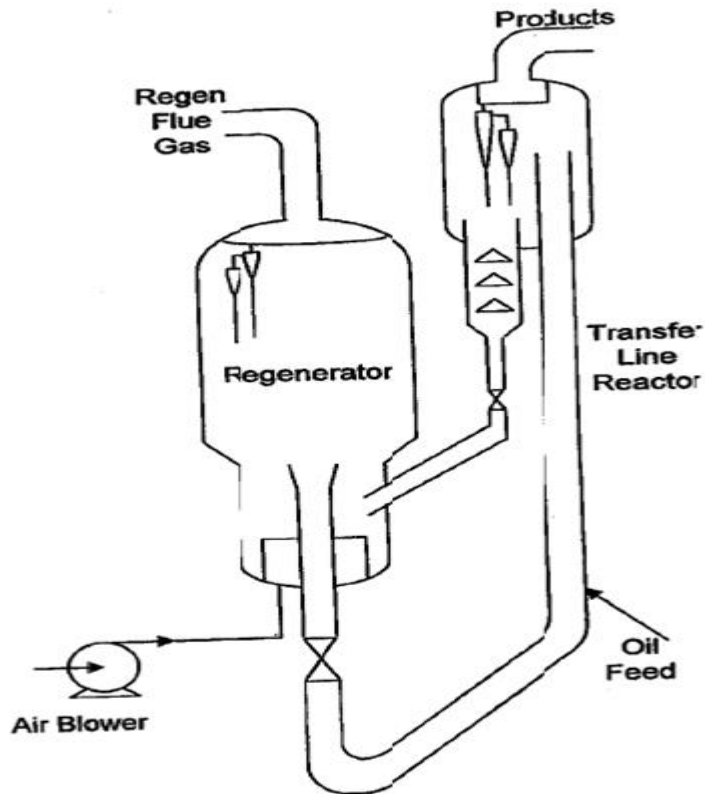


Figura 2.2 Esquema típico flexicracker de Exxon

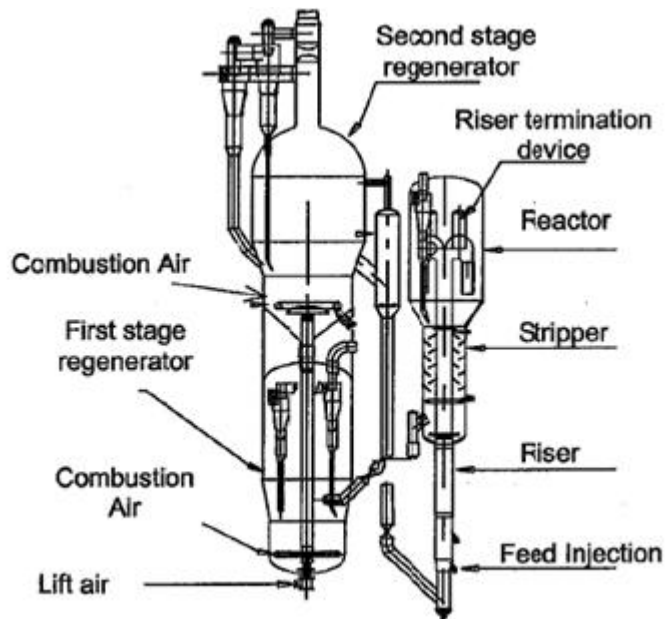


Figura 2.3 Unidad FCC agrupada esquema de la ingeniería Stone & Webster Corporation

Desde que inició la primera unidad comercial FCC en 1942, se han hecho muchas mejoras. Estas mejoras han realzado la confiabilidad mecánica de las unidades y su habilidad para desintegrar cargas más pesadas y de menor valor. La FCC tiene una historia notable de adaptación a los cambios continuos en la demanda del mercado. La tabla 2-1 muestra un buen número de desarrollos en la historia del proceso.

TABLA 2-1
LA EVOLUCION DEL PROCESO FCC

| | |
|--------|---|
| 1915 | McAfee de Gulf Refining Co. descubrió que un catalizador de cloruro de aluminio de Friedel-Crafts desintegró catalíticamente un aceite pesado. |
| 1936 | El uso de arcilla natural como catalizador mejoró la eficiencia de la desintegración. |
| 1938 | se formó la asociación de investigación de catalizadores (CRA). Los miembros fundadores del la CRA fueron: Standard de New Jersey (Exxon), Standard de Indiana (Amoco), Compañía Anglo-Iranian Oil (BP Oil), la compañía texana (Texaco), la compañía M.W. Kellogg y I.G. Farben. |
| 1942 | Aparecen las primeras plantas de lecho fluidizado con catalizadores en polvo. La primera unidad comercial FCC (modelo I de diseño de flujo ascendente) se puso en operación en la refinería Baton Rouge, de Standard de New Jersey en Louisiana. |
| 1943 | La primera unidad FCC de flujo descendente fue puesta en operación. La primera unidad de desintegración térmica (TCC) fue puesta en operación. |
| 1947 | Se construyó la primea unidad FCC del tipo UOP, Kellogg introdujo el modelo tipo III de unidades FCC. |
| 1948 | La división Davison de W.R. Grace & Co. desarrollaron un catalizador de FCC microesferoidal. |
| 1950's | Evoluciona los diseños de procesos de lechos de desintegración. |
| 1950 | se desarrolla la desintegración catalítica Thermoform (TCC) por Socony-Vacuum en la cual ya se utilizaba un lecho catalítico en movimiento levantado por aire Simultáneamente, se desarrolla la desintegración catalítica fluidizada por Houdry. |
| 1951 | M.W. Kellogg introdujo el diseño Orthoflow. |
| 1952 | Toma ventaja el proceso FCC al ser menos compleja y su construcción era más económica |
| 1954 | Se introducen catalizadores de alta alúmina (Al ₂ O ₂). |
| 1956 | Shell inventó el raiser de desintegración. |
| 1964 | Mobil Oil desarrolló catalizadores de FCC con contenido de tierras raras tipo USY y ReY. |
| 1974 | Mobil Oil introdujo el promotor de CO. |

Las unidades FCC usan un catalizador microesférico el cual tiene propiedades parecidas a las de un líquido cuando es aireado con gas. El propósito principal de las unidades es convertir las fracciones del petróleo de alto punto de ebullición llamadas gasóleos, a ligeros valiosos, gasolina de alto octano y aceite de calentamiento. El gasóleo es la porción del petróleo crudo que comúnmente destila en un rango entre 330°C a 550°C (650°F y 1050°F). Las propiedades de la alimentación son discutidas en el capítulo 1.

La unidad de destilación atmosférica de crudo es la primera unidad en el proceso de refinación. Aquí el petróleo crudo es destilado en varios productos intermedios: nafta, kerosina, diesel y gasóleos. Las porciones más pesadas del crudo los cuales no pueden ser destilados en la torre atmosférica, son calentadas y enviadas a la torre de vacío donde son separados en gasóleos y residuo de vacío. El residuo de la torre de vacío es enviado a procesos adicionales como coquización retardada, unidades desasfaltadoras, reductoras de viscosidad o es comercializado como combustóleo o como asfalto para carreteras.

Los gasóleos convencionalmente alimentados a una unidad de desintegración catalítica provienen principalmente de la columna atmosférica, de las columnas de vacío y de coquización retardada. Además un buen número de refinerías mezclan algo de residuo atmosférico y residuo de vacío con la alimentación para ser procesado en las unidades FCC.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA FLUIDA POR SECCIONES

El proceso de FCC es muy complejo. Para mayor claridad, la descripción del proceso tiene que ser fraccionada en 6 secciones separadas.

- Precalentamiento de carga.
- Raiser – reactor – agotador.
- Regenerador – recuperación de calor y catalizador.
- Fraccionadora principal.
- Planta de gas.
- Sección de tratamiento.

PRECALENTAMIENTO DE CARGA:

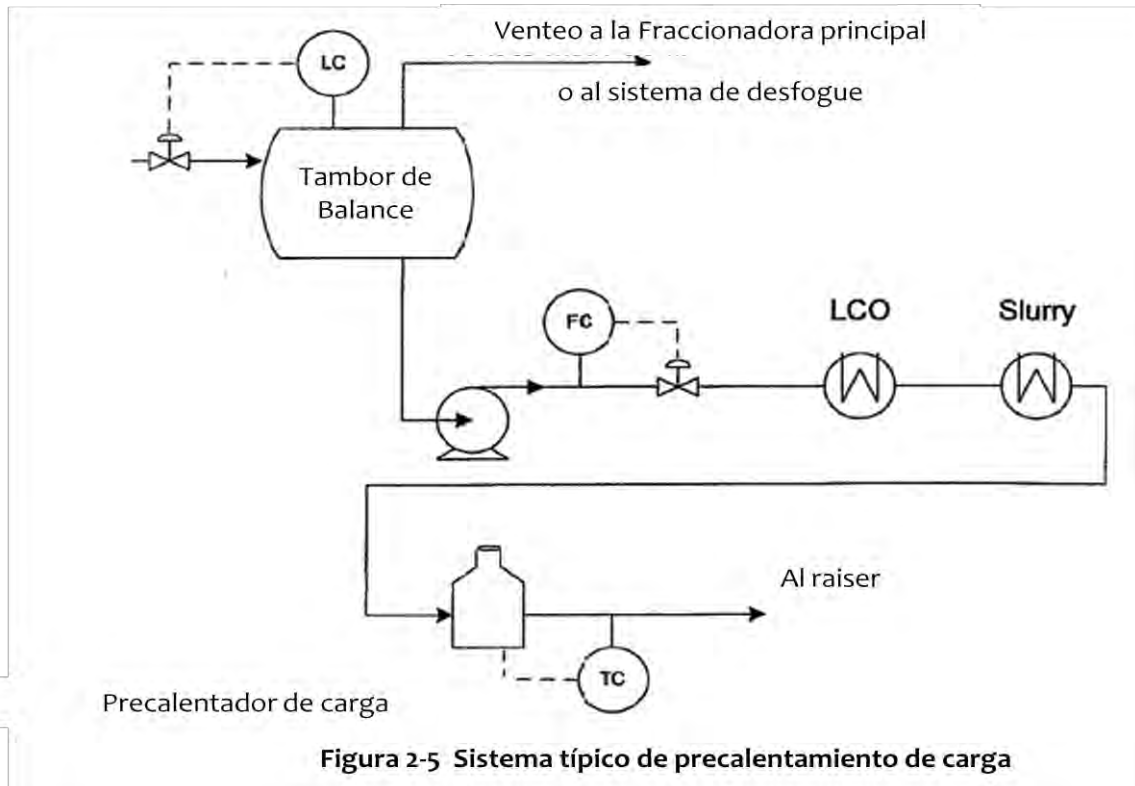
La mayoría de las refinerías producen suficiente gasóleo para cumplir con la demanda de las unidades de desintegración catalítica. Sin embargo, en aquellas unidades en las que no se cumple la demanda de producción de gasóleos, de acuerdo a la capacidad de las desintegradoras catalíticas, puede ser económico comprar un suplemento para la alimentación a la FCC o mezclar algunos residuos. El gasóleo producido por la refinería y el suplemento para la carga a FCC son generalmente combinados y enviados al tanque de balance de carga, el cual provee un flujo uniforme a la bomba de carga. Este tanque puede también separar algo de agua o vapor que pudiera contener la alimentación.

Del tanque de balance, la alimentación es normalmente calentada hasta 260°C a 370°C (500°F a 700°F). La recirculación de los fondos de la fraccionadora principal y/o un calentador a fuego directo son las fuentes usuales de calor. La alimentación es primero enviada a través de los intercambiadores, donde recibe calor de las corrientes calientes de la fraccionadora principal. El reflujo superior de la fraccionadora principal, el aceite cíclico ligero, y la recirculación de fondos

de la fraccionadora principal son usados comúnmente (figura 2-5). La remoción de calor de la fraccionadora principal es tan importante como lo es el precalentamiento de la carga.

La mayoría de las unidades FCC usan un calentador a fuego directo para el calentamiento final de la carga a la FCC. El precalentamiento de la carga provee control sobre la relación catalizador – aceite.

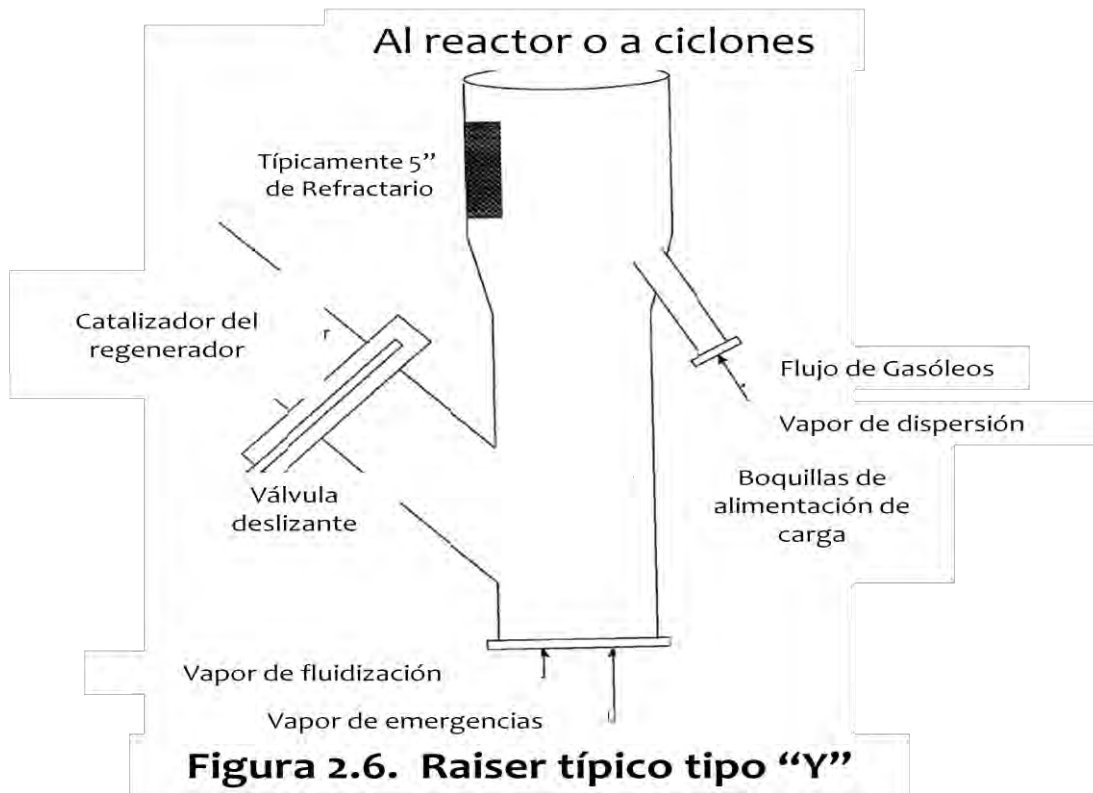
Una forma de lograrlo es incrementar la temperatura de precalentamiento de la carga lo cual permite incrementar los rendimientos.



RAISER – REACTOR – AGOTADOR:

El reactor –regenerador es el corazón del proceso FCC. En una unidad de desintegración catalítica moderna, virtualmente todas las reacciones ocurrirán en 1.5 a 3.0 segundos, antes de que el catalizador y los productos sean separados en el reactor.

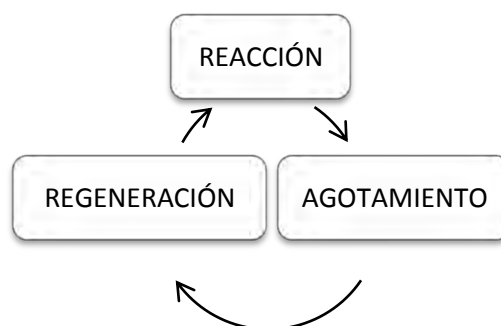
Del precalentamiento, la carga entra al raiser cerca de la base, donde entra en contacto con el catalizador regenerado (ver figura 1.6). La relación Catalizador-Aceite normalmente está en el rango de 4:1 a 9:1 en peso. El calor absorbido por el catalizador en el regenerador provee la energía para calentar la carga hasta la temperatura deseada en el reactor. Las reacciones que ocurren en el raiser son endotérmicas (se requiere suministrarle energía). La circulación de catalizador provee esta energía. Los rangos típicos de temperatura del catalizador regenerado están entre 677°C y 732°C (1250°F y 1350°F).



En la sección de conversión se realizan tres operaciones importantes:

1. **Reacción:** Consiste en la desintegración de los hidrocarburos por contacto con catalizador activo caliente y separación mecánica posterior de los productos desintegrados vaporizados del catalizador gastado mediante ciclones.
2. **Agotamiento:** Para eliminar los hidrocarburos adsorbidos en el catalizador gastado mediante arrastre con vapor.
3. **Regeneración:** Consiste en el quemado del coque adherido al catalizador gastado, por contacto con aire y separación mecánica posterior del catalizador limpio arrastrado por los gases de combustión, utilizando ciclones.

Estas etapas se encuentran ligadas en un ciclo continuo como se muestra en la siguiente figura.



El ciclo de procesamiento se inicia en el punto en que confluyen la carga y el catalizador activo, en la base del riser-reactor. El catalizador proviene de la línea de transferencia hacia los puntos de inyección de carga y su flujo se controla mediante una válvula tipo tapón. El catalizador que fluye por esta línea se fluidiza con aire y con vapor.

La carga fresca se inyecta en la parte inferior del riser-reactor a través de boquillas de atomización localizadas alrededor del riser-reactor. La transferencia de calor del catalizador regenerado vaporiza la carga, llevándola a la temperatura de reacción y proporcionando el calor necesario para el craqueo. Las reacciones de desintegración comienzan tan pronto como la carga es vaporizada. La expansión volumétrica de los vapores que son generados tiene la fuerza motriz principal para arrastrar el catalizador hacia la parte superior del raiser. El catalizador y productos son separados rápidamente en el reactor. Sin embargo algunas reacciones catalíticas térmicas y no selectivas continúan. Varias refinerías están modificando el aparato de terminación del raiser para minimizar esas reacciones.

El raiser es un tubo vertical. Usualmente tiene de 10 a 13 cm (4 a 5 pulgadas) de espesor, de forro refractario para aislamiento y resistencia a la abrasión. Los raiser típicos tienen 60 a 180 cm de diámetro (2 a 6 pies) y 25 a 30 metros de largo (75 a 120 pies). El raiser ideal simula a un reactor de flujo pistón cuando el catalizador y el vapor viajan la longitud del raiser con el mínimo mezclado.

La eficiencia en el contacto entre el catalizador y la alimentación es crítica para lograr las reacciones de desintegración deseadas. Comúnmente se usa vapor de agua para atomizar la alimentación. Una buena atomización del aceite incrementa la disponibilidad de carga a los sitios ácidos activos del catalizador. Con catalizadores de zeolita altamente activa, virtualmente todas las reacciones de cracking se llevaran a cabo en 3 segundos o menos.

La temperatura de salida del riser-reactor se controla con la cantidad de catalizador admitido por la válvula “deslizante”.

En la parte superior del riser-reactor se dispone de un sistema de enfriamiento súbito o apagado, para reducir rápidamente la temperatura del efluente, con el objeto de minimizar las reacciones secundarias. Este sistema consiste en una serie de boquillas uniformemente espaciadas alrededor de la sección superior del riser-reactor a través de las cuales se inyecta vapor de apagado. Los vapores de la reacción salen del separador a través de los ciclones superiores y fluyen hacia el fraccionador principal.

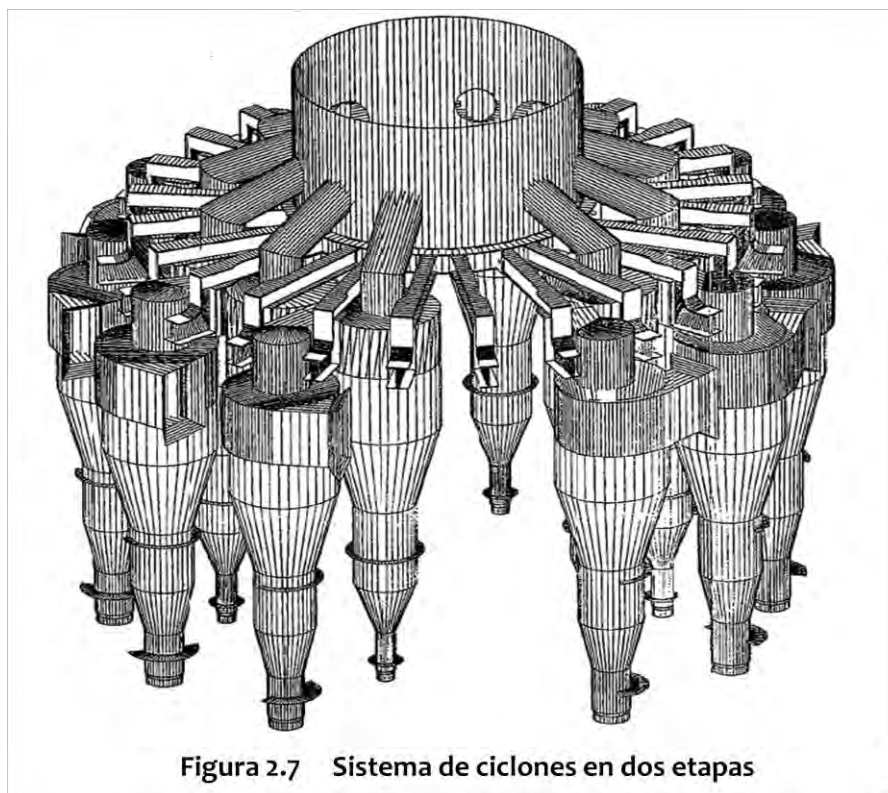
Los raiser normalmente están diseñados para una velocidad de salida de vapor de 15.2 m/s a 22.8 m/s (50 ft/s a 75 ft/s). El tiempo de residencia promedio de los hidrocarburos es alrededor de 2 segundos (basados en las condiciones de salida). Como una consecuencia de las reacciones de desintegración, un material deficiente de hidrógeno llamado coque es depositado en el catalizador, reduciendo su actividad.

SEPARACIÓN DE CATALIZADOR

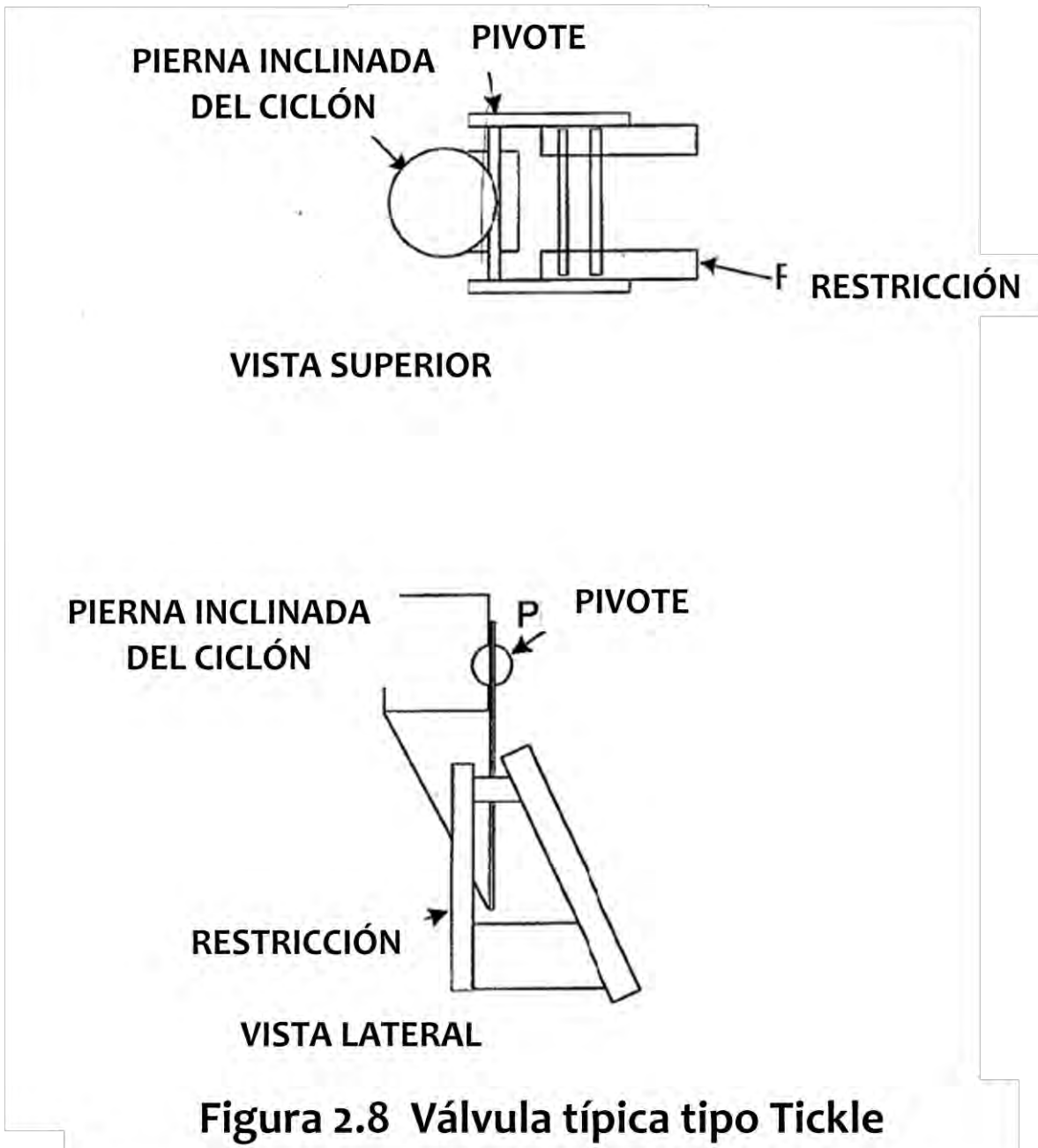
Después de salir del raiser, el catalizador entra al recipiente del reactor. En las operaciones actuales de las FCC, los reactores sirven como un alojamiento para los ciclones. En las primeras aplicaciones de FCC, el recipiente del reactor proveía una cama catalítica adicional, tan bien como siendo un aparato usado para la separación adicional de catalizador.

Casi cada unidad FCC emplea algunos tipos de aparatos de inercia de separación conectados en la terminación del raiser para separar el bulto de catalizador de los vapores. Un buen número de unidades utilizan un aparato deflector para cambiar la dirección del catalizador hacia abajo. En algunas unidades, el raiser está directamente enlazado a un banco de ciclones. El término “rough cut” corte áspero de ciclones generalmente se refiere a este tipo de arreglos. Estos esquemas separan aproximadamente 75% a 99% de catalizador de los vapores de productos.

La mayoría de las unidades FCC emplean ciclones sencillos o ciclones de dos etapas (figura 2.7) para separar las partículas de catalizador remanente de los vapores desintegrados. Los ciclones colectan y regresan el catalizador al agotador a través de las diplegs (tubo inclinado o pierna inclinada) y las válvulas flapper/trickle (ver figura 2.8). Los vapores de producto salen de los ciclones y fluyen hacia la fraccionadora principal para ser recuperados. La eficiencia típica de un sistema de ciclones de dos etapas es de 99.995 %.

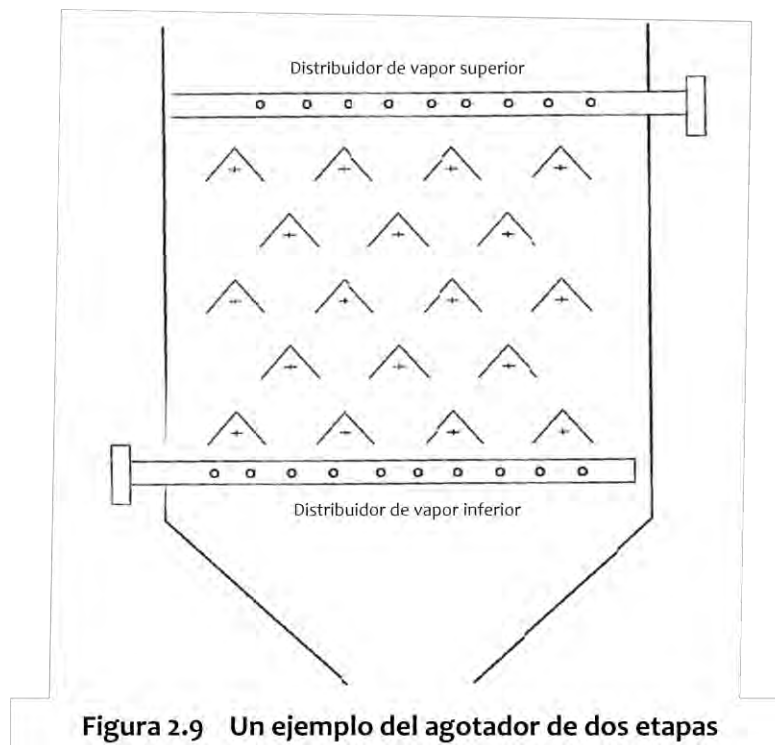


Es importante separar el catalizador de los vapores de producto tan pronto como entren al reactor. De otra manera el tiempo de contacto extendido o prolongado de los vapores con el catalizador en el alojamiento del reactor permitirá la desintegración catalítica no selectiva secuencial de los productos deseables. El tiempo de residencia extendido también promueve la desintegración térmica de los productos deseables.



SECCIÓN DE AGOTAMIENTO

Como el catalizador gastado cae dentro del agotador, los hidrocarburos son adsorbidos en la superficie del catalizador, los vapores de hidrocarburo llenan los poros del catalizador, y los vapores que entraron en el catalizador también caen al agotador. El vapor de agotamiento a una relación de 2 a 5 kg por cada 1000 kg de catalizador (2 a 5 lb por cada 1000 lb de catalizador) es principalmente usado para remover los hidrocarburos que entraron con las partículas de catalizador. El vapor de agotamiento no está direccionado a la desorción del hidrocarburo ni al hidrocarburo que llena los poros del catalizador. Sin embargo las reacciones continuas ocurren en el agotador. Estas reacciones son manejadas por la temperatura del reactor y el tiempo de residencia del catalizador en el agotador. Temperaturas más altas y tiempos de residencia más largos permiten conversiones de hidrocarburos adsorbidos en productos “limpios más ligeros”. Los diseños de agotadores con deflectores o sin deflectores (figura 2.9) están en uso comercial. Un agotador de diseño eficiente genera un contacto íntimo entre el catalizador y el vapor. Un agotador del reactor está comúnmente diseñado para una velocidad superficial de vapor de 0.23 m/seg (0.75 ft/seg) y una relación de flujo de catalizador de 2.4 kg a 3.4 kg/min m² (500 a 700 lb /min por ft²). Tan alto como el flujo la caída de catalizador tiende a la entrada del vapor, así reduciendo la efectividad del vapor de agotamiento.



Esto es importante para minimizar la cantidad de vapores de hidrocarburos que son acarreados al regenerador, pero no todos los vapores de hidrocarburos pueden ser desplazados de los poros del catalizador en el agotador. Una fracción de ellos es arrastrada hacia el regenerador con el catalizador gastado. Estos hidrocarburos Vapor/líquido tienen una relación carbón-hidrógeno mayor que el carbón en el catalizador.

Las desventajas de permitir que los hidrocarburos, ricos en hidrógeno, entren al regenerador son las siguientes:

- ⇒ Pérdida de producto líquido. Estos hidrocarburos que se queman en el regenerador podrían ser recuperados como productos líquidos
- ⇒ Pérdida de rendimientos. La combustión de hidrógeno a agua produce 3.7 veces más calor que la combustión de carbono a bióxido de carbono. El aumento en la temperatura del regenerador causada por el exceso de hidrocarburos podría exceder la temperatura límite de los internos del regenerador y forzar a reducir la relación de carga de la unidad y modo de operación.
- ⇒ Pérdida de actividad del catalizador. Las altas temperaturas en el regenerador, combinadas con la formación de vapor de agua en el regenerador, reducen la actividad del catalizador al destruir la estructura cristalina del catalizador.

El flujo de catalizador gastado al regenerador es típicamente controlado por una válvula deslizando hacia delante y hacia atrás. Esta válvula deslizando es controlada por el nivel de catalizador en el agotador. La altura del catalizador en el regenerador provee la cabeza de presión, la cual permite que el catalizador fluya hacia el regenerador. La superficie expuesta de la válvula deslizando es usualmente forrada con refractario para resistir la erosión. En algunos diseños de unidades FCC es usado aire de levantamiento para transportar el catalizador gastado al regenerador.

REGENERADOR Y LA RECUPERACIÓN DE CALOR DEL CATALIZADOR

El regenerador tiene dos funciones principales: restablecer la actividad del catalizador y suministrar el calor requerido para craquear la alimentación al reactor. El catalizador gastado entra al regenerador conteniendo entre 0.4% peso a 2.5% peso de coque, dependiendo de la calidad de la alimentación. Los compuestos de coque son: carbón, hidrógeno y trazas de azufre y nitrógeno. Estos son quemados de acuerdo a las siguientes reacciones.

| | Kcal/kg de | BTU/lb de |
|--|-----------------------|-----------------------|
| | C, H ₂ o S | C, H ₂ o S |
| $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ | 2,200 | 3,968 |
| $2C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ | 5,600 | 10,100 |
| $C + O_2 \rightarrow CO_2$ | 7,320 | 14,100 |
| $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ | 28,900 | 52,125 |
| $S + xO_2 \rightarrow SO_{2x}$ | 2,209 | 3,983 |
| $N + xO_2 \rightarrow NO_{2x}$ | 2,209 | 3,983 |

El aire provee el oxígeno para la combustión del coque y es suministrado por uno o más sopladores de aire. El soplador suministra el aire a una velocidad y presión suficiente para mantener la cama catalítica en estado fluido. El aire entra al regenerador a través de un distribuidor localizado cerca del fondo del recipiente. El diseño de un distribuidor de aire es importante para alcanzar, eficientemente y de manera confiable, la regeneración del catalizador. Los distribuidores de aire son típicamente diseñados para una caída de presión de 7 a 15 kPa (1 a 2 psi) para asegurar el flujo de aire positivo por todas las boquillas.

Existen dos regiones en el regenerador: la fase densa y la fase diluida. A las velocidades comunes en el regenerador, 0.6 a 1.2 m/s (2 ft/s a 4 ft/s), el bulto de partículas de catalizador están en la cama densa inmediatamente arriba del distribuidor de aire. La fase diluida es la región encima de la fase densa arriba en la entrada de los ciclones y tiene una concentración sustancialmente baja de catalizador.

VÁLVULAS DESLIZANTES Y STANDPIPES

Durante la regeneración, el nivel de coque en el catalizador se reduce a 0.05 % peso. Del regenerador el catalizador fluye hacia abajo a una línea de transfer comúnmente referida como standpipe. El standpipe provee la presión necesaria para que el catalizador circule por la unidad.

Los standpipes están dimensionados típicamente para flujos en un intervalo de 500 a 1500 kg/s/m² (100 a 300 lb/s/ft²) de circulación de catalizador. En muchos casos se arrastra suficiente gas combustible con el catalizador regenerado para mantenerlo fluidizado. Sin embargo los stand pipe muy largos requieren aireación externa para asegurar que el catalizador permanezca fluidizado. Un medio gaseoso como aire, vapor, nitrógeno o gas combustible se inyecta a lo largo del stand pipe. La densidad del catalizador en un stand pipe bien diseñado estará en el intervalo de 560 a 720 kg/m³ (35 a 45 lb/ft³).

El flujo de catalizador regenerado al raiser es comúnmente regulado por la válvula deslizante o por la válvula pistón. La operación de la válvula deslizante es similar a la de orificio variable. La operación de la válvula deslizante es a menudo controlada por la temperatura del reactor. Su función principal es la de suministrar suficiente catalizador para calentar la carga y alcanzar la temperatura de reacción.

FRACCIONADORA PRINCIPAL

El propósito del fraccionador principal o columna principal (fig. 2.10) es enfriar y recuperar los productos líquidos de los vapores provenientes del reactor. Los vapores de productos calientes provenientes del reactor fluyen al fraccionador principal cerca del fondo. El fraccionamiento es acompañado de condensación y revaporización de componentes de hidrocarburo, como los vapores que fluyen de manera ascendente a través de los platos de la torre. La operación del fraccionador principal es similar a la fraccionadora de crudo pero con dos diferencias: primero, los vapores calientes efluentes del reactor deben ser enfriados antes de que comience cualquier fraccionamiento. Segundo, largas cantidades de gas deberán viajar por el domo con la gasolina sin estabilizar para otras separaciones.

La sección de fondos de la columna principal provee una zona de transferencia de calor. Los vapores que salen del domo del reactor son enfriados por una corriente de recirculación. La recirculación de enfriamiento también sirve como un medio de lavado de la corriente de alimentación a la fraccionadora para arrastrar los finos de catalizador hacia el fondo de la torre. Un nivel de enfriamiento puede ser utilizado para mantener la temperatura del fondo de la fraccionadora por debajo de la temperatura de coquización, usualmente por debajo de 370°C (700°F).

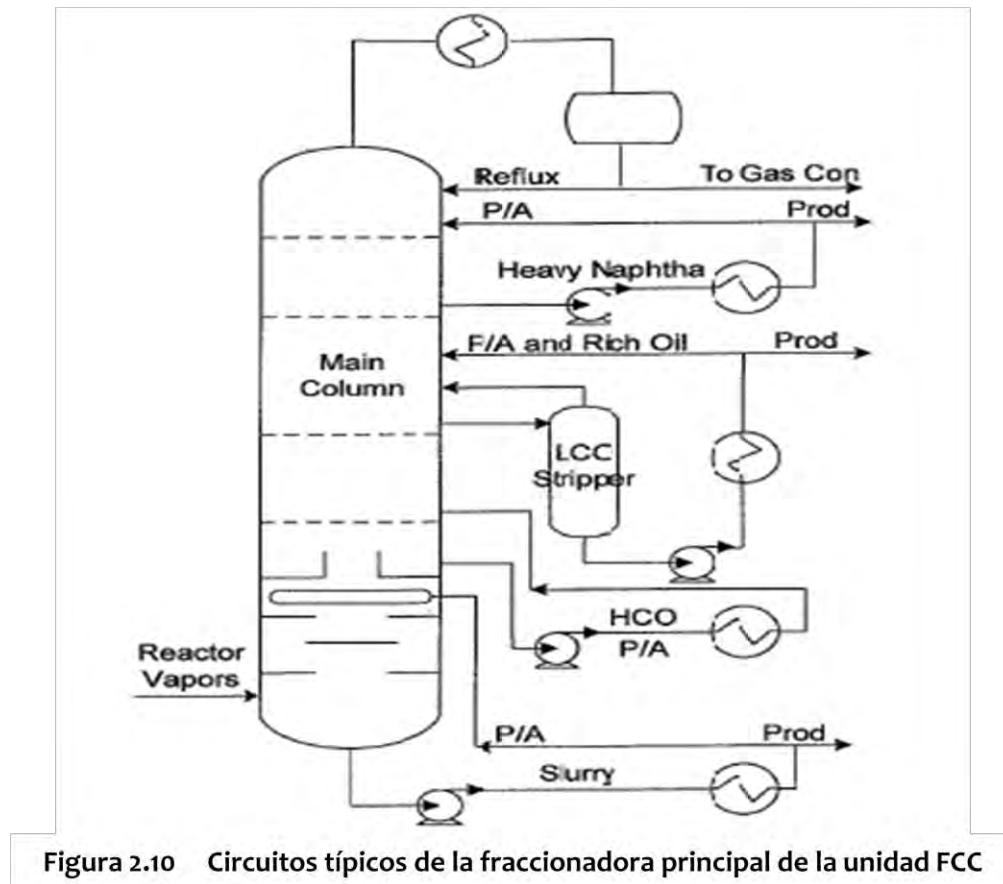


Figura 2.10 Circuitos típicos de la fraccionadora principal de la unidad FCC

El calor de la corriente del fondo de la fraccionadora es comúnmente usado para precalentar la carga fresca, para generar vapor, sirve como medio de calentamiento para los rehedidores de la planta de gas o como una combinación de estos servicios.

Los productos de fondo de la columna principal son llamados comúnmente slurry o aceite decantado. El aceite decantado es comúnmente usado como diluyente para el residuo de vacío para preparar el combustóleo. La alta calidad del aceite decantado (bajo azufre, bajos metales, bajas cenizas) puede ser usada como alimentación a las asfaltadoras.

Las primeras unidades FCC tenían catalizadores suaves y ciclones ineficientes con un arrastre substancial de catalizador hacia la fraccionadora principal donde éste era absorbido en el fondo. Estas unidades controlaron las pérdidas de catalizador de dos maneras. Primero, usar altas relaciones de reciclado para retornar el slurry al reactor. Segundo, el slurry pasa a través de separadores de slurry, ya sea por gravedad o centrífugos, para remover los finos de catalizador. Una corriente de lavado de la carga fue usada para arrastrar los finos recolectados del separador y retornarlos al raiser. Desde entonces, las mejoras en las propiedades físicas del catalizador de FCC y en los ciclones del reactor han disminuido el arrastre de catalizador. La mayoría de las unidades de hoy en día operan sin separadores. El aceite decantado es enviado directamente a tanques de almacenamiento. Los finos de catalizador se depositan en el fondo

del tanque, el cual es limpiado periódicamente. Algunas unidades continúan usando los separadores de slurry para minimizar el contenido de cenizas del aceite decantado.

Por arriba del producto de fondo, la columna principal es a menudo diseñada con tres cortes laterales posibles:

- ⇒ Aceite cíclico pesado (ACP ó HCO): usado como una corriente de recirculación, algunas veces como recirculación al raiser pero muy rara vez como un producto.
- ⇒ Aceite cíclico ligero (ACL ó LCO): usado como una corriente de recirculación, algunas veces como aceite de absorción en las plantas de gas y separado como producto para la mezcla de diesel.
- ⇒ Nafta pesada: usado como una corriente de recirculación, algunas veces como aceite de absorción en las plantas de gas y para la mezcla en la preparación de gasolinas.

PLANTA DE GAS

El objetivo de una planta de gas es el de separar la gasolina no-estabilizada y gases ligeros en gas combustible, C₃s y C₄s y gasolina. C₃s y C₄s incluyen propano, propileno, n-butano, isobutano, y butileno. El propileno y butileno son generalmente alquilados en una unidad de alquilación sulfúrica o hidrofluórica para producir gasolina de alto octanaje. Adicionalmente la mayoría de las plantas de gas incluyen también instalaciones de tratamiento para eliminar azufre de estos productos. La planta de gas suele constar de las siguientes secciones: circuito de compresión de gases, absorbedora, deetanizadora, debutanizadora y depropanizadora.

En el circuito de compresión de gases se reciben las corrientes que serán procesadas en esta sección. El hidrocarburo líquido (naftas) es separado en un acumulador y se alimenta a la torre absorbedora, y constituye una de las dos alimentaciones que tiene la torre. La descarga del compresor se condensa parcialmente en un enfriador de gases húmedos y representa la otra alimentación a la torre.

La torre absorbedora-deetanizadora consta de dos secciones. En la sección inferior se procesan las corrientes de nafta ligera y la mezcla de licuables para obtener como producto una corriente de gasolina libre de etano y ligeros. Esta gasolina deetanizada se manda a la debutanizadora. Con el fin de reducir la pérdida de propileno y más pesados, se alimenta a la torre una corriente de gasolina estabilizada que actúa como aceite de absorción. Por el domo se obtiene etano y más ligeros.

En la figura 2.11 se muestra un esquema típico de una planta de gas en las unidades FCC

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN A LA UNIDAD FCC

La simulación efectiva de una unidad FCC requiere de un profundo entendimiento de la cinética y la hidrodinámica combinada de los 2 reactores interconectados, el raiser y el regenerador. Es más, es crucial comprender los efectos de los 2 factores principales en las reacciones catalíticas, la alimentación y el catalizador. Aunque se han hecho numerosos esfuerzos para adicionar conocimiento a través de la simulación de la operación de la FCC y desarrollar sistemas catalíticos avanzados, una brecha relativa aparece en el área de la simulación de los efectos de la alimentación en los procesos FCC. En la desintegración catalítica fluida, la calidad de la alimentación es especialmente crítica por sus efectos en el balance de calor y esencialmente en la severidad de la desintegración, además de sus efectos fundamentales en la inherente desintegración de las estructuras moleculares. Las cargas a las FCC incluye corrientes directas de destilación, gasóleos de vacío, residuos atmosféricos y de vacío, los cuales son mezclas complejas de hidrocarburo, incrementando así el grado de complejidad del modelo de FCC. El número de componentes y tipos de hidrocarburos en la carga a la FCC se incrementa con el rango de ebullición, lo cual aumenta las dificultades en los grados de posibilidad de una identificación analítica.

El número teóricamente posible de los isómeros de parafinas nos da una idea de la complejidad del problema: pueden existir 75 isómeros con 10 átomos de carbono, así como para un número de carbono de 20, se pueden encontrar 36,600 isómeros parafínicos mientras que para un número de carbono de 100 el número de isómeros posiblemente existentes aumenta a 5.92×10^{39} .

Idealmente, el último objetivo en los procesamientos de FCC podría estar relacionado a la composición de la alimentación y obtener calidad y rendimiento de productos para condiciones particulares de operación. Sin embargo, como no es práctico por razones técnicas y económicas obtener una caracterización completa de las alimentaciones a las FCC, la industria desarrollo métodos para correlacionar propiedades combinadas de las propiedades de la carga con los productos de salida de la FCC.

Los métodos de caracterización pueden variar ampliamente. Se requieren diferentes métodos para los diferentes usos finales (por ejemplo, rutinas diarias para las unidades en operación, simulación de procesos, diseño de procesos, desarrollo de catalizadores, etc.). Cualquiera que sea el propósito, el entendimiento de las propiedades de la alimentación, la caracterización de la carga y las limitaciones analíticas es crucial.

Generalmente, uno puede distinguir 3 mayores tendencias en el área de la caracterización de la alimentación a las FCC:

- ⇒ Modelos paramétricos, el cual incorpora propiedades importantes de la carga en modelos matemáticos sin adicionar mucho conocimiento a cerca de el efecto actual de cada propiedad.

- ⇒ Modelos de agrupamiento (lump's), en el cual los diferentes tipos de hidrocarburos son seleccionados en grupos que son supuestos para caracterizar el comportamiento de la carga total de acuerdo a esquemas de pseudo-reacciones.
- ⇒ Cinética moderna de “eventos simples” para representar la carga, la cual permite la descripción de un mecanismo de desintegración catalítica basado en un mecanismo bien conocido de varias reacciones que envuelven la formación de iones carbenio.

Cada enfoque parece tener sus propias ventajas y desventajas según su finalidad y su aplicabilidad en el nivel de proceso real. Los modelos paramétricos son fácilmente aprobados en industrial para operaciones en tiempo real, porque implican propiedades que son fáciles de medir sobre una base diaria en cualquier laboratorio de refinería, Como la densidad de la alimentación, su punto de ebullición, índice de refracción, etc. La principal desventaja de modelos paramétricos es que son totalmente empíricos, y su falta de fundamento lo hace aplicable sólo para el proceso específico para los que fueron desarrollados, mientras que la gama de los datos de diseño originales restringe su exactitud.

Por otro lado, el más fundamentalmente basado en el modelo de agrupamiento está dirigido a proporcionar información de cómo afecta la calidad de la alimentación a las reacciones de desintegración. La idea general de esos modelos es definir agrupamientos de las parafinas, naftenos y aromáticos mientras se separa la carga total de la FCC en dos fracciones:

- a) La fracción pesada que contiene las cadenas largas de moléculas parafínicas, moléculas nafténicas y aromáticos poli cíclicos de alto número de carbono.
- b) La fracción ligera que envuelve moléculas de hidrocarburos con un número de carbono promedio de hasta 20.

La clara ventaja de este tipo de modelos es que ellos son consistentes con la teoría general de como cada grupo de hidrocarburos contribuye a la desintegración catalítica y por supuesto con evidencia experimental. Sin embargo los requerimientos de laboratorio para mediciones experimentales complejas no son convenientes y a menudo no son una opción práctica del todo para las refinerías, desde el punto de vista tanto económico como de capacidad de los laboratorios.

Finalmente, el más moderno y avanzado modelo cinético de eventos simples se aproxima a liderar lo relacionado a los parámetros cinéticos que son verdaderamente independientes de las calidades de bulto de la carga. Los análisis en la alimentación son realizados por cromatografía líquida y cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), sin embargo, la aplicación de cada modelo para la desintegración catalítica de cargas industriales de la FCC están lejos de ser prácticas, como resultado de la complejidad de los análisis y la correspondiente limitación computacional.

En paralelo a estas tres mayores tendencias en caracterización de la carga, se está haciendo un esfuerzo significativo para interrelacionar las propiedades de bulto de las fracciones de petróleo y producir técnicas para su caracterización molecular para fácil medición de propiedades del petróleo. En la caracterización de las fracciones de petróleo, se tienen dos esquemas de clasificación diferentes dominantes:

La primera es la clasificación de hidrocarburos de acuerdo a elementos estructurales, como son anillos aromáticos o nafténicos, carbonos aromáticos, etc., el cual se lleva a cabo principalmente por resonancia magnética nuclear (^1H NMR, ^{13}C NMR), espectroscopía y es pronosticado exitosamente por el método empírico de Van Ness y Van Westen comúnmente conocido como el método ndM.

La segunda clasificación corresponde al tipo molecular de los hidrocarburos contenidos en una fracción del petróleo, el cual es manejado por espectroscopía de masas con lo cual se predice satisfactoriamente las correlaciones empíricas de Riazi y Daubert.

¿Como afecta la calidad de la carga a la desintegración catalítica?

En el pasado, hace ya varias décadas, se establecieron experiencias significativas respecto al modo en el que las diferentes alimentaciones a la FCC influyen la conversión y rendimiento de productos así como la calidad de la desintegración catalítica. Esos esfuerzos de investigación fueron enfocados en definir la manera en la cual los diferentes tipos de hidrocarburos reaccionan en el ambiente de la FCC y entendiendo los efectos de los contaminantes no hidrocarburos en las operaciones de desintegración.

Cada tipo de hidrocarburo reacciona bajo las condiciones de desintegración catalítica de una manera definida. La mayor diferencia entre los hidrocarburos de un tipo en particular está en su craqueabilidad o alcance de la conversión para unas condiciones de operación definidas. En todo caso, para cada tipo de molécula, al aumentar el peso molecular o número de carbono se incrementa la craqueabilidad. Una variedad de reacciones primarias y secundarias se dan lugar durante la desintegración catalítica, estas incluyen ruptura de anillos, isomerización, ciclización, deshidrogenación, polimerización, transferencia de hidrógeno y condensación de poli aromáticos. Por lo tanto, los resultados de desintegración aun para una molécula simple como una parafina normal son complejos.

2.3. VARIABLES DE OPERACIÓN DEL PROCESO FCC

La sección reactor - regenerador es una de las principales secciones de la planta FCC, por lo cual es conveniente analizar las variables de esta sección de forma separada para cada uno de los equipos involucrados, es decir, se analizarán los efectos que tienen las variables de operación sobre el comportamiento del reactor y por separado se analizarán los efectos de las variables de operación en el regenerador.

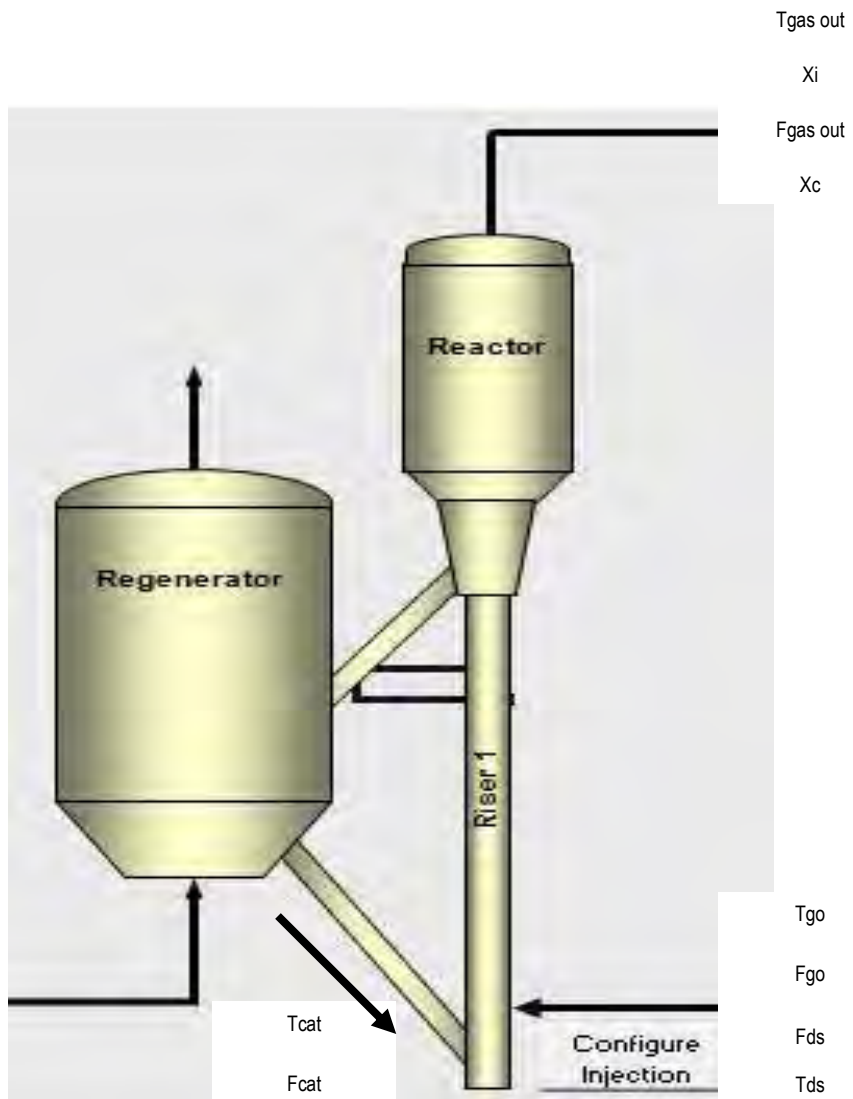
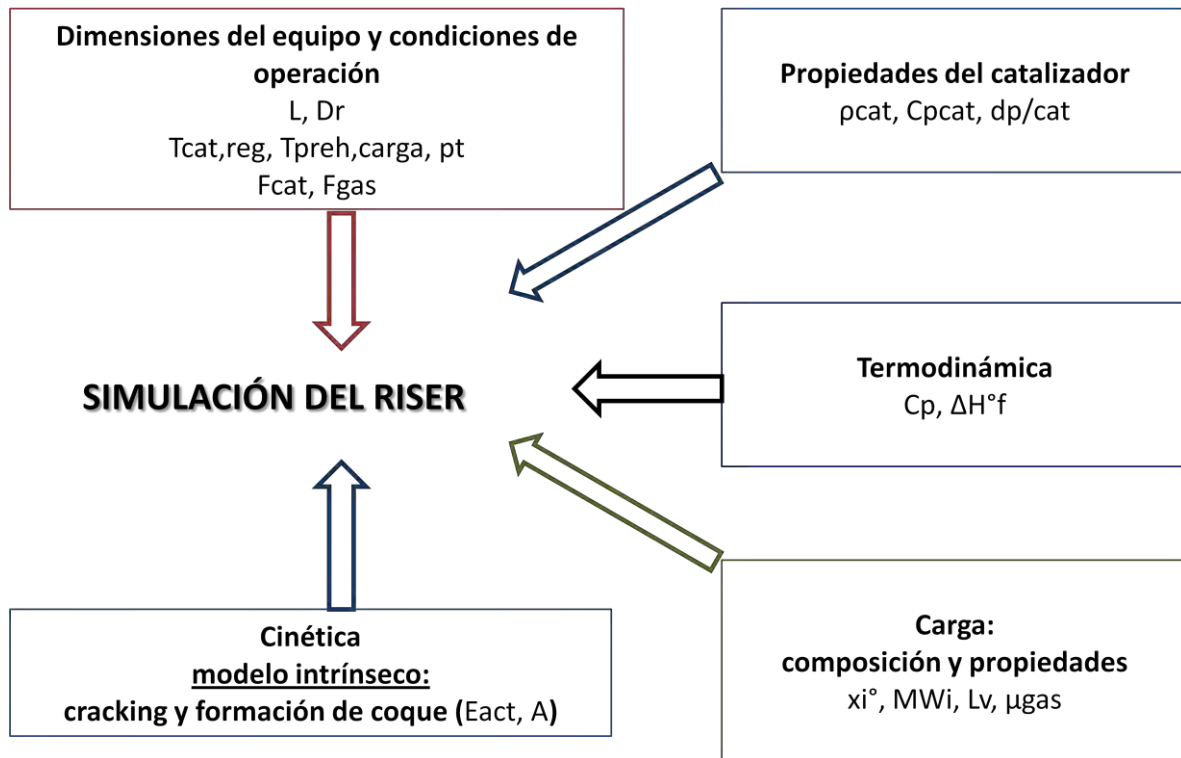


Fig. 2.3.1 Esquema de la sección reactor-regenerador de una planta FCC

VARIABLES DE PROCESO EN EL RAISER

Las variables de operación que intervienen en el proceso de desintegración catalítica fluida pueden agruparse de la siguiente manera:



Y como podemos ver existen diferentes tipos de variables:

- 1) Variables independientes: Es decir que pueden ser manipuladas por el operador.
- 2) Variables dependientes: es decir que no se pueden manipular si no que son resultado de algún movimiento de las variables independientes.
- 3) Datos de diseño: son datos que permanecerán constantes ya que implican la geometría y dimensionamiento de los equipos.
- 4) Variables con fines mecánicos: son variables que no tienen una afectación considerable en las reacciones o una repercusión hacia las otras variables sin embargo participan en el proceso para cumplir con aspectos mecánicos del manejo de los fluidos, atomización, etc.

- 5) Propiedades: son propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los componentes que intervienen en el proceso.

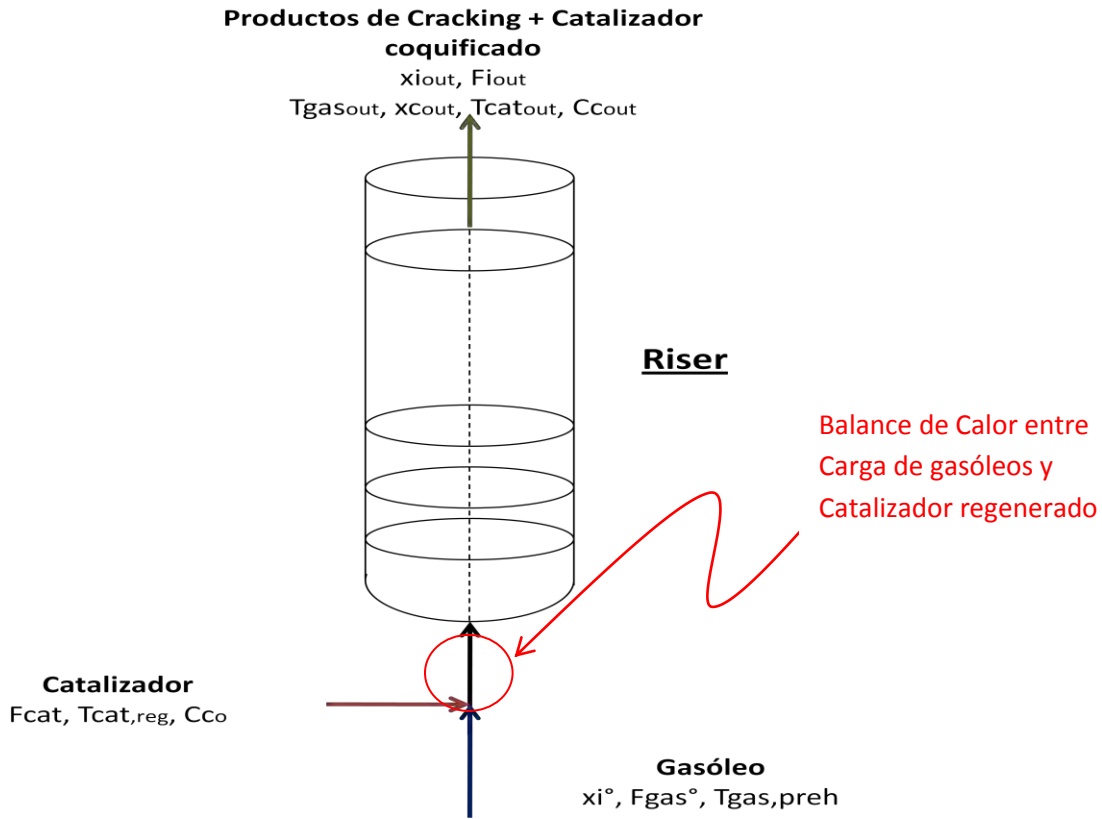


Fig. 2.3.2 Esquema que ejemplifica los puntos de balance de materia y energía en el riser

El riser del proceso FCC se describe por los siguientes balances de materia y energía:

- 1) La ecuación de balance de materia:

$$\frac{dW_i}{dz} = \frac{A_T (1-\varepsilon) \delta_{cat} r_i}{F_g} \quad \text{Ec. 1}$$

Poniendo la ecuación de rapidez de reacción en forma explícita

$$\frac{dW_i}{dz} = \frac{A_T (1-\varepsilon) \delta_{cat} k_i W_i \phi}{F_g} \quad \text{Ec. 1a}$$

- 2) El balance de energía entre las corrientes de carga de gasóleo y catalizador regenerado:

$$F_{cat} * C_{p_{cat}} * (T - T_{cat}) + F_{go} * C_{p_{go}} * (T_{vap} - T_{go}) + F_{go} * C_{p_{go}}^g * (T - T_{vap}) + F_{go} * \Delta H_{vap} + F_{ds} * C_{p_{ds}} * (T - T_{ds}) = 0.0 \quad \text{Ec. 2}$$

- 3) El balance de calor para el raiser:

$$(F_g C_{p_g} + F_{cat} C_{p_{cat}}) \frac{dT}{dz} = \sum_{i=1}^n r_i (-\Delta H_i) (1 - \varepsilon) \delta_{cat} A_T \quad \text{Ec. 3}$$

- 4) La ecuación de caída de presión en el raiser:

$$- \frac{dP}{dz} = \delta_{cat} g (1 - \varepsilon) / 1000 \quad \text{Ec. 4}$$

- 5) La ecuación que define la fracción del raiser que no está ocupado por catalizador en la salida del raiser:

$$1 - \varepsilon = \frac{1}{1 + \frac{RT \delta_{cat}}{P (\overline{PM}) COR}} \quad \text{Ec. 5}$$

- 6) La ecuación que define el peso molecular promedio (\overline{PM}):

$$\overline{PM} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{W_i}{PM_i}} \quad \text{Ec. 6}$$

7) La ecuación para determinar la constante de rapidez de la reacción de carbonización:

$$\alpha = k_c e^{\left(-\frac{Ea}{RT}\right)} \quad \text{Ec. 7}$$

8) La ecuación para determinar la rapidez de carbonización:

$$\emptyset = e^{(-\alpha*tc)} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde:

Variables de diseño:

A_T = Área transversal del raiser (m²)

Z = Longitud del raiser (m)

Variables independientes:

F_{go} = Flujo másico de gasoleo de carga (kg/s)

T_{go} = Temperatura del gasóleo de carga

F_{ds} = Flujo másico de vapor de dispersión (kg/s)

T_{ds} = Temperatura del vapor de dispersión

T_{cat} = Temperatura del catalizador hacia el raiser

P_o = Presión de entrada al raiser

W_{i_o} = Composición del componente i en la carga al raiser

$T_{gas_{out}}$ = Temperatura de salida del raiser

Variables dependientes:

| | | |
|-------------------|---|---|
| W_i | = | Composición del componente i en la salida del raiser |
| T | = | Temperatura del Raiser en posición inicial |
| $F_{gas_{out}}$ | = | Flujo másico de gas en la salida del raiser |
| F_{cat} | = | Flujo másico de catalizador hacia el raiser |
| C_{c_0} | = | Composición de carbón en el catalizador regenerado |
| $C_{c_{out}}$ | = | Composición de carbón en el catalizador en la salida del raiser |
| t_c | = | Tiempo de contacto |
| \overline{PM} | = | Peso molecular promedio |
| $1 - \varepsilon$ | = | Fracción del raiser que no está ocupado por catalizador en la salida del raiser |
| COR | = | Relación Catalizador / Aceite |
| P_{out} | = | Presión de salida del Raiser |

Propiedades:

| | | |
|------------------|---|---|
| δ_{cat} | = | Densidad del catalizador (kg cat/m ³) |
| $C_{p_{cat}}$ | = | Capacidad calorífica del catalizador |
| T_{vap} | = | Temperatura de vaporización del gasóleo |
| $C_{p_{go}^g}$ | = | Capacidad calorífica del gasóleo en la fase gas |
| $C_{p_{go}^l}$ | = | Capacidad calorífica del gasóleo en la fase líquida |
| ΔH_{vap} | = | Entalpía de vaporización del gasóleo de carga |
| $C_{p_{ds}}$ | = | Capacidad calorífica del vapor de dispersión |

ΔH_i = Entalpías de formación de cada reacción

E_{act_i} = Energías de activación de las reacciones

A_i = Coeficientes pre exponenciales de constantes de rapidez

Las ecuaciones de 1 a la 8 corresponden en conjunto al modelo del raiser de la planta FCC.

Dado que ya quedaron definidas las variables que intervienen en el proceso de desintegración catalítica fluida (FCC) a continuación se efectuará el análisis de la afectación que tiene cada una de las variables independientes en el proceso.

I. Flujo de carga

Una unidad desintegradora catalítica de proceso fluido, admitirá algunas variaciones en el flujo de la carga con poca afectación en los rendimientos sin embargo se puede determinar que la tendencia del proceso al aumentar solamente el flujo de carga sería el siguiente:

Analizando desde el balance de materia tenemos que:

$$\frac{dW_i}{dz} = \frac{A_T (1-\varepsilon) \delta_{cat} r_i}{F_g} \quad \text{Ec. 1}$$

Siendo: $F_g = F_{go} + F_{ds}$ Ec. 1b

Donde:

F_g = Flujo de gas en el raiser

F_{go} = Flujo de gasóleo de alimentación al raiser

F_{ds} = Flujo de vapor de dispersión al raiser

Al hacer mayor el valor de F_g , el lado derecho de la ecuación se haría más pequeño lo cual quiere decir que los cambios de composiciones de los componentes a lo largo del raiser (dW_i/dz) serían menores; por lo tanto, la conversión de gasóleos en la salida del raiser será menor, del mismo modo los rendimientos de ligeros y gasolina en la salida disminuyen a medida que el flujo de carga aumenta, esto como consecuencia del menor tiempo de residencia, es decir menor tiempo de contacto entre el catalizador y el gasóleo de carga.

Analizando desde el balance de energía tenemos que:

$$(F_g C_{p_g} + F_{cat} C_{p_{cat}}) \frac{dT}{dz} = \sum_{i=1}^n r_i (-\Delta H_i) (1 - \varepsilon) \delta_{cat} A_T \quad \text{Ec. 3}$$

Ordenando:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\sum_{i=1}^n r_i (-\Delta H_i) (1 - \varepsilon) \delta_{cat} A_T}{(F_g C_{p_g} + F_{cat} C_{p_{cat}})} \quad \text{Ec.3a}$$

Al aumentar la carga el lado derecho de la ecuación se hace menor lo cual nos dice que la diferencia de temperatura dT/dz es menor por lo cual la temperatura de salida del raiser aumentará y esto es debido al menor tiempo de contacto.

II. Temperatura de carga

Analizando desde el balance de materia tenemos que:

$$\frac{dW_i}{dz} = \frac{A_T (1 - \varepsilon) \delta_{cat} r_i}{F_g} \quad \text{Ec. 1}$$

Recordemos que:

$$r_i = k_i W_i \emptyset \quad \text{Ec. 9}$$

Donde:

K_i = constante cinética de rapidez para cada reacción y la cual está dada por la ecuación de Arrhenius

$$k_i = A_i e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad \text{Ec.10}$$

W_i = Composición de cada componente i

\emptyset = Tiempo de residencia

Como se puede ver la rapidez de las reacciones son directamente proporcionales a la temperatura ya que al aumentar la temperatura de reacción, la constante de rapidez (k_i) aumenta exponencialmente.

En la ecuación de balance de calor para el punto de inicio de las reacciones puede verse que al aumentar la temperatura de la carga fresca, la temperatura de la carga combinada también aumentará, y por lo tanto, el calor de entrada del reactor será mayor:

$$F_{cat} * C_{p_{cat}} * (T - T_{cat}) + F_{go} * C_{p_{go}} * (T_{vap} - T_{go}) + F_{go} * C_{p_{go}}^g * (T - T_{vap}) + F_{go} * \Delta H_{vap} + F_{ds} * C_{p_{ds}} * (T - T_{ds}) = 0.0 \quad \text{Ec.2}$$

Lo cual nos dice que el inicio de las reacciones de desintegración se llevaría a una mayor temperatura con lo cual analizando desde el balance de materia y energía tenemos que:

$$\frac{dW_i}{dz} = \frac{A_T (1-\varepsilon) \delta_{cat} r_i}{F_g} \quad \text{Ec. 1}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\sum_{i=1}^n r_i (-\Delta H_i) (1-\varepsilon) \delta_{cat} A_T}{(F_g C_{p_g} + F_{cat} C_{p_{cat}})} \quad \text{Ec.3a}$$

r_i aumentará a medida que la temperatura de carga aumenta por lo que se podría esperar un aumento mínimo de rendimientos y conversión debido a que las reacciones se llevan a cabo a una temperatura mayor lo cual aumenta la rapidez de las reacciones, este incremento de temperatura se produce para mantener el balance térmico ya que el catalizador compensa el incremento al estar en mayor proporción que la carga. Es decir al estar el catalizador caliente en mucha mayor proporción que la carga de gasóleos, el calor faltante en la carga lo cede el catalizador caliente para mantener el balance térmico.

III. Flujo de Vapor de dispersión

Al igual que el flujo de carga la afectación principal del vapor de dispersión estará afectando al valor de F_g en las ecuaciones de balance de materia y energía.

Para el balance de materia tenemos que:

$$\frac{dW_i}{dz} = \frac{A_T (1-\varepsilon) \delta_{cat} r_i}{F_g} \quad \text{Ec. 1}$$

Siendo: $F_g = F_{go} + F_{ds}$ Ec. 1b

Al analizar la tendencia del proceso al aumentar solo el flujo de vapor de vapor de dispersión podemos observar que el lado derecho de la ecuación se hace más pequeño con lo cual la variación de la composición de cada componente respecto a la altura del raiser (dW_i/dz) disminuye por lo que en la salida del raiser la conversión total de gasóleos será menor a medida que aumenta el flujo de vapor de dispersión y por lo tanto, los rendimientos de ligeros y gasolina también disminuyen. La explicación de este comportamiento es que al haber más vapor de dispersión existe menos probabilidad de que las moléculas de gasóleo encuentren sitios activos de catalizador.

Y usando el balance de energía:

$$(F_g C_{p_g} + F_{cat} C_{p_{cat}}) \frac{dT}{dz} = \sum_{i=1}^n r_i (-\Delta H_i) (1-\varepsilon) \delta_{cat} A_T \quad \text{Ec. 3}$$

Ordenando:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\sum_{i=1}^n r_i (-\Delta H_i) (1-\varepsilon) \delta_{cat} A_T}{(F_g C_{p_g} + F_{cat} C_{p_{cat}})} \quad \text{Ec. 3a}$$

De igual manera la rapidez de reacción disminuye ya que la presión parcial de cada componente disminuye, lo cual también explica el porqué la diferencial de temperatura en el raiser disminuye, ya que el lado derecho de la ecuación se hace menor a medida que aumenta el flujo de vapor y por lo tanto al darse menos reacciones endotérmicas la temperatura en la salida del raiser no baja tanto.

IV. Temperatura del vapor de dispersión

En la ecuación de balance de calor para el punto de inicio de las reacciones puede verse que al aumentar la temperatura del vapor de dispersión, la temperatura de la carga combinada también aumentará, y por lo tanto, el calor de entrada del reactor será mayor:

$$F_{cat} * C_{p_{cat}} * (T - T_{cat}) + F_{go} * C_{p_{go}} * (T_{vap} - T_{go}) + F_{go} * C_{p_{go}^g} * (T - T_{vap}) + F_{go} * \Delta H_{vap} + F_{ds} * C_{p_{ds}} * (T - T_{ds}) = 0.0 \quad \text{Ec.2}$$

Lo cual nos dice que el inicio de las reacciones de desintegración se llevaría a una mayor temperatura con lo cual analizando desde el balance de materia y energía tenemos que

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{\sum_{i=1}^n r_i (-\Delta H_i) (1 - \varepsilon) \delta_{cat} A_T}{(F_g C_{p_g} + F_{cat} C_{p_{cat}})} \quad \text{Ec.3a}$$

Recordemos que:

$$r_i = k_i W_i \phi \quad \text{Ec. 9}$$

Y que

$$k_i = A_i e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad \text{Ec.10}$$

r_i aumentará a medida que la temperatura de carga aumenta por lo que se podría esperar un aumento mínimo de rendimientos y conversión debido a que las reacciones se llevan a cabo a una temperatura mayor lo cual aumenta la rapidez de las reacciones.

V. Temperaturas del Catalizador

En la ecuación de balance de calor para el punto de inicio de las reacciones puede verse que al aumentar la temperatura del catalizador, el calor de entrada del reactor será mucho mayor:

$$F_{cat} * C_{p_{cat}} * (T - T_{cat}) + F_{go} * C_{p_{go}} * (T_{vap} - T_{go}) + F_{go} * C_{p_{go}}^g * (T - T_{vap}) + F_{go} * \Delta H_{vap} + F_{ds} * C_{p_{ds}} * (T - T_{ds}) = 0.0 \quad \text{Ec.2}$$

Lo cual nos dice que el inicio de las reacciones de desintegración se llevaría a una mayor temperatura con lo cual analizando desde el balance de materia y energía tenemos que:

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{\sum_{i=1}^n r_i (-\Delta H_i) (1 - \varepsilon) \delta_{cat} A_T}{(F_g C_{p_g} + F_{cat} C_{p_{cat}})} \quad \text{Ec.3a}$$

ri será mayor a medida que la temperatura del catalizador aumenta por lo que esta variable es considerada como muy importante ya que como hemos podido analizar, los cambios de temperatura tanto en la carga como en el vapor de dispersión nos llevan a un incremento pequeño en la conversión de gasóleos y aumento en rendimientos de ligeros y gasolina, sin embargo el aumento de temperatura del catalizador tendría una repercusión mucho mayor en los rendimientos y la conversión ya que también el cambio de temperatura es relativamente grande en comparación a los anteriores analizados;

$$\frac{dW_i}{dz} = \frac{A_T (1 - \varepsilon) \delta_{cat} r_i}{F_g}$$

Con esto se puede concluir que al aumentar la temperatura de catalizador aumenta la temperatura de entrada del raiser lo cual incrementa la rapidez de todas las reacciones ya que las constantes de rapidez se relacionan con la temperatura a través de la ley de Arrhenius y por lo tanto la conversión total de gasóleos aumenta, los rendimientos de ligeros y gasolina se incrementan.

VI. Presión de entrada al reactor

Analizando desde el balance de materia tenemos que:

$$\frac{dW_i}{dz} = \frac{A_T (1-\varepsilon) \delta_{cat} r_i}{F_g} \quad \text{Ec. 1}$$

Recordemos que:

$$r_i = k_i W_i \emptyset \quad \text{Ec. 9}$$

Como ya se definió cada término sabemos que W_i es la composición del componente i por lo cual podemos escribirlo en función de presión parcial

$$P_i = P_T y_i \quad \text{Ec. 11}$$

Donde:

P_i = Presión parcial del componente i

P_T = Presión total del sistema

Y_i = Fracción mol del componente i

La presión parcial de un gas es proporcional a su fracción molar, lo que es una medida de concentración, por lo tanto

$$W_i = P_T y_i \quad \text{Ec. 12}$$

Al analizar la tendencia del proceso al aumentar solo la Presión de entrada al reactor se observa que la concentración de cada componente también aumenta y por lo tanto aumenta también la conversión total de gasóleos, los rendimientos de ligeros y gasolina en la salida del reactor. Esto puede explicarse ya que al aumentar la presión en el reactor aumenta el tiempo de residencia lo cual permite mayor tiempo de contacto entre el aceite y el catalizador, aumenta la difusión molecular en el catalizador y por lo tanto dará como resultado una mayor conversión.

Analizando desde el punto de vista del balance de energía tenemos:

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{\sum_{i=1}^n r_i(-\Delta H_i)(1-\varepsilon)\delta_{cat}A_T}{(F_g C_{p_g} + F_{cat} C_{p_{cat}})} \quad \text{Ec.3a}$$

Como vimos, al aumentar la presión del sistema aumenta la rapidez de las reacciones de desintegración por lo tanto el lado derecho de la ecuación se hace mayor con lo cual la dT/dZ se incrementa, dado que la temperatura de inicio de las reacciones permanece constante, la temperatura de salida del raiser va disminuyendo y es debido a que al haber mayor tiempo de residencia y permitir mayor conversión, la endotermicidad de las reacciones refleja una mayor disminución de temperatura al aumentar la presión.

Se observa que esta variable es muy importante ya que la afectación que tiene en los rendimientos, sin embargo no es comúnmente usada en valores altos debido a que esto implicaría utilizar una mayor presión en el regenerador para evitar inversiones de flujo lo cual normalmente no es muy factible al menos que se tenga un soplador con gran margen de operación.

VII. Composición de la carga

La calidad de la alimentación es especialmente crítica por sus efectos en el balance de calor y esencialmente en la severidad de la desintegración, además de sus efectos fundamentales en la inherente craqueabilidad de las estructuras moleculares. Las cargas a las FCC incluye corrientes directas de destilación, gasóleos de vacío, residuos atmosféricos y de vacío, los cuales son mezclas complejas de hidrocarburo, incrementando así el grado de complejidad del modelo de FCC. El número de componentes y tipos de hidrocarburos en la carga a la FCC se incrementa con el rango de ebullición, lo cual aumenta las dificultades en los grados de posibilidad de una identificación analítica.

Analizando desde el balance de materia tenemos que:

$$\frac{dW_i}{dz} = \frac{A_T (1-\varepsilon) \delta_{cat} r_i}{F_g} \quad \text{Ec. 1}$$

Recordemos que:

$$r_i = k_i W_i \phi \quad \text{Ec. 9}$$

Por lo tanto al aumentar la composición de la alimentación para una especie determinada, se aumentará la rapidez de las reacciones asociadas a esa especie por lo que se esperaría un aumento en la conversión en la salida del raiser.

VIII. Temperatura de salida del raiser

Analizando desde el punto de vista del balance de energía tenemos:

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{\sum_{i=1}^n r_i (-\Delta H_i) (1-\varepsilon) \delta_{cat} A_T}{(F_g C_{p_g} + F_{cat} C_{p_{cat}})} \quad \text{Ec.3a}$$

Al fijar la temperatura de salida del raiser la dT/dZ tendrá un valor que será inversamente proporcional al flujo de catalizador (F_{cat}) y directamente proporcional a la fracción del raiser que no está ocupado por catalizador ($1-\varepsilon$) el cual está afectado también por el flujo de catalizador en la relación catalizador/aceite denominada COR.

$$1 - \varepsilon = \frac{1}{1 + \frac{RT \delta_{cat}}{P (PM) COR}} \quad \text{Ec. 5}$$

La relación catalizador/aceite (COR) tiene un efecto muy grande en la conversión total de gasóleos, por ejemplo si aumentamos el flujo de catalizador, el COR será mayor y al existir mayor número de sitios activos por el aumento de la proporción del catalizador respecto a la carga hay más probabilidad de que las moléculas de aceite alcancen estos sitios y puedan llevarse a cabo las reacciones de desintegración que como ya sabemos son reacciones endotérmicas, con lo cual la dT aumentará dando una temperatura de salida del raiser mayor a medida que aumenta el COR, por lo que si mantenemos una temperatura de salida constante, será necesario disminuir el flujo de catalizador regenerado hacia el raiser.

VARIABLES DE PROCESO EN EL REGENERADOR

La función del regenerador influye en el funcionamiento del reactor. Si el catalizador es regenerado inadecuadamente afectará la distribución de productos, y probablemente se observará un aumento de producción de gases ligeros.

Más importante aún en el efecto que producen las variaciones en la temperatura de la fase densa del regenerador resulta sobre la relación catalizador/aceite. Una baja en la temperatura de la cama densa del regenerador resulta de una alta circulación de catalizador que aumenta la conversión y el rendimiento de carbón pero la cual también podrá limitar la capacidad de la unidad.

I. Temperatura de la fase densa

La temperatura de la fase densa del regenerador en una unidad desintegradora catalítica de proceso fluido no está bajo control, pero sí depende de las condiciones del reactor y la cantidad de la carga alimentada.

Si se producen cambios en las condiciones del proceso, éstos tienden a producir más carbón provocando un aumento en la temperatura del regenerador y por medio de una reducción en la relación catalizador / aceite se reduce el rendimiento de carbón y se restablece.

Como es de esperarse, un aumento de la temperatura en el regenerador mejora la regeneración del catalizador.

II. Presión del regenerador

La presión del regenerador no es directamente controlada, es proporcional a la presión del acumulador de la fraccionadora y la presión diferencial controlada entre el reactor y el regenerador.

La presión del regenerador puede variar independientemente variando la presión diferencial reactor-regenerador dentro de ciertos límites manteniendo presiones satisfactorias a través de ambas válvulas deslizantes de catalizador.

Un aumento en la presión del regenerador mejorará la regeneración aunque esta variable casi nunca se usa para ese propósito.

El efecto de la presión del regenerador en las diferenciales de la válvula deslizante, consumo de energía del soplador, arrastre del catalizador y eficiencia de ciclones, es de mayor importancia.

III. Flujo de Aire al regenerador

La variable más importante de la regeneración y la única disponible al operador es el flujo de aire, el cual deberá estar siempre de acuerdo a la cantidad de carbón. Si no suministra el aire suficiente habrá exceso de CO en los gases de combustión y por el contrario si se suministra aire en exceso se tendrá exceso de oxígeno en los gases de combustión y existirá un sobrequemado.

El hecho de que un exceso de aire produzca sobre quemado, permite tener un método preciso y conveniente para controlar la unidad de aire.

En la práctica, se observará el aumento de temperatura entre la fase densa y los puntos más posibles en lo alto de regenerador, que puede ser, la fase diluida, la salida del ciclón ó temperatura de la línea de los gases de combustión y ajustando la cantidad de aire se mantienen constante este aumento de temperatura.

Con el fin de suministrar el control necesario, el flujo principal del aire se mantienen generalmente constante, y se ajusta a una pequeña cantidad de aire que se ventea directamente a la atmósfera. Mientras la temperatura de la fase densa es siempre una de las temperaturas de referencia, la otra variará de unidad a unidad y se encuentra experimentalmente durante la operación inicial.

2.4 CATALIZADORES DE DESINTEGRACION CATALITICA.

Los sistemas de catalizadores de desintegración han estado continuamente evolucionando por 50 años. La función de los catalizadores es de vital importancia en el proceso de FCC para lograr:

- I. Bajos rendimientos de coque.
- II. Alta selectividad para los productos deseados (olefinas ligeras y gasolina).
- III. Mejoramiento de propiedades deseadas, tales como octano.
- IV. Control in situ de emisiones, tales como SO₂.

La producción mundial de catalizadores de FCC fue de más de 1,100 ton/día en 1990 con ventas de más \$500 MMUSD/año. En 1990 la capacidad estimada era de 1.750 ton/día. La sobrecapacidad ha mantenido los precios bajos y la competencia bastante fuerte.

Los catalizadores de FCC y los aditivos son considerados especialidades químicas, y su costo no representa una gran fracción del total del proceso (Amos, 1992).

Los catalizadores de desintegración han experimentado muchos cambios evolutivos y a su vez revolucionarios, algunos de ellos se muestran en la siguiente tabla.

Hitos en el desarrollo de Catalizadores de cracking

| Año | Desarrollo |
|------|---|
| 1942 | Arcillas naturales. |
| 1948 | Catalizadores microesféricos (bajos en alúmina). |
| 1955 | Catalizadores sintéticos (altos en alúmina). |
| 1961 | Catalizadores en perlas para TCC (zeolita REX). |
| 1964 | Spray-dried fluid Zeolitas X and Y. |
| 1974 | Promotores de combustión de CO (Pt). |
| 1975 | Aditivo para la pasivación de Ni (Sb). |
| 1980 | Re-H-Y selectivo de coque. |
| 1983 | Aditivos para la transferencia de SO _x . |
| 1984 | Aditivos para octano (ZSM-5). |
| 1985 | Mejoras en la zeolita Y para baja selectividad de coque y mayor octano. |

Hoy en día los sistemas catalizadores de FCC son una compleja mezcla de componentes funcionales. El principal, es el catalizador en sí, conteniendo zeolita Y, la cual provee la función primaria de desintegración. Otros componentes actualmente incluyen:

- ⇒ Promotores de combustión: Los promotores de combustión son usados para reducir las emisiones de CO y el quemado posterior (afterburn) en los regeneradores de FCC.
- ⇒ Aditivo ZSM-5: El ZSM-5 incrementa los rendimientos de octano y olefinas ligeras. Existen más de 50 unidades comerciales de FCC usando ZSM-5, y se estima que este número aumente considerablemente conforme la demanda de olefinas ligeras continúe.

Las olefinas ligeras son usadas para producir alquilados y éteres como por ejemplo el MTBE, aunque en la actualidad éste último esté en desuso. Un reciente desarrollo en la tecnología de ZSM-5 es el uso de aditivos de alta actividad, los cuales han disminuido la reposición de catalizador (makeup) en al menos a la mitad.

Otro desarrollo en dicha tecnología son los aditivos ZSM-5 de alta selectividad, que desintegran menos gasolina y producen menos gas licuado de petróleo (LPG), para lograr el mismo incremento en octano. Este incremento es obtenido principalmente por una isomerización mejorada, de aquí que el octano aumenta más con ZSM-5 de alta selectividad que con ZSM-5 de alta actividad.

- ⇒ Aditivos de desulfuración: Los aditivos de desulfuración promueven la oxidación de SO₂ a SO₃ en el regenerador, y la adsorción de SO₃ en alúmina, que es entonces transferido al riser. El SO₃ es reducido en el riser y en el agotador de catalizador a H₂S, para luego ser recuperado en la planta de gas.

Las emisiones de SO_x son reducidas arriba del 70% en la combustión total de CO, y por arriba del 50% en la combustión parcial de CO.

El catalizador es fabricado de acuerdo a las necesidades del cliente, lo que explica que existan tantos tipos de catalizador como unidades de FCC. Las mayores modificaciones en la formulación de catalizadores incluyen a la zeolita y a la matriz.

- ⇒ **Contenido de zeolita:** Ha habido un incremento constante en el contenido de zeolita en los catalizadores de FCC desde un 10% en los años 60's hasta un 35% en la actualidad. Algunos de los catalizadores actuales contienen arriba del 50% de zeolitas.
- ⇒ **Tipo de zeolita:** Hay muchos derivados de zeolita Y básicamente son $\text{Na}_{56}[\text{SiO}_2]_{136}[\text{AlO}_2]_{56} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$. Estas variedades son hechas a través de cambiar las condiciones de síntesis, los pasos en el tratamiento e intercambio de agentes.

Mientras que la selectividad de coque, rendimientos y el octano son típicamente una simple función de la relación zeolita sílica-alúmina (o el tamaño de la celda unitaria (UCS)) y de la relación tierras raras-zeolita, hay catalizadores que ofrecen mejores resultados que la correlación promedio.

Los catalizadores de FCC pueden contener aditivos tales como ZSM-5, promotores de combustión, trampas de vanadio, agentes de transferencia de SO_x , y algunos otros ingredientes. Alternativamente, estos agentes pueden ser usados como aditivos en partículas separadas. Sílica-alúmina, relleno de arcilla, o arcilla natural son usados para ayudar a mantener la partícula entera unida.

En la actualidad, uno de los mayores problemas cuando se procesan cargas de residuos es el de manejar una gran cantidad de carbón conradson de residuo (CCR) y el nivel de metales en la alimentación. El CCR contribuye a la producción de coque (arriba del 75% del CCR se va a coque), de aquí la necesidad de mejores catalizadores para la selectividad de coque.

De los metales de alimentación, el níquel y el vanadio son los más problemáticos. El níquel cataliza reacciones laterales no deseadas para formar coque y gases secos, especialmente H_2 . El vanadio causa la destrucción irreversible del catalizador de FCC.

Existen dos líneas de desarrollo en el diseño de catalizadores comerciales para FCC de residuos (RFCC, por sus siglas en inglés), que no son necesariamente contradictorias.

El primer enfoque centra su importancia en una cuidadosa manufactura de la relación zeolita-actividad de la matriz. Al incrementar la actividad de la matriz se incrementa la conversión de los pesados pero hasta cierto punto; efectos no deseados, tales como mayor coque y gas seco, son predominantes.

La segunda línea se enfoca en la importancia en la manufactura del tipo de matriz de alúmina y la distribución del tamaño de poro, los cuales están relacionados con funciones específicas, como por ejemplo la reducción de cargas con importante contenido de parafinas asociadas a poros pequeños, etc.

Con la creciente importancia del tratamiento de cargas de residuos, materiales con poros más grandes han sido propuestos como catalizadores, más ninguno de éstos con aperturas de poro más grandes que las zeolitas Y han mostrado hasta ahora una actividad de desintegración significativa o buena estabilidad hidrotérmica.

La tecnología en las matrices continúa mejorándose en términos de tolerancia a metales, mayor selectividad de desintegración de pesados y propiedades físicas.

CAPÍTULO 3

DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA CATALÍTICA FCC-1 DE MINATITLÁN

3.1 DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA FCC-1 DE MINATITLÁN:

La planta recibe como carga una fracción pesada del crudo, denominada gasóleos, que se obtiene en torres de destilación que operan a presión atmosférica y al alto vacío. Esta corriente, formada por compuestos de alto peso molecular, es relativamente fácil de desintegrar o “craquear” para producir compuestos más ligeros, como la gasolina, gases, olefinas, etc. que tienen mayor valor agregado.

Con la utilización de catalizadores, la tarea del craqueo o desintegración se ha facilitado en gran parte; en esta planta se utiliza un polvo finamente dividido en microesferas, que en condiciones propicias, se comporta como un líquido o fluido. Esto de hecho, fue la razón de que el proceso se le denomine: “desintegración catalítica fluidizada” en inglés: “fluid catalytic cracking”, conocido más comúnmente por sus siglas en inglés FCC.

A la sección que comprende: el reactor (FV-4), regenerador (FV-3), fraccionadora (FV-7) y todo el equipo adyacente a ella, se le denomina “sección catalítica” y al resto del proceso “recuperadora de vapores”.

La carga proveniente de los tanques de almacenamiento de gasóleos TV-5 y TV-6, es bombeada desde “transferencias” con las bombas FP-2-A/B/C, se recibe en el tanque de balance (TH-130) donde se mezcla con las corrientes de gasóleos de las plantas de vacío y es enviada como carga con las bombas BA-1619 A/B, esta corriente forma lo que se denomina carga fresca. El control de flujo se hace por medio de una automática (FRC-109). Normalmente se procesan alrededor de 30,000 barriles de gasóleos al día. La carga intercambia calor con el aceite cíclico ligero (ACL) que es enviado a tanques en el Intercambiador de calor FE-2 y posteriormente contra una corriente de recirculación de fondos de la fraccionadora principal en los FE-103 ABC en serie, para pasar al mezclado a control de temperatura TRC-2315 el cual bypasea los FE-103 ABC, lado carga, para tener control de temperatura y pasar finalmente al elevador del reactor (raiser); se junta con una corriente de vapor (vapor de levantamiento) y entra en contacto con el catalizador que proviene del regenerador y que se suministra a control de temperatura de la salida del raiser (TIC-2003). Se cuenta con un sistema interlock para desviar la carga de entrada al reactor actuando 2 válvulas motorizadas, la VAAR-3039 que bloquea la carga al Raiser del reactor y abre la VAAR-3090 que envía la carga a la fraccionadora FV-7.

Durante su trayectoria a través del raiser se lleva a cabo la reacción de desintegración catalítica de los gasóleos. Ya en el reactor se separa el catalizador de los hidrocarburos. El

catalizador cae hacia la zona de agotamiento donde se le inyecta vapor de agotamiento el cual fluye a contracorriente para despojar al catalizador del hidrocarburo. A este catalizador se le deposita en la superficie carbón resultante de la reacción de desintegración y baja a control de nivel del FV-4 a través del LIC-2002 hacia el regenerador FV-3. En este punto se inyecta vapor para formar una diferencial de presiones que debe mantenerse para garantizar que no exista flujo de aire hacia el reactor FV-4 ya que esto ocasionaría una condición de muy alto riesgo al formar una mezcla explosiva con el hidrocarburo.

El regenerador tiene como objetivo quemar el coque depositado en el catalizador ya que este coque disminuye la superficie del catalizador inhibiendo con esto las reacciones de desintegración. Esta regeneración del catalizador se realiza mediante la combustión controlada del carbón, para ello se inyecta aire al regenerador. Los gases resultantes de la reacción se separan del catalizador en la partes superior del FV-3 mediante un sistema de ciclones y salen a control de presión (DPRC-43) a la cámara de orificios y el silenciador y de ahí a la atmósfera.

El calor generado por la combustión permite establecer un equilibrio térmico en la unidad, es decir la unidad es autosuficiente en sus requerimientos de calor.

El catalizador ya regenerado y con el contenido de calor necesario es transferido a control de temperatura en el reactor FV-4 a través del TIC-2003 y puesta en contacto con la carga y vapor de levantamiento. En este punto se inyecta vapor para formar una diferencial de presiones que asegura que no haya flujo de hidrocarburos hacia el regenerador FV-3 ya que esto podría ocasionar una combustión incontrolada del aceite dentro del regenerador.

Los vapores de hidrocarburos formados en el reactor pasan a la fraccionadora (FV-7) y el catalizador agotado despojado de hidrocarburos por medio de vapor de agua retorna al regenerador estableciendo con ello un ciclo cerrado de reacción-regeneración.

Los productos en fase vapor fluyen a través de la línea de vapores del reactor y alimentan a la torre fraccionadora principal en donde los vapores son condensados y fraccionados en gas húmedo, gasolina, nafta pesada (aun sin integrar la extracción), aceite cíclico ligero y residuo pesado de los fondos de la torre, por el fondo de esta se inyecta vapor sobrecalentado para el agotamiento de los productos pesados. La sección de fraccionamiento se subdivide en:

1. Circulación de fondos de la torre fraccionadora principal: en esta sección se cuenta con la bomba de calor de residuo y la sección de enfriamiento en el fondo de la torre, la recirculación de residuo enfría los vapores de los hidrocarburos desintegrados

provenientes del reactor y condensa el producto de fondos. Adicionalmente, la circulación del residuo limpia los vapores de los hidrocarburos de las pequeñas cantidades de catalizador arrastrados del reactor enviándolos al fondo de la torre con los productos previamente condensados. La bomba de calor del residuo que ha sido enfriado, retorna como flujo de lavado a la parte superior de los platos de cuatro pasos tipo mampara en la sección de lavado de la torre fraccionadora. Una nueva corriente de residuo frío es adicionada en el fondo de la torre como corriente de enfriamiento bajo control de temperatura para mantener 360°C en la temperatura del fondo. El líquido de fondos de la torre tiene la tendencia a carbonizarse, esta es promovida por las altas temperaturas y un tiempo de residencia alto. Se inyecta vapor en el líquido del fondo (residuo), el cual inhibe la formación de coque y mantiene las partículas de coque y catalizador en suspensión.

2. Extracción y circulación de aceite cíclico pesado (ACP): el ACP es extraído de la columna y usado para remover calor de la torre mediante el suministro de calor a la sección de la planta de gas. la circulación de ACP también proporciona un reflujo adecuado en la sección de lavado de la torre fraccionadora.
3. Extracción, circulación y agotamiento del aceite cíclico ligero (ACL): en la sección de circulación del ACL, circuito de ACL, aceite esponja pobre, y ACL producto son extraídos del mismo plato tipo chimenea y son divididos en dos corrientes.
 - a. La bomba de calor de ACL y el aceite esponja pobre a la planta de gas
 - b. El producto ACL alimenta al agotador de ACL en donde los ligeros son agotados del producto ACL mediante arrastre con vapor. El vapor con los ligeros agotados retornan a la torre fraccionadora por encima del plato tipo chimenea de la sección de ACL. El ACL producto es enviado a almacenamiento. Una pequeña parte del ACL producto enfriado es usado como aceite de sellos en el planta.

La corriente combinada con la circulación de la bomba de calor de ACL y el aceite esponja pobre es nuevamente dividida en dos corriente y enviada a la planta de gas.

- ✓ La primera corriente de la bomba de calor de ACL es usada solamente para suministrar calor a la columna depropanizadora GV-8.
- ✓ La segunda corriente, la cual se compone de la bomba de calor de ACL y de aceite esponja pobre, es usada para suministrar calor a la columna agotadora GV-4, precalentar la carga fresca y precalentar agua de alimentación a calderas.

- ✓ Parte de la corriente es enviada a la Columna absorbedor de esponja GV-3 como aceite esponja pobre, mientras que el remanente de la corriente es recombinada de nuevo con la primera corriente de ACL.
- ✓ La corriente recombinada de ACL se mezcla posteriormente con el aceite esponja rico proveniente de la Columna absorbedor de esponja GV-3

La corriente total de la bomba de calor de ACL fría, regresa nuevamente a la torre fraccionadora a la parte superior se la sección de la bomba de calor de ACL para enfriar los vapores ascendente de los hidrocarburos desintegrados provenientes de la sección de fraccionamiento y para controlar el reflujo interno arriba de la sección de ACL.

4. Sistema del domo del fraccionador principal: los vapores del domo de la torre fraccionadora se componen de una mezcla de nafta ligera, hidrocarburos ligeros y vapores de agua y gases inertes provenientes del reactor. Los vapores del domo pasan a un tren de 10 condensadores (FE-8 A-J). se inyecta agua de lavado a la línea de vapores del domo antes de los condensadores, el líquido resultante, vapor y agua amarga son separados en un acumulador, el FV-10 de reflujo, La gasolina y condensado de vapor forman dos capas inmiscibles (que no se mezclan), el agua por su mayor peso se va al fondo y la gasolina flota sobre de ella y en el domo quedan los gases incondensables, la nafta ligera del acumulador de reflujo es separada en dos corrientes:
 - a. Reflujo al domo del fraccionador. la gasolina es succionada por la bomba FP-9 y retornada como reflujo al domo de la fraccionadora a control de temperatura (TRC-88).
 - b. Producto destilado neto. es enviado hacia el absorbedor primario GV-2.

El agua amarga es bombeada con la FP-11 hacia límite de baterías. El gas húmedo del acumulador de reflujo fluye hacia la succión del compresor GC-1.

La descarga del compresor de gases húmedos GC-1 se combina con la corriente líquida de los fondos del absorbedor primario y los vapores del domo del agotador GV-3 antes de ser enfriados. El efluente de los enfriadores alimenta a un separador de alta presión en donde los vapores, hidrocarburos líquidos y agua son separados. El vapor del separador de alta presión alimenta los fondos del absorbedor primario. Los hidrocarburos líquidos condensados son bombeados hacia el plato del domo del agotador GV-4 después de ser precalentados por los fondos de la columna debutanizadora GV-5.

El agua amarga se drena del separador de alta presión y es enviada de regreso al condensador de la torre fraccionadora como agua de lavado.

5. Sección de recuperación de vapores (planta de gas). El excedente de gasolina es bombeado con la FP-10-A, B ó C a control de nivel (LIC-121), al domo del absorbedor primario (GV-2), donde cae a contracorriente con los gases del GV-1; de este modo la gasolina absorbe los butanos que hayan sido arrastrados del gas el cual finalmente saldrá a control de presión a la U-600 a endulzarse y enviarse a la red de gas combustible.

Una vez en el fondo del GV-2, y a control de nivel (LIC-20), es bombeado con la GP-3 a los condensadores (GE-1-A, B, C, D), donde se junta con los gases del domo del agotador GV-4 y descarga del compresor (GC-1) para llegar al acumulador de alta presión (GV-1). De ahí la gasolina es enviada con la GP-2-A ó B, a control de nivel (LIC-14), hacia el GE-4, donde intercambia calor contra la gasolina caliente que viene del GV-5, y se mete al domo del agotador (GV-4), en este agotador se le eliminan gases licuables e incondensables, ácido sulfhídrico e hidrógeno, por medio de calentamiento a través del GE-5 y GE-6 por cuyos tubos pasa una corriente de gasolina (del fondo GV-5) y aceite cíclico ligero de FP-7 respectivamente.

Del fondo del agotador y a control de nivel (LIC-36) se envía como carga a la debutanizadora (GV-5). Aquí se calientan los fondos por medio de aceite cíclico pesado de la FP-5, para eliminarle un corte de propano-butano que sale por el domo; para este fin se emplean los rehervidores GE-9-A y B.

La gasolina estabilizada caliente, cede calor en el GE-5 del absorbedor (GV-4) y en el GE-4 (precalentador del agotador GV-4). El calor que aún le queda, se le quita con los enfriadores GE-10-A y B, de aquí sale a control de nivel (LIC-43) de fondo del GV-5 hacia tratamiento con sosa cáustica denominado tratamiento Merox. Por el domo de esta torre se concentran el propano-propileno y el butano-butileno.

Los vapores del domo son condensados en los GE-8's pasando después al acumulador GV-6. De aquí son succionados con las GP-5-A ó B, una parte se retorna al domo de la GV-5, a control de flujo (FRC-49) y la otra es enviada a tratamiento cáustico al MEV-201 y 202 y posteriormente al lavador MEV-302.

De aquí las bombas GP-7-A/B lo envían como carga a la torre GV-8 a control de flujo (FRC-60). Por calentamiento de los fondos, se separa por el domo la corriente de propano-propileno donde es condensada en los GE-13-A, B, C y D; y acumulada en el GV-9. Por medio de la GP-8 se envía esta corriente como carga a control de nivel (LIC-78), al domo de la torre secadora GV-10 donde por medio de un precalentador con vapor en el fondo se elimina el agua en una mezcla azeotrópica en forma de vapor que sale por el domo y retorna a los condensadores GE-13. El propano-propileno sale por el fondo de la torre GV-10 a control del mismo (LIC-80) hacia el acumulador de carga (FA-902) de la torre de Propileno (DA-901) ó se envía a esfera de propano.

Por el fondo de la torre GV-8 sale la mezcla de butano-butileno y precalienta la carga (GE-11), posteriormente se enfría (GE-12) y a control de nivel (LIC-63) pasa a la torre lavadora MEV-203. De ahí pasa al separador MEV-207 y a control de presión (PC-207) se envía a esferas ó como carga a la planta de polimerización.

3.2 MODIFICACIONES EFECTUADAS AL DISEÑO ORIGINAL

Para su instalación en la refinería “Gral. Lázaro Cárdenas” de Minatitlán, Ver. La planta de desintegración catalítica de lecho fluidizado fue diseñada en 1964 con tecnología UOP. En 1965 la Lummus Company comenzó su construcción y en 1967 inició operaciones. Su capacidad de diseño fue de 24 MBD.

En 1998 se cambió el arreglo de agua de enfriamiento a los condensadores del domo de la fraccionadora principal, los cuales eran alimentados en serie, quedando en paralelo y con ello permitió incrementar la carga hasta 28 MBD como parte de un programa de mejoramiento operativo (MDO) con el cual se incrementó la eficiencia de la planta con un mejor sistema de condensación.

En 1999 la compañía Stone & Webster elaboró el paquete de ingeniería básica para la modernización de esta unidad. En el 2003 la compañía ICA-Fluor Daniel desarrolló el paquete de ingeniería de detalle.

Los trabajos de modernización de la planta FCC se llevaron a cabo en el periodo de Octubre a Diciembre del año 2004.

En la modernización se realizaron los siguientes cambios:

1. Se instalaron Inyectores de carga de Stone & Webster con la finalidad de tener una mejor aspersión del gasóleo y mejorar el contacto del gasóleo con el catalizador.
2. Se cambió el raiser completo debido al nuevo diseño de terminación.
3. Se instaló un dispositivo de terminación del reactor tubular tipo LD² con la finalidad de obtener una rápida separación y reducir el tiempo de contacto del catalizador y el gasóleo.
4. Se instaló empaque estructural en la sección del agotador con la finalidad de aumentar la separación de los hidrocarburos arrastrados con el catalizador para reducir las reacciones de desintegración térmica
5. Se sustituyó el distribuidor de aire en el regenerador por anillos de distribución para obtener una mejor combustión en el quemado de carbón.

6. Se instalaron ciclones de alta eficiencia con la finalidad de mejorar la recuperación de catalizador y disminuir la atrición del catalizador.
7. A la torre fraccionadora se le modificaron los internos sustituyendo los platos tipo válvula por empaque estructural de alta eficiencia e instalando una sección adicional para extracción de Nafta pesada la cual está pendiente de concluir su integración.

CAPÍTULO 4

DESCRIPCIÓN DEL SIMULADOR PETRO- SIM

4.1 DESCRIPCIÓN DEL SIMULADOR PETRO-SIM.

La herramienta de simulación utilizada en la Refinería “Gral. Lázaro Cárdenas” de Minatitlán, Veracruz y en todo el sistema nacional de refinación (SNR) es el simulador PetroSIM versión 3.2 de KBC Profimatics por lo que es necesario conocer el contenido general de dicho simulador.

⇒ Incluye modelos individuales de simulación para cada uno de los procesos de refinación siguientes:

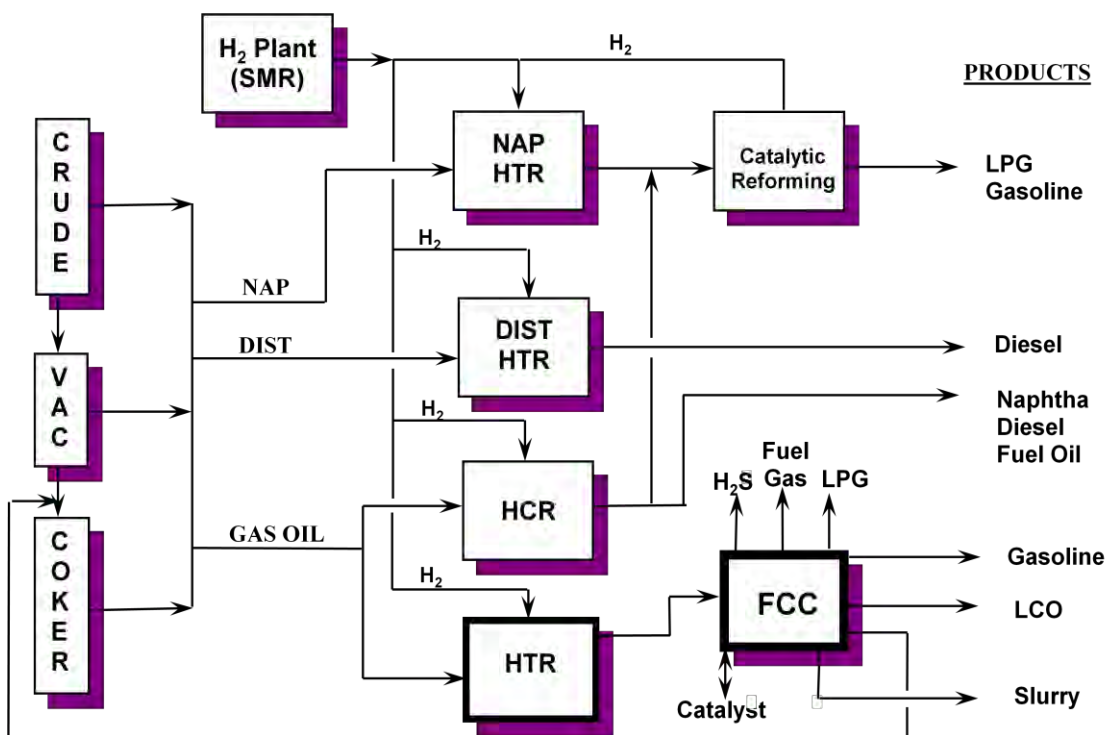


Fig. 4.1.1 Modelos existentes en Petro-SIM para diferentes procesos de refinación

- ✓ Destilación
- ✓ Reductora de viscosidad
- ✓ Calentadores a fuego directo
- ✓ Alquilación
- ✓ Coquización retardada
- ✓ Mezclado
- ✓ Hidrotratamiento de naftas y destilados intermedios
- ✓ Base de datos de ensayos de crudos (CADB)

- ✓ Monitoreo del proceso.
- ✓ Beneficios del control avanzado en el proceso.

En este capítulo describiremos los modos básicos para el funcionamiento de la FCC-SIM y las listas de datos requeridos para cada uno.

FCC-SIM es un modelo generalizado que representa una unidad existente al calibrar con datos de la planta. Después de la calibración, el modelo puede ser usado para predecir el comportamiento de la unidad y determinar las condiciones óptimas de operación. FCC-SIM puede ser ejecutado en modos calibración, predicción, u optimización.

Debido a que un buen balance de masa y componentes de los datos de las corridas de prueba son esenciales para la etapa de calibración, se deben evaluar los datos de prueba, utilizando el balance de materia de productos (MBP), una parte especial del modelo FCC-SIM. MBP determina que tan bien están los balances de las corridas de prueba, y crea la entrada apropiada para el paso de calibración de FCC-SIM.

Después de que los datos de las corridas de prueba se determinan aceptables por la MBP, los datos se utilizan en el modo de calibración. En esta corrida, el modelo se ajusta al modelo teórico para los datos de la unidad, calculando una serie de parámetros de forma automática, factores de calibración, como las constantes cinéticas de rapidez para las reacciones clave.

Después de que el modelo es calibrado, se puede ejecutar en modo de predicción. Los factores de calibración, determinados por la ejecución de calibración, se usan como entrada al modo de predicción. Para predecir corridas, introducir el flujo y calidad de la alimentación así como las condiciones a las que opera la unidad para generar los rendimientos del convertidor. Se puede determinar el efecto de las variables de proceso, por ejemplo:

1. Tipos de alimentación (incluyendo la adición de una o varias cargas nuevas).
2. Calidad de cargas.
3. Temperatura de salida del riser.
4. tasa de recirculación de catalizador.
5. Actividad del catalizador.
6. Presión de la unidad.
7. Puntos de corte de productos.

El uso de estos insumos y los objetivos de la gravedad, el modelo predice cómo se comportará la unidad. Los resultados incluyen:

1. Rendimiento.

2. Características de producto.
3. Efectos de balance de calor.

Con la opción de hidrotreamiento de cargas catalíticas, puede ejecutar los casos para predecir las configuraciones para la hidrotreadora de carga a FCC y de FCCU. Le permite evaluar los efectos de la alimentación y el funcionamiento del hidrotreamiento en la FCCU.

Usando un caso de predicción como punto de partida, el optimizador se puede utilizar para determinar las condiciones que maximizan o minimizan una variable, la cual define como función objetivo. El rendimiento del producto y la conversión son funciones objetivo que comúnmente se utilizan. Hasta 18 variables pueden ser manipulados para cumplir la función objetivo. Manipulaciones típicas, o variables independientes. Debido a que los equipos y las operaciones tienen sus limitaciones, hasta 18 con un mínimo de restricciones o límites máximos pueden ser definidos.

El software PetroSIM considera los siguientes aspectos para simular adecuadamente el proceso de FCC.

1. Balance de calor

- ✓ La unidad FCC debe estar en balance de calor. No puede ser operada por tiempos largos “fuera de balance térmico”.
- ✓ El balance de energía puede ser realizado considerando toda la unidad o solo alrededor de la sección reactor-regenerador.
- ✓ Se necesitan 2 o tres balances de calor para determinar todos los parámetros de la unidad.
- ✓ El calor producido por la combustión del Coque es usado para satisfacer la demanda de energía del proceso de desintegración.
- ✓ El rendimiento de carbón es independiente de las calidades de la carga y del catalizador. Éste está dado por los requerimientos de calor del proceso.
- ✓ El catalizador absorbe el calor de combustión y lo transfiere al reactor.
- ✓ Los mayores requerimientos de calor son:
 - Para calentar y vaporizar la carga (40 a 50%).
 - Calor a la reacción (15 a 30%).
 - Calentamiento del aire (15 a 25%).
 - Calentamiento de vapor (2 a 8%).

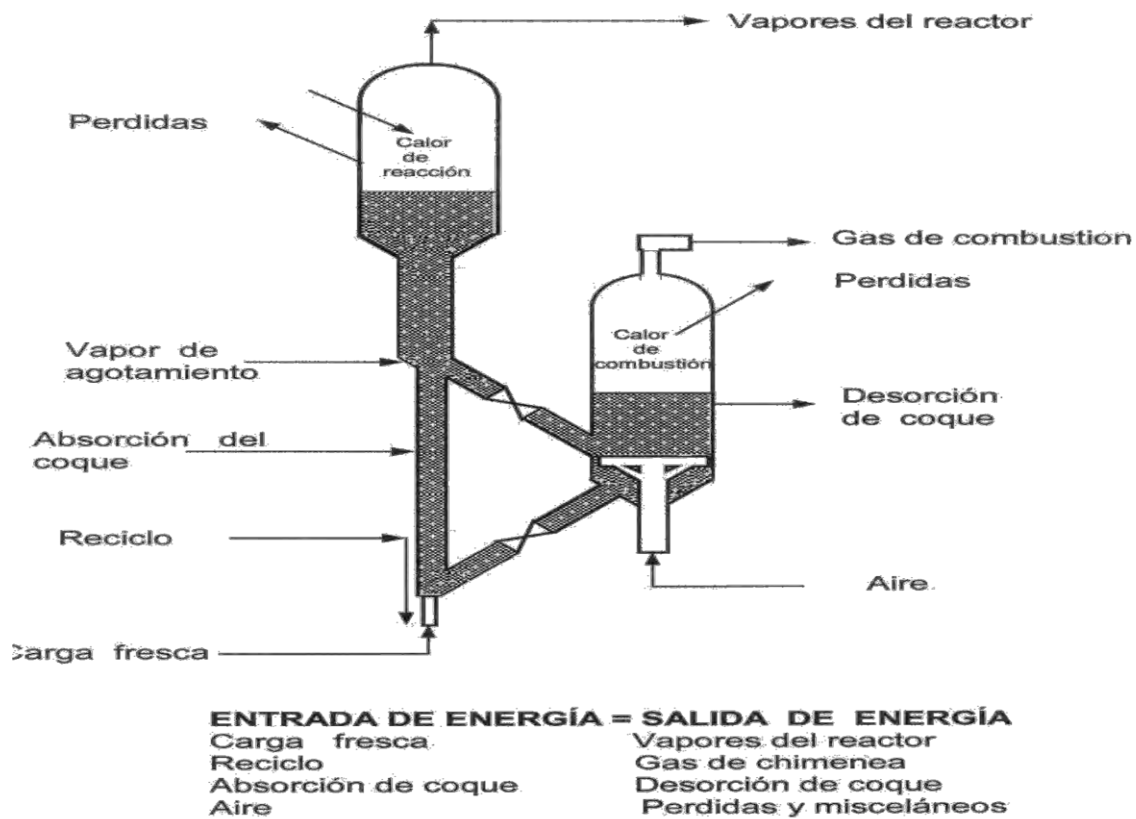
- Pérdidas de calor (2 a 5%).
- ✓ La pérdida típica de calor de la unidad se asume en un 2 a 3% del calor de combustión del coque.

Tabla 4.1.1 Distribución de las pérdidas de calor en la sección reactor-regenerador

| PERDIDAS DE CALOR | DISTRIBUCION (%) |
|------------------------------|------------------|
| Fase densa del Regenerador | 20.0 |
| Fase diluida del Regenerador | 60.0 |
| Camara plena del regenerador | 5.0 |
| Riser | 5.0 |
| Fase diluida del reactor | 0.0 |
| Fase densa del reactor | 5.0 |
| Agotamiento de catalizador | 5.0 |
| Total | 100.00 |

Por lo que el simulador PetroSIM considera el esquema siguiente para el balance energético de la sección reactor-regenerador:

Fig. 4.1.3 Balance general de energía simplificado



El balance de calor en el regenerador lo calcula de la siguiente manera:

- ✓ Usando el balance de N₂, calcula el flujo de gas.
- ✓ Calcula el flujo de cada componente (CO, CO₂, O₂, SO_x) en efluente de gas usando la composición de los gases de combustión.
- ✓ Usando el balance de O₂, calcula el H₂ en el coque.
- ✓ Calcula el peso total de coque quemado sumando el carbón, hidrógeno y azufre.
- ✓ Estima el calor de combustión del coque por libra de coque usando la relación CO/CO₂, el H₂ en el coque y los SO_x.
- ✓ Calcula el calor total liberado.
- ✓ Calcula el calor total transferido al reactor por diferencia restando el calor que se necesita para:
 - Quemado de coque
 - Calentar el aire.
 - Pérdidas
 - Calentar productos
- ✓ $CCR = \text{Calor transferido total} / (C_p * (T_{reg} - T_{rx}))$

Donde:

CCR = Relación de circulación de catalizador

C_p = Capacidad calorífica del catalizador

T_{reg} = Temperatura en el regenerador

T_{rx} = Temperatura en el reactor

El balance de calor en el reactor

- ✓ El calor transferido al reactor es independiente a la calidad de la carga y de la selectividad del catalizador al coque:
 - Calores sensibles
 - Calores de vaporización

- Calores de desintegración
- Pérdidas
- ✓ Relación de circulación de catalizador (CCR) transfiere el calor
- ✓ La CCR disminuye cuando la temperatura del regenerador se incrementa debido a constante cinética de carbonización o a la eficiencia del agotamiento.

En el regenerador (específicamente para la planta FCC-1 de Minatitlán) se utilizó el modo de operación de combustión completa para lo cual se tienen las siguientes consideraciones:

- Conversión completa de CO a CO₂ con exceso de O₂ en los gases de combustión
- Altas temperaturas > 695 °C (1285 °F)
- Baja CCR < 0.1 %w

2. Balance de Masa

Como sabemos el balance de masa en el proceso FCC es complejo debido a la gran cantidad de componentes que intervienen en las reacciones por lo cual toman relevancia los análisis para caracterizar correctamente la carga y de ese modo predecir con mayor exactitud los productos de las reacciones de desintegración.

Algunos análisis que determinan la calidad de la carga son:

Gravedad API

El ° API está relacionado con el tipo de hidrocarburos presente en la carga y/o en la fracción del petróleo. Es decir que a medida que °API aumenta, se incrementa la presencia de hidrocarburos parafínicos, de tal forma que, se definen como cargas de carácter parafínico aquellas que presenten valores de °API ≥ 25.7, es decir gravedad < 0.9000. A medida que el °API desciende de este valor aumenta la presencia de hidrocarburos nafténicos y aromáticos y la carga se hace cada vez más pesada y más difícil de craquear.

Contenido de Nitrógeno

El nitrógeno total presente en las cargas de FCC es analizado por el método UOP-384-76 y puede clasificarse como nitrógeno básico y neutro. Dado el carácter ácido de los sitios activos de los catalizadores, es lógico pensar que existe una gran cantidad del nitrógeno básico por el

sitio activo (ácido) y por lo tanto una tendencia a envenenar el sitio activo a medida que el nitrógeno aumenta.

El nitrógeno es conocido como un veneno temporal de los catalizadores. Estos compuestos son fuertemente absorbidos por el sitio ácido, no permitiendo la adsorción de moléculas de hidrocarburos, es decir, disminuye el número de reacciones de craqueo y por lo tanto la actividad del catalizador. Inmediatamente el catalizador gastado pasa al regenerador, se presenta la combustión de los compuestos, produciendo óxidos de nitrógeno NO_x, y nitrógeno elemental, la actividad del catalizador por efecto de este tipo de desactivación se recupera completamente. A medida que el contenido de nitrógeno en la carga aumenta, la conversión y los rendimientos de la gasolina disminuyen, el rendimiento de ACL aumenta y la selectividad a coque aumenta.

Contenido de Azufre

El azufre no es considerado un veneno para los catalizadores. Sin embargo, cargas con altas concentraciones de azufre, reflejan un incremento directo en los niveles de azufre en los productos líquidos de FCC y en las corrientes gaseosas provenientes del reactor y del regenerador. El contenido de azufre aumenta cuando el °API disminuye, indicando que a medida que aumenta el peso molecular de la carga, su contenido de azufre aumenta y que las cargas pesadas tienen normalmente mayores concentraciones de este contaminante y por lo tanto la gasolina, ACL y Slurry (decantando) contendrán mayores niveles de azufre.

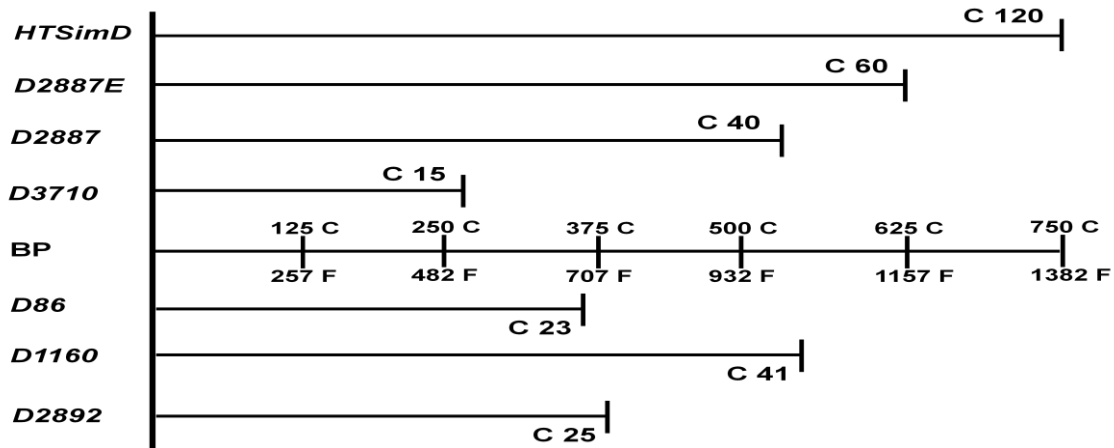
Metales contaminantes

Los metales contaminantes más importantes presentes en la carga a FCC, son el níquel, vanadio, y el hierro. Su efecto sobre la actividad y selectividad de los catalizadores depende de los siguientes factores.

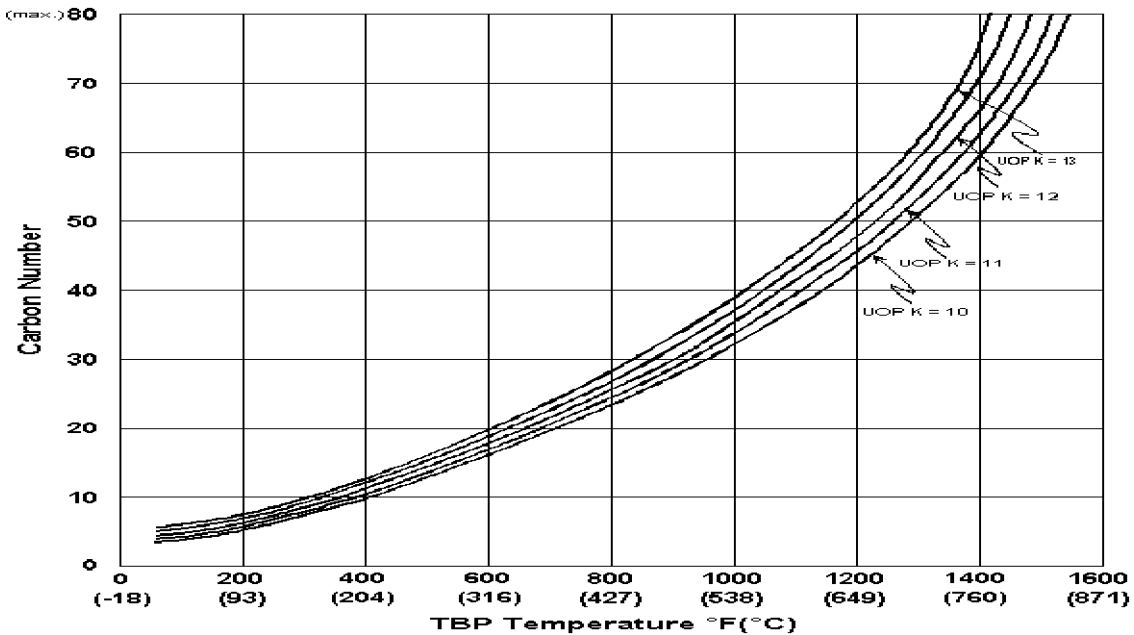
- ⇒ Del estado de envejecimiento de la partícula de catalizador, es decir cuántos ciclos reacción-regeneración ha visto cada partícula del catalizador
- ⇒ De las condiciones de severidad del regenerador, es decir, la temperatura, el exceso de oxígeno, la concentración de vapor de agua, el tiempo de residencia, el nivel de carbón sobre el catalizador regenerado.
- ⇒ Del catalizador utilizado.
- ⇒ Del catalizador de estos metales en el catalizador de equilibrio.

El vanadio, a diferencia del níquel, tiene un gran efecto sobre la actividad, pues es bien reconocido que actúa sobre los sitios ácidos de la zeolita, causando una destrucción irreversible, lo cual disminuye el número de sitios activos disponibles para las reacciones de craqueo. Esta destrucción de los sitios ácidos por la acción del vanadio disminuye los rendimientos de gasolina y LPG y aumenta los del ACL y fondos.

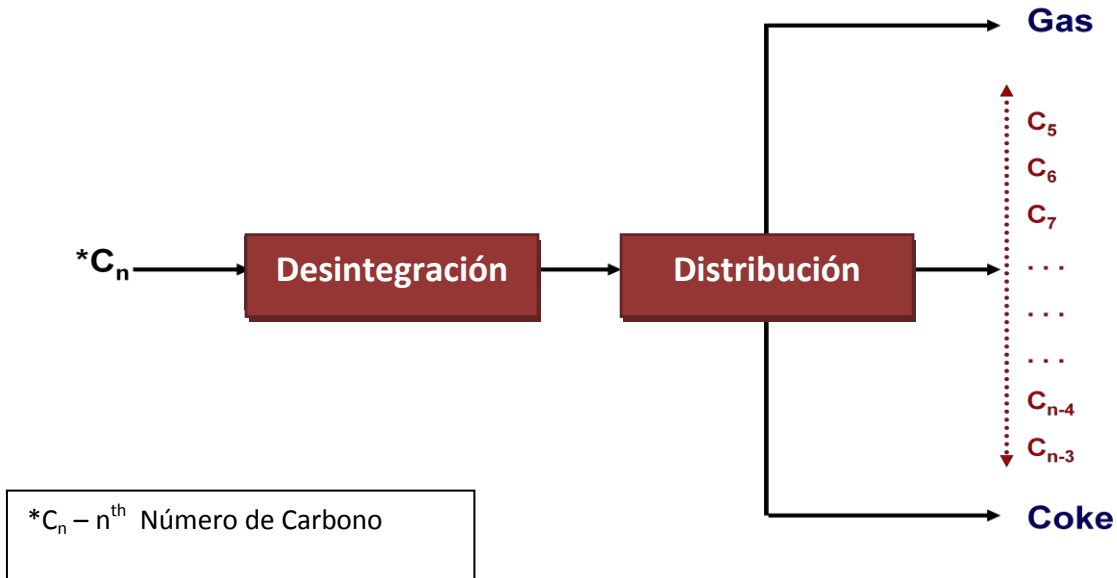
En la siguiente tabla se muestra los diferentes tipos de técnicas que son usadas para la destilación, también se incluye el alcance de cada método en cuanto a la información de grupos de hidrocarburos.



En la siguiente gráfica se observa que los análisis que se realizan de forma cotidiana en los laboratorios de Pemex-Refinación (D86, D1160, D2892) solo se pueden cuantificar grupos de 41 números de carbonos, sin embargo existe un modelo matemático de una simulación de destilados conocido como (Sim-Dis) que puede desglosar las estructuras y representar hasta 120 número de carbono como se ve en la siguiente gráfica.



El simulador utiliza un modelo de tipo agrupamiento por número de carbono (LUMP's) para poder hacer el balance de masa en el reactor.



Para obtener el tipo de distribución por número de carbono requiere de la estimación de Parafinas-Naftenos-Aromáticos (PNA) de la carga de alimentación para lo cual se utilizan diversas técnicas de determinación tal y como se vió en el capítulo 2.2

Por lo tanto, para cada agrupamiento por tipo de carbono se utiliza una ecuación cinética de 1° orden como se muestra en la siguiente ecuación:

Para el cálculo de la rapidez de formación de N-número de carbono

$$r_1 = kC_1$$

Ecuaciones de Primer Orden

$$r_{80} = kC_{80}$$

Con lo cual es posible establecer el balance de materia haciendo las siguientes consideraciones:

- ⇒ La velocidad del gas es la misma a lo largo del tubo.
- ⇒ El riser se considera como un reactor tubular de flujo pistón.

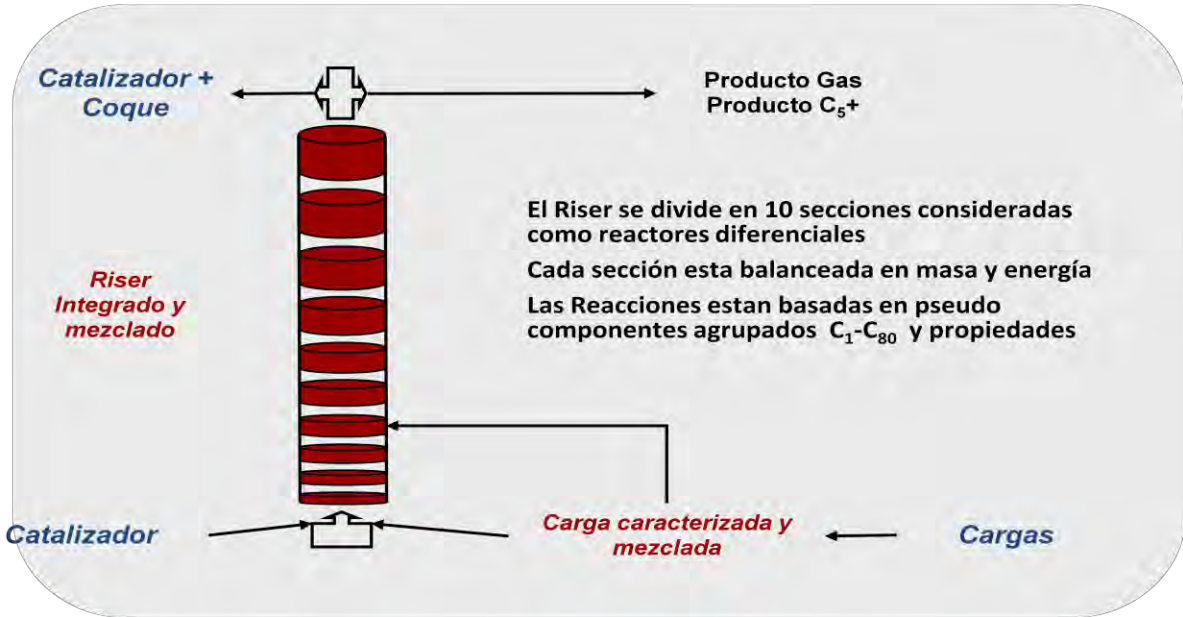


Fig. 4.1.4 Raiser dividido en secciones para ser considerado como reactores diferenciales

Tomando solo una de las secciones es posible plantear la ecuación de balance

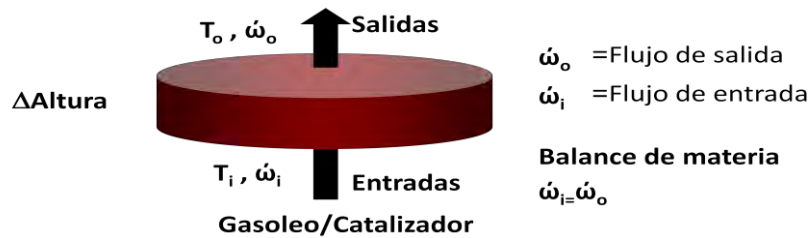


Fig. 4.1.5 Una solo sección para ser analizada como reactor diferencial

$$FgdW_i = A_t dz(1 - \epsilon) * \rho_{cat} * r_i * t_c \quad \text{Ec. 4.1.1}$$

(1-ε)= El espacio vacío que no ocupa el catalizador.

ρc= Densidad del catalizador.

tc= Tiempo de residencia que es la relación de (volumen de catalizador/Flujo del catalizador).

At= Área transversal del tubo.

Fg= Flujo del gasóleo.

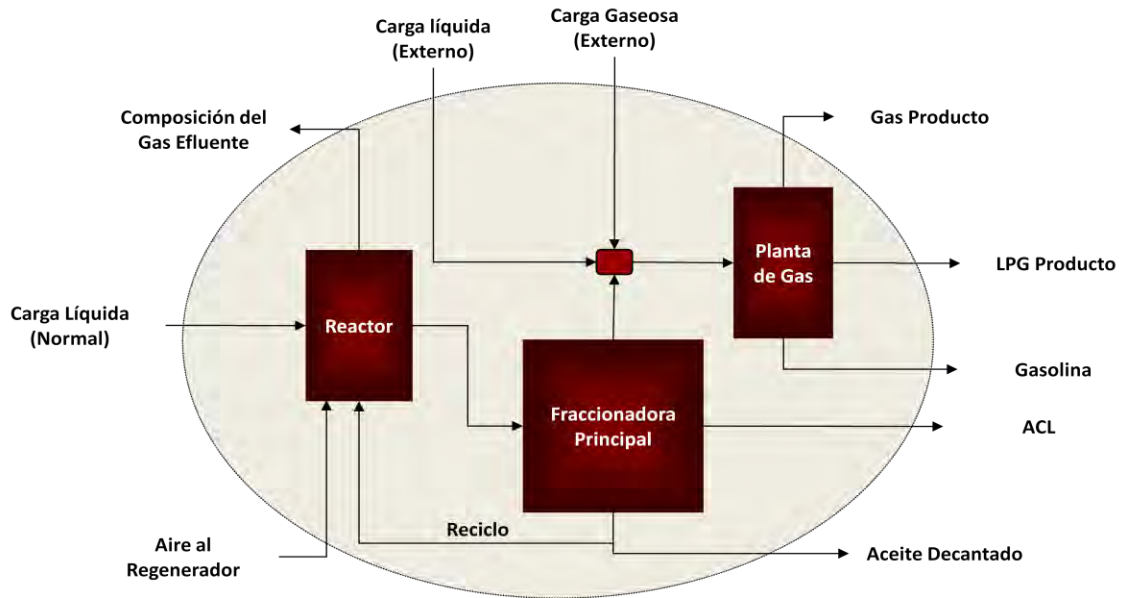
r_i = Rapidez de desintegración de cada reactivo a producto. Y está en función de la ecuación de Arrhenius.

$$k_i = A_i e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad \text{Ec.10}$$

La ecuación que representa la variación de la composición de los números de carbonos con respecto a la altura en una sección determinada es:

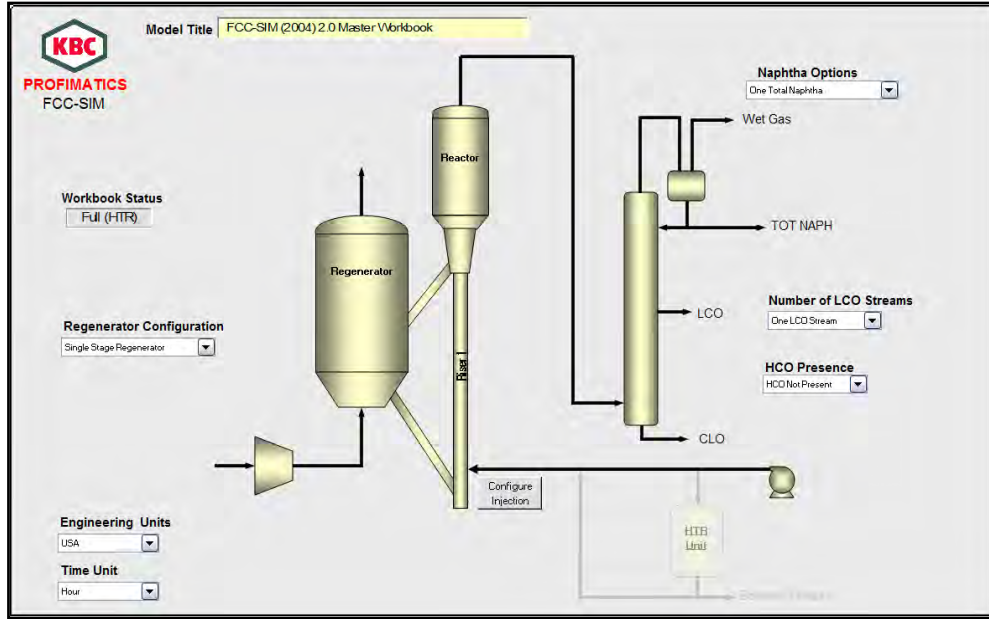
$$\frac{dW_i}{dz} = \frac{A_T (1-\varepsilon) \delta_{cat} r_i}{F_g} \quad \text{Ec. 1}$$

El balance en toda la unidad considera el siguiente esquema:

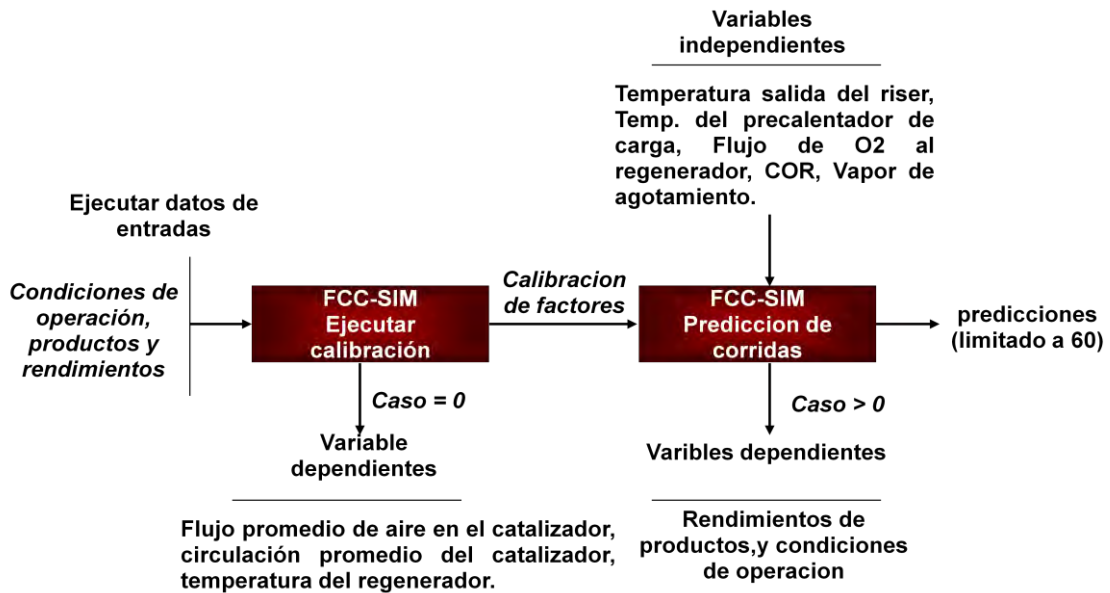


Sin embargo para que el balance se considere como aceptable es necesario que el error sea menor al 2%.

El archivo en Excel (FCC-SIM) con que cuenta el simulador PetroSIM, sirve como base para generar una calibración del simulador y desde el cual puede generarse ya sea una predicción del comportamiento de la planta o generar el archivo de simulación en el ambiente tradicional para generar ajustes de variables operacionales y manipular las características de la planta.



La secuencia utilizada para la generación de la calibración y datos para las predicciones se muestra en el siguiente esquema:



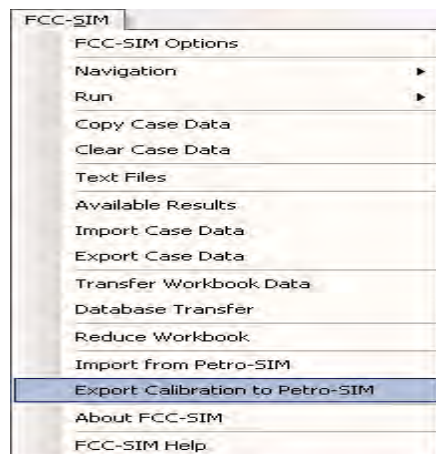
Por lo que a continuación se desarrolla la secuencia que ejemplifica la generación del modelo FCC-SIM en Petro-SIM

Creando un modelo FCC-SIM en Petro-SIM

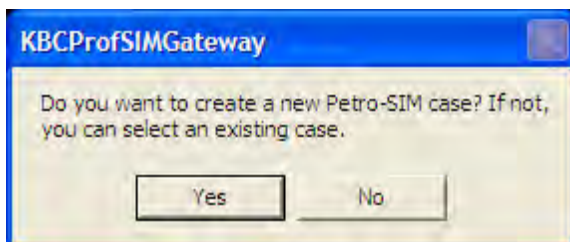
1. Abra FCC-SIM y cargue el archivo
2. Vaya a la página “Calibration Results” y cerciórese de que el caso test_fccsim.xls ha sido ejecutado.

| Calibration Results | | |
|--|--------|----------|
| Case Number | | 1 |
| Select Calibration Factors For Average | | 0 |
| Case Title | | FCC DEMC |
| Total Net Profit | \$/day | 160396 |
| Unit Net Profit | \$/bbl | 5.34 |
| Total FCC Fresh Feed | | |
| - Feed Rate | lb/hr | 397617 |
| - Feed Rate | bbl/d | 30065.0 |
| - API Gravity | API | 24.6 |
| - Specific Gravity @ 60/60 | - | 0.9065 |
| - Grams per CC @ 68 deg F (20 deg C) | g/cm3 | 0.9025 |
| - D86 IBP | F | 545.3 |
| - D86 5% Point | F | 552.2 |
| - D86 10% Point | F | 584.2 |
| - D86 30% Point | F | 699.0 |
| - D86 50% Point | F | 813.1 |
| - D86 70% Point | F | 900.1 |
| - D86 90% Point | F | 994.2 |
| - D86 95% Point | F | 1007.8 |
| - D86 EP | F | 1028.7 |
| - TBP IBP | F | 473.8 |
| - TBP 5% Point | F | 516.5 |
| - TBP 10% Point | F | 570.0 |
| - TBP 30% Point | F | 702.1 |
| - TBP 50% Point | F | 827.8 |
| - TBP 70% Point | F | 933.7 |
| - TBP 90% Point | F | 1035.2 |

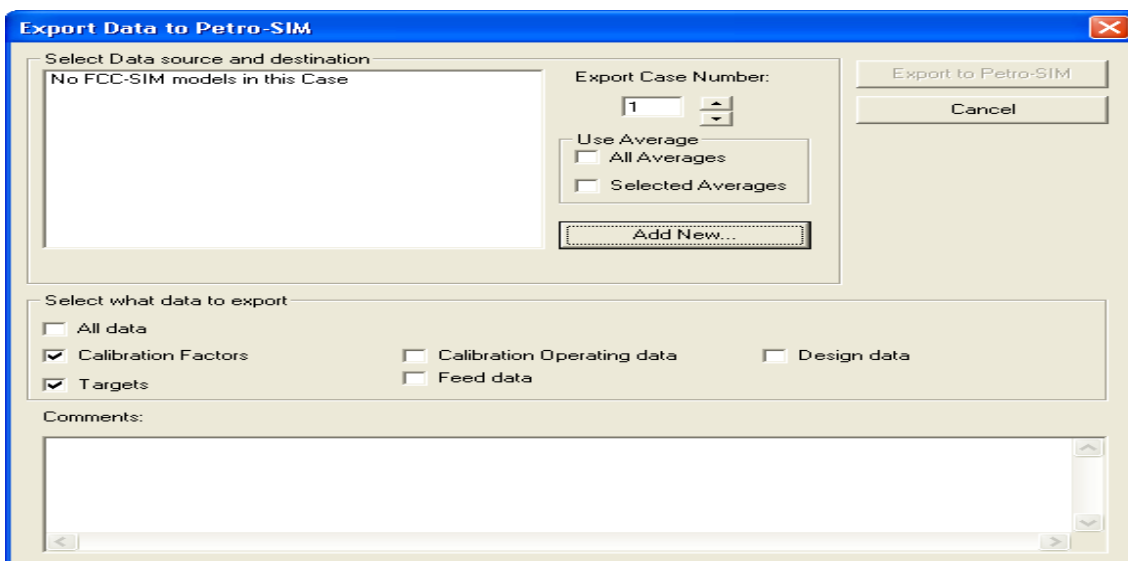
3. Vaya al menú de FCC-SIM y seleccione “Export Calibration to Petro-SIM”



- Si no tienes un caso en Petro-SIM guardado, esto te creará uno nuevo. Selecciona YES, se creará un caso Petro-SIM en blanco.



- Selecciona el menú “Export” nuevamente para exportar la forma:

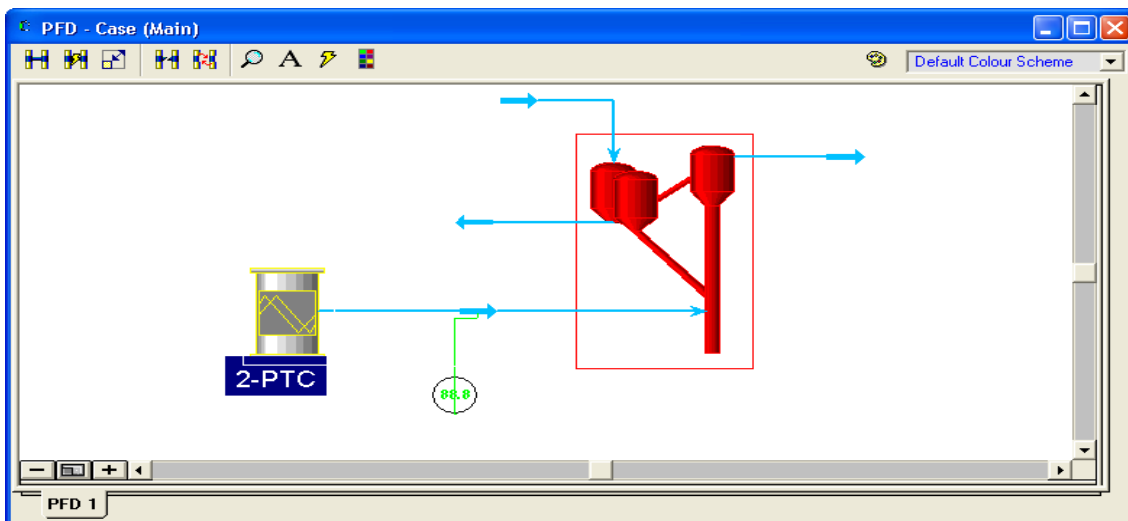


- Dar Click en el botón Add New... para crear una nueva operación.



- Después de seleccionar el botón “Add Operation”, verificar la tabla de todos los datos y exportar a Petro-SIM.

8. Ir a la vista de Petro-SIM



9. Ir a la tabla “Operating Data”, hoja “Feeds”. La información de la Alimentación que no fue introducida en el “Oil manager” puede ser introducida en el “override column”. Note que la unidad de severidad de hidroprocesamiento está siempre en la gravedad específica.


The screenshot shows the 'Operating Data' window for the FCC unit, specifically the 'Feeds' sheet. The table lists various feed stream parameters and their override values. The 'Hydroprocessing severity (Delta SG)' parameter is highlighted in yellow, indicating it is not solved.

| Feed Stream Name | Override | FCC Feed |
|-------------------------------------|----------|-----------|
| Data Source | <empty> | From Feed |
| Degree of Sulphur Processing | <empty> | <empty> |
| Bromine Number | <empty> | <empty> |
| RI | <empty> | <empty> |
| RI Temperature [C] | 67.00 | 67.00 |
| Sulphur [wt %] | <empty> | <empty> |
| Basic Nitrogen [wt %] | <empty> | <empty> |
| Concarbon [wt %] | <empty> | <empty> |
| Nickel [ppmw] | <empty> | <empty> |
| Vanadium [ppmw] | <empty> | <empty> |
| Iron [ppmw] | <empty> | <empty> |
| Copper [ppmw] | <empty> | <empty> |
| Sodium [ppmw] | <empty> | <empty> |
| Naphthenes [wt %] | <empty> | <empty> |
| Aromatics [wt %] | <empty> | <empty> |
| Mono-Aromatics [wt %] | <empty> | <empty> |
| Di-Aromatics [wt %] | <empty> | <empty> |
| Tri-Aromatics [wt %] | <empty> | <empty> |
| Tetra+ Aromatics [wt %] | <empty> | <empty> |
| Viscosity | <empty> | <empty> |
| Viscosity Temperature [C] | <empty> | <empty> |
| Aniline Point [C] | <empty> | <empty> |
| Feed Type | <empty> | <empty> |
| Concarbon to Coke Factor [wt %] | <empty> | <empty> |
| Hydroprocessing severity (Delta SG) | <empty> | <empty> |
| Polar Aromatics [wt %] | <empty> | <empty> |
| CAR1-CAR4 Distribution Factor | <empty> | <empty> |
| Aromatics Side Chain Factor | <empty> | <empty> |
| Use Distillation | TBP Vol | <empty> |

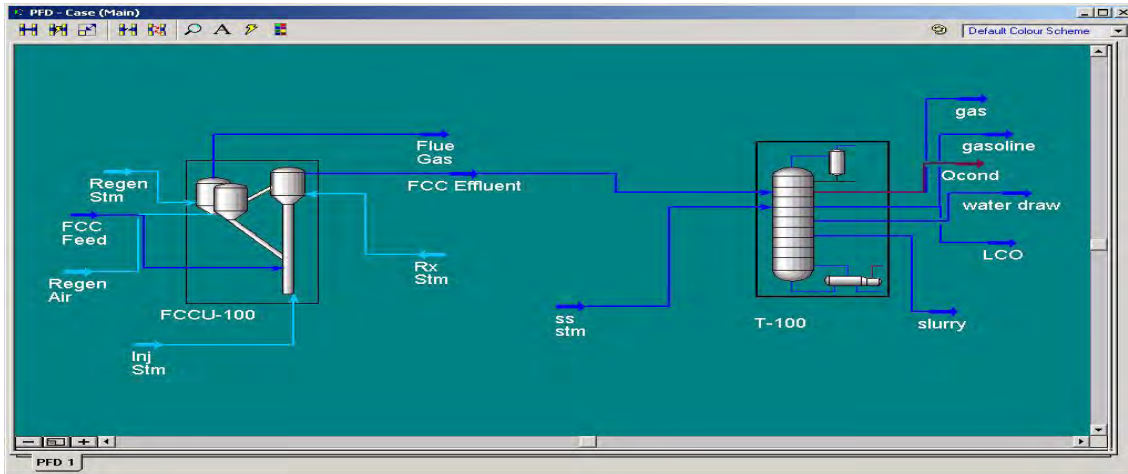
Feed metals are calculated to close catalyst metals balance
 Feed CA Characterization Method: Default

Buttons: Design, Operating Data, Catalyst, Calibration Factors, Misc Data, Worksheet, Results, Calibration. Status: Not Solved. Buttons: Delete, Run, Stop, Ignored.

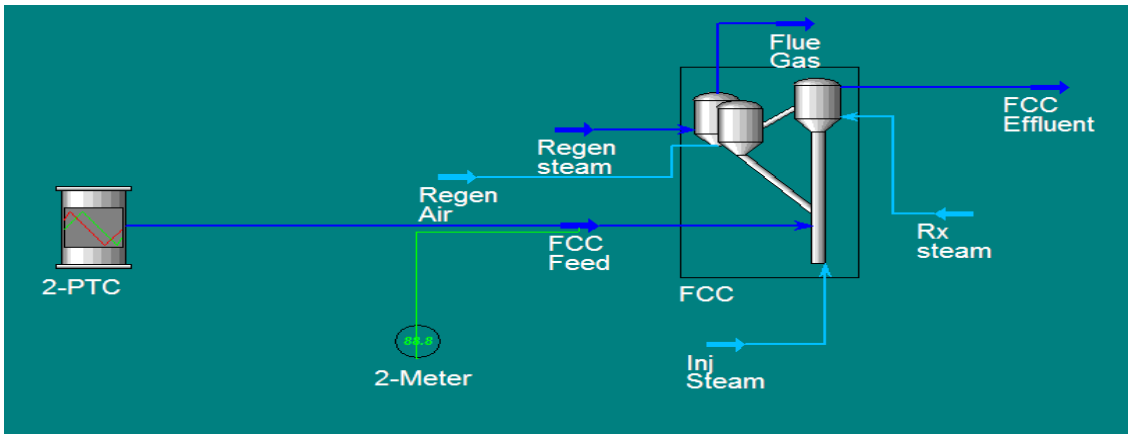
10. Guarde su caso, usando la característica “File- Save_As”

11. Para ejecutar el modelo en Petro-SIM, seleccionar el botón para activar solucionar. Si el FCC.SIM corre satisfactoriamente, la barra de estado en la vista FCC se pondrá en verde  y la tabla de resultados tendrá valores.

Adicionando la Fraccionadora Principal



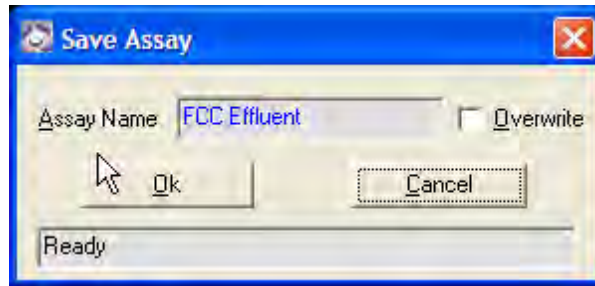
1. Dar doble click en cada corriente y renombrar como se muestra abajo.



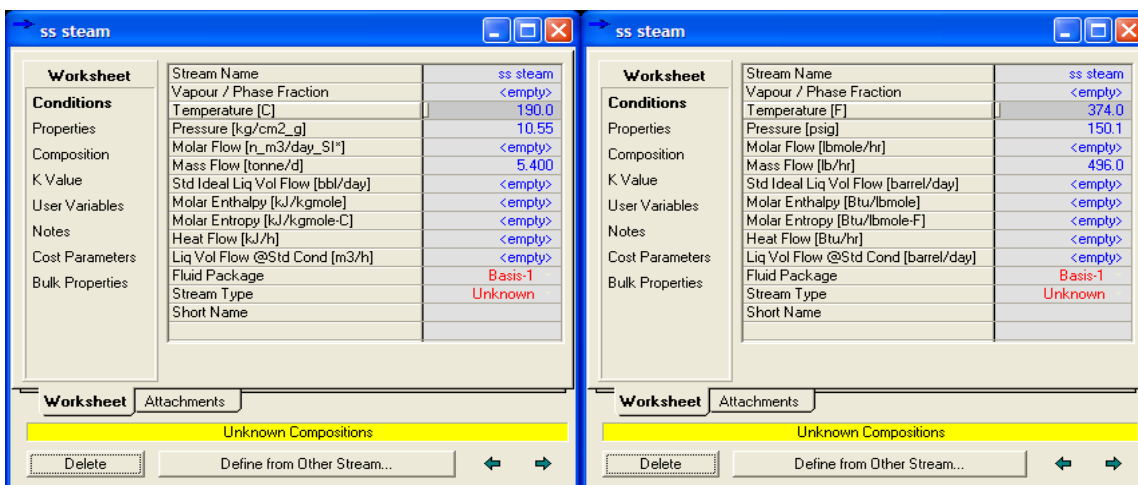
2. Para crear un ensayo en este caso, ir a la hoja "Composition" del "FCC Effluent" y seleccione el icono del disco. Seleccione OK en la forma típica.

| Component | Mole Fractions |
|-----------|----------------|
| Hydrogen | 0.04374453 |
| Nitrogen | 0.01008180 |
| CO | 0.00044811 |
| Oxygen | 0.00000000 |
| Methane | 0.04577855 |
| Ethylene | 0.02112840 |
| Ethane | 0.02479196 |
| CO2 | 0.00285211 |
| H2S | 0.00395136 |

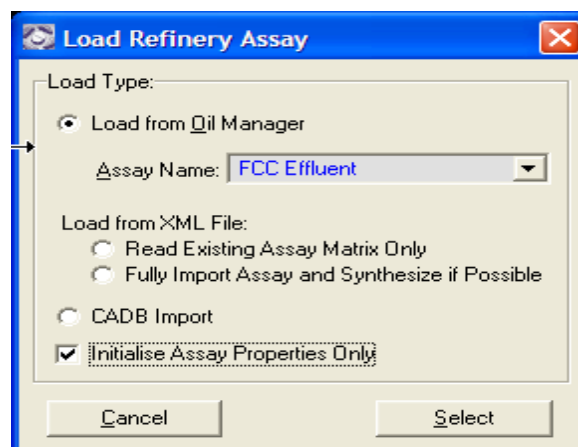
Total: 1.00000000



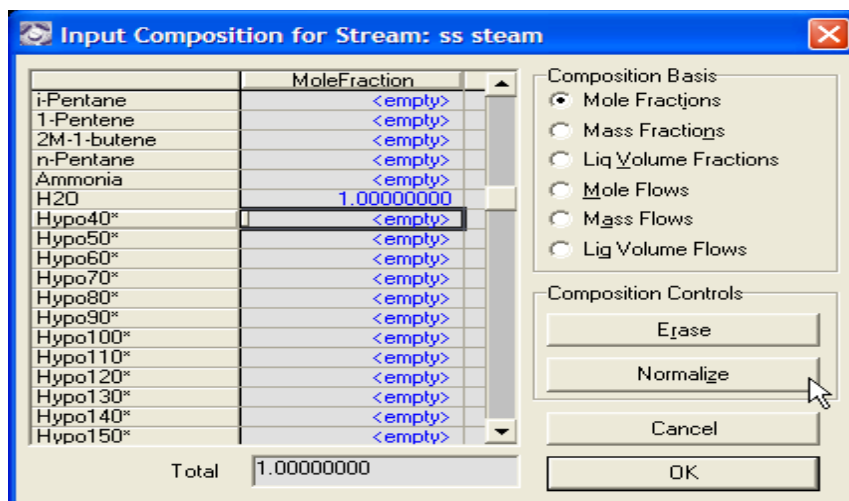
3. Crear la alimentación de vapor a la columna seleccionando una corriente de la paleta. Dar doble click en la corriente; llenar la información como se muestra.



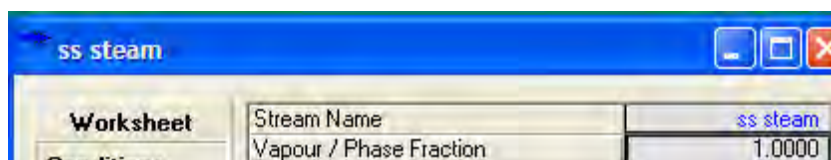
4. Ir a la hoja "Composition". Seleccionar el ensayo del menú que se despliega y revisar la caja para inicializar las propiedades del ensayo.



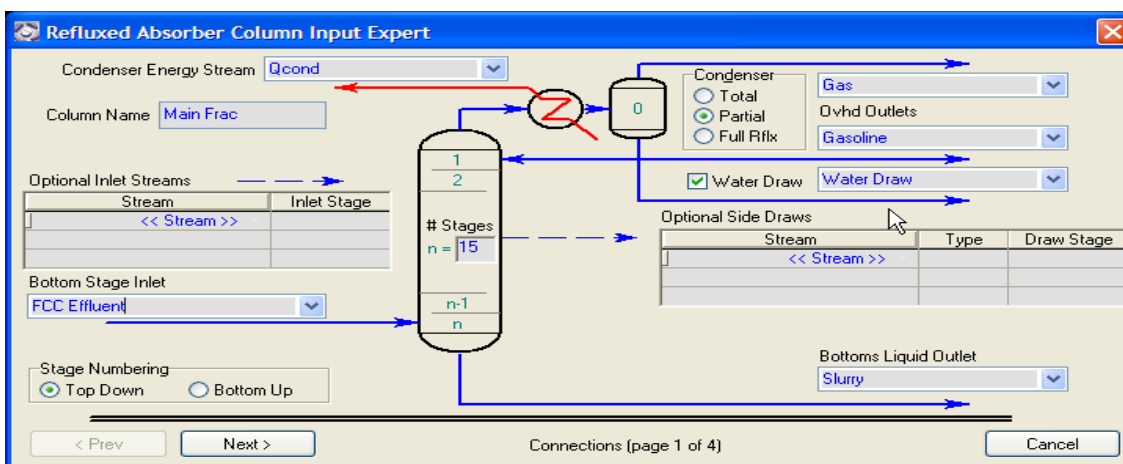
5. Seleccionar “Edit” para cambiar la composición. Introducir una fracción de 1 para el agua. Dar Click en el botón “Normalize”.



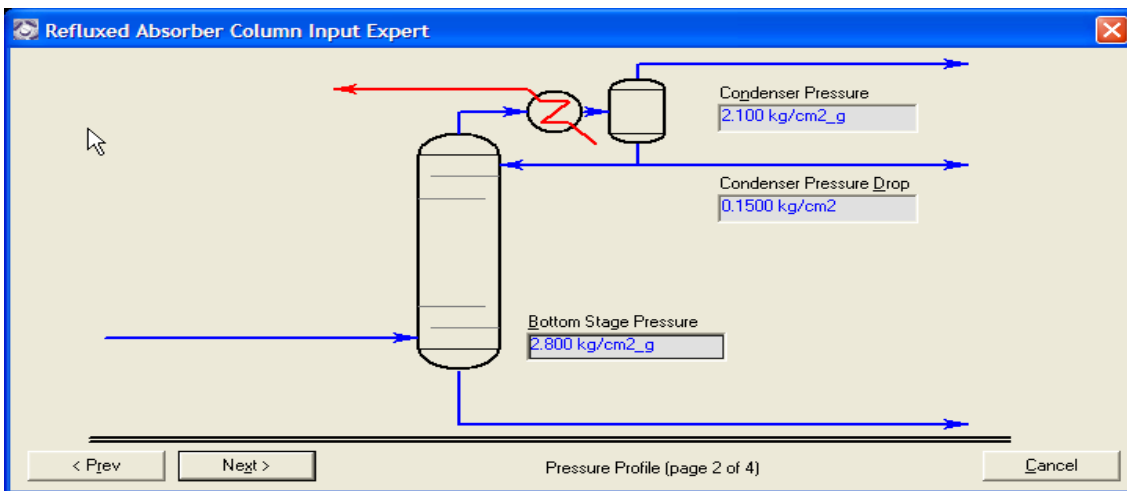
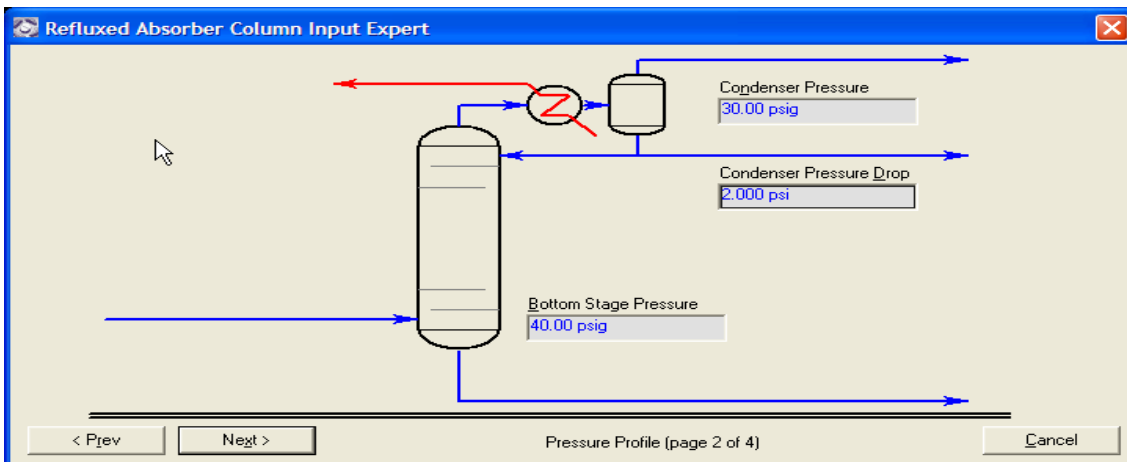
6. Verificar que la corriente tiene una fracción de vapor de 1.



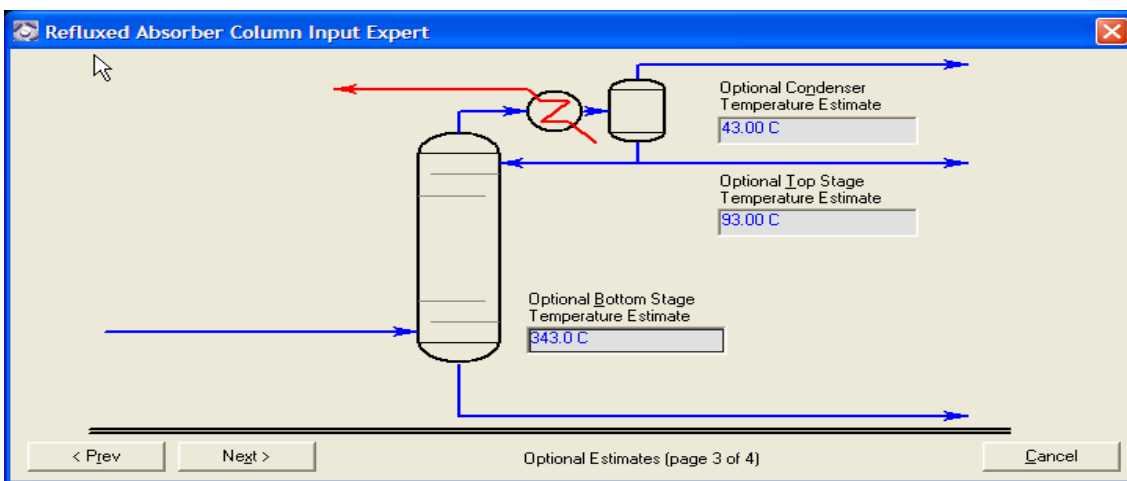
7. Seleccionar un “Refluxed Absorber” de la paleta. Dar Doble-click en el icono en el PFD para abrir la vista.
8. Adicionar las corrientes como se muestra.

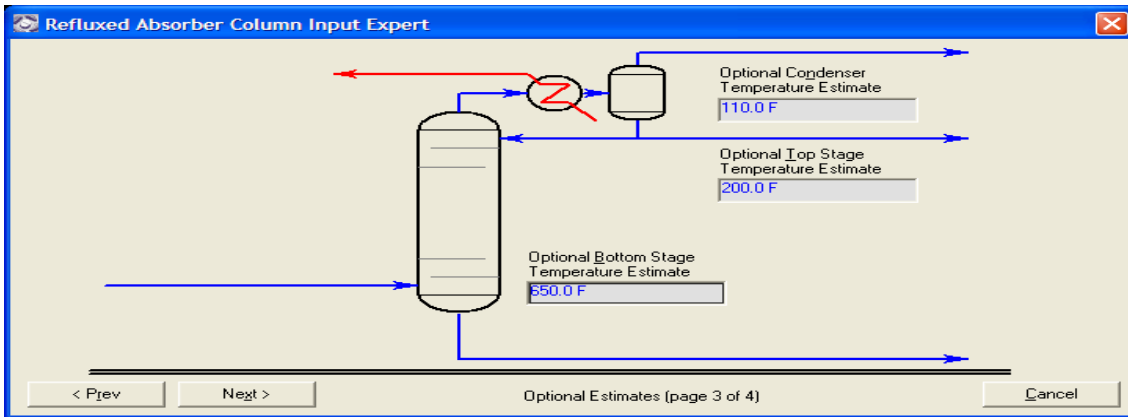


9. Dar Click en el botón “Next” para ir a la vista siguiente. Llenar las presiones como se muestra.

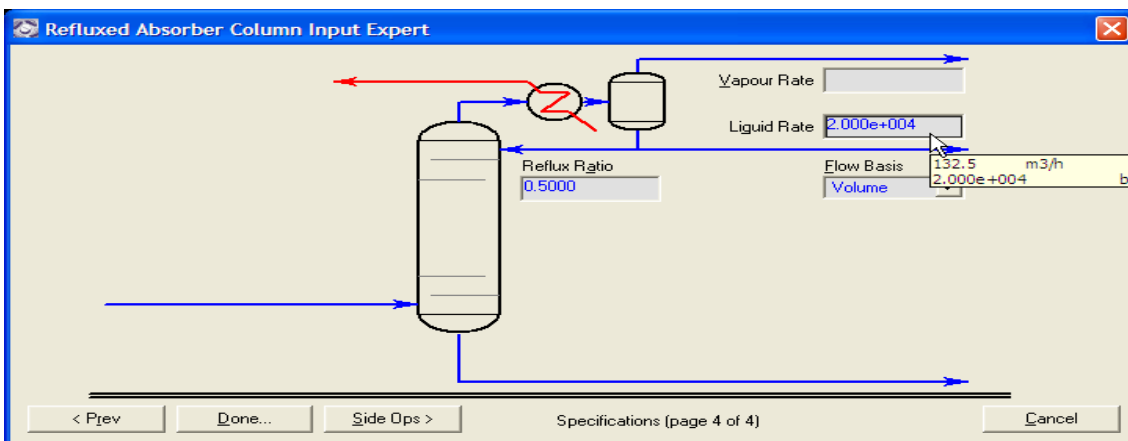


10. Dar Click en el botón “Next”. Llenar la información opcional como se muestra.

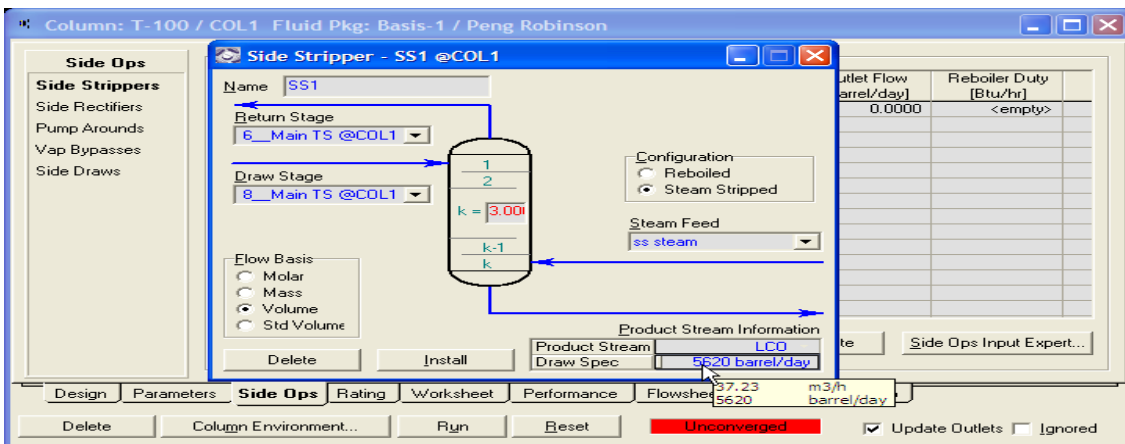




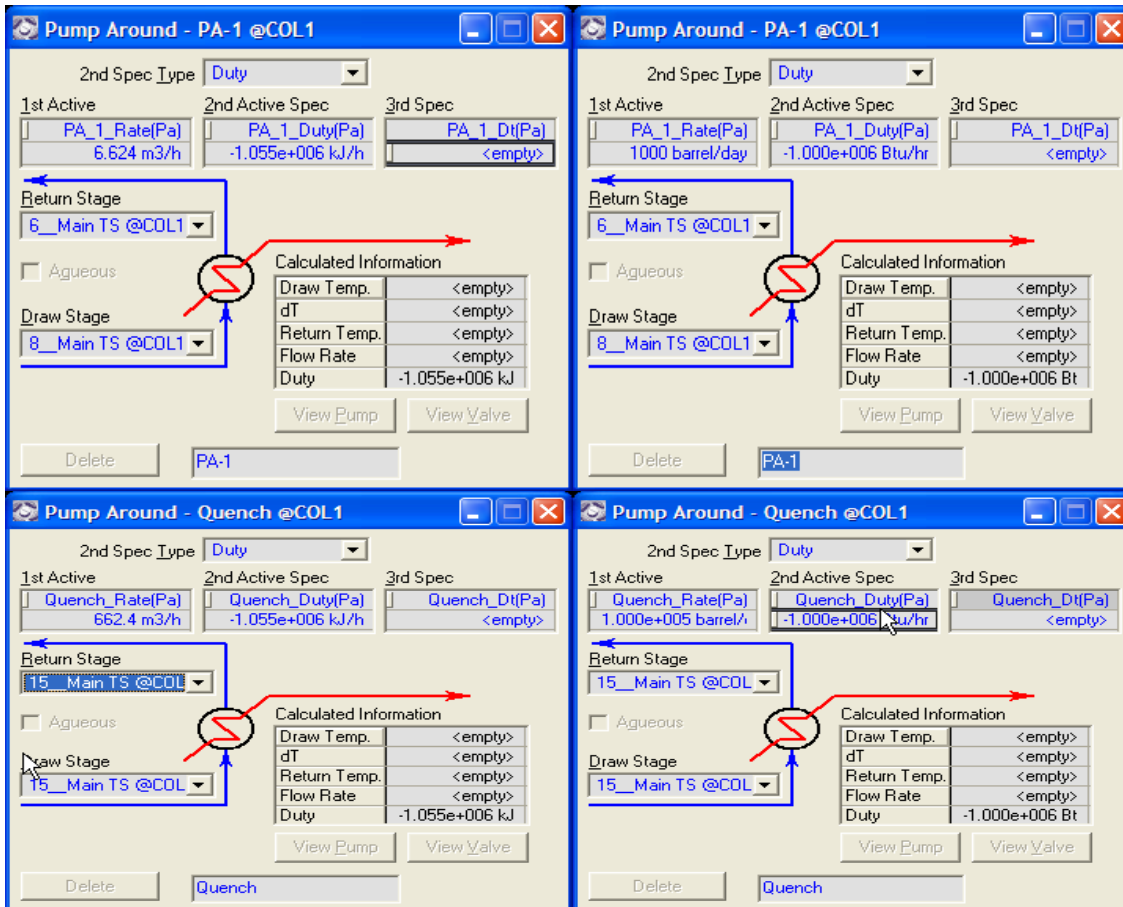
11. Dar Click en el botón Next. Rellenar la información opcional como se muestra.



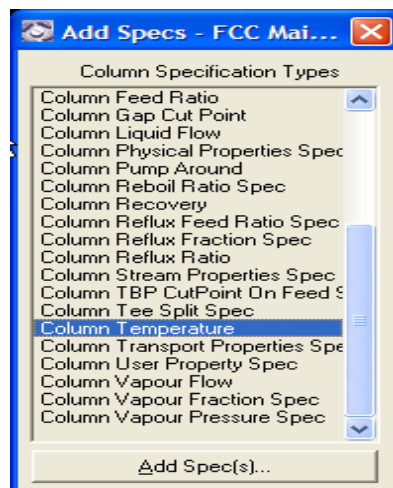
12. Dar Click en el botón "Done". Ir a la tabla "SideOps", y en la hoja "sidestripper" seleccionar el botón "Add". Rellenar la información y seleccionar el botón "Install" cuando este completo.



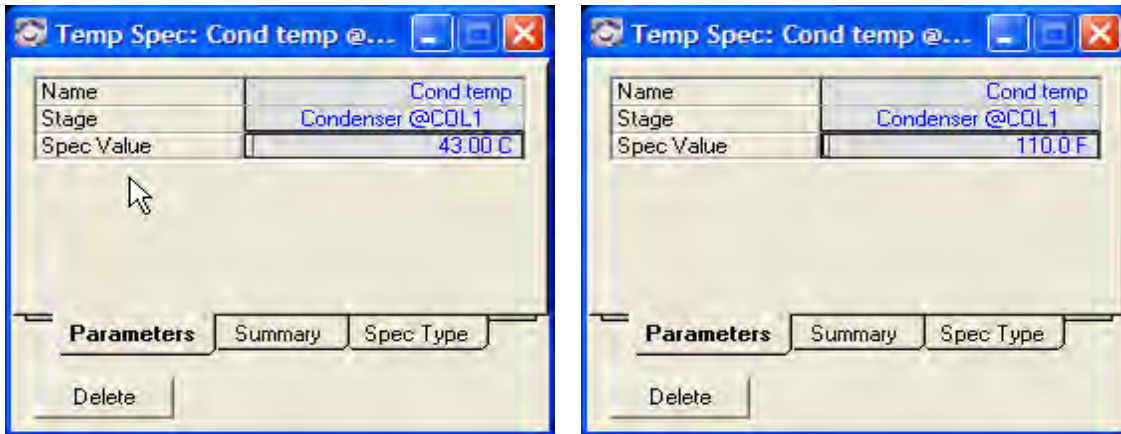
- Ir a la hoja “Pumparounds” y seleccione el botón “Add”. Adicionar dos Reflujo con la información que se muestra abajo.



- Ir a la tabla “Design”, en la hoja “Monitor”. Dar Click en el botón “Add Spec” para adicionar una especificación de temperatura “temperature spec”:

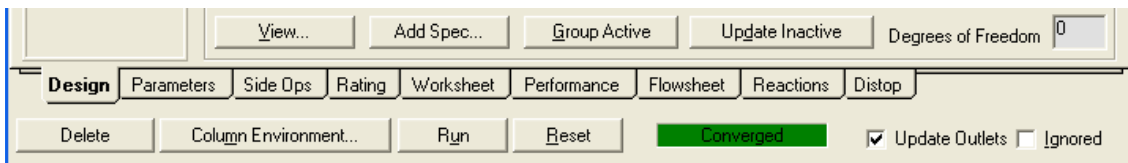


15. Cambiar la especificación del nombre y rellene la información.



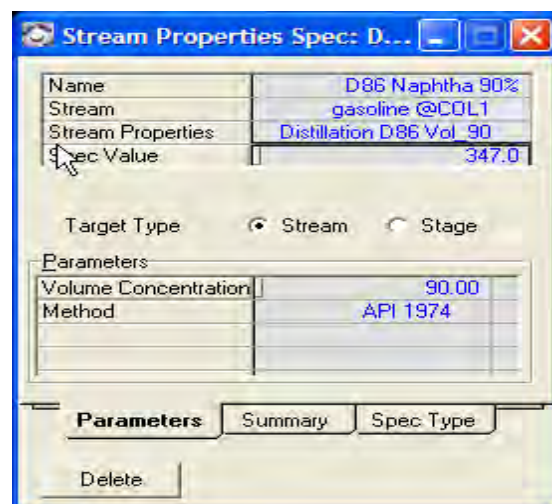
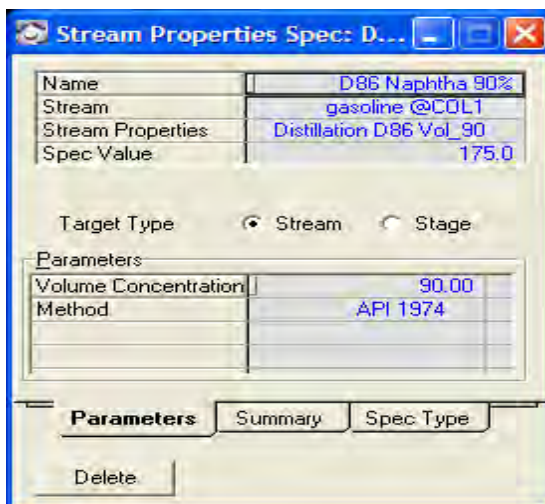
16. En la hoja “Monitor”, desmarque la “Reflux ratio” y marque la “Condenser temperature” en la columna activa.

17. Corra la columna seleccionando el botón “Run”. Si es exitoso, el estado de la línea cambiara a decir “Converged”.

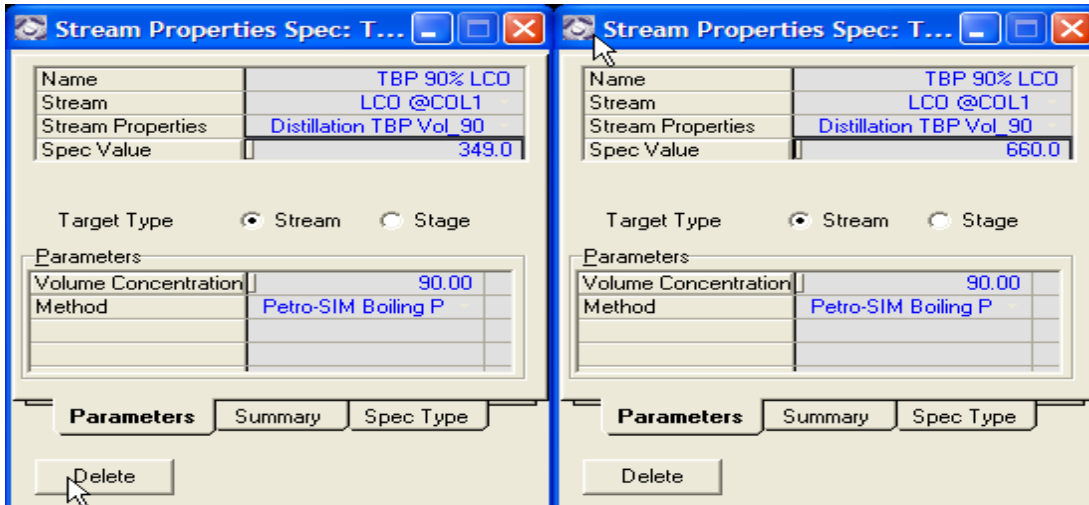


18. Guarde su caso.

19. Seleccione el botón “Add Spec” y escoja “Column Stream Property Specs”. La siguiente información para la Nafta.



20. Introducir la siguiente información para el LCO (Aceite cíclico ligero).



21. Activar esas especificaciones, desactivar las especificaciones de flujo y correr la columna.

4.2. ASPECTOS GENERALES DE LA SIMULACION

Al realizar la simulación de la planta catalítica FCC-1 de Minatitlán se efectuaron las consideraciones siguientes al crear el esquema completo de la planta.

1. Se consideró la calibración actual del simulador Petro-SIM efectuado por KBC para generar el archivo base con los datos de diseño.
2. Se corre la simulación para 30000 B/D.
3. Se especificó la presión de la corriente de descarga de la bomba BA-1619 (8.437 kg/cm² g).
4. En el intercambiador FE-2 se especifica las caídas de presión de lado carcasa y lado tubos (28.68 KPa) y se fija la temperatura de salida de la corriente de carga (107.2 °C).
5. En el intercambiador FE-103A se fijan las caídas de presión de lado carcasa y lado tubos (137.3 KPa).
6. En el intercambiador FE-103B/C se fijan las caídas de presión de lado carcasa y lado tubos (137.9 KPa) y se fija la temperatura de salida de la corriente de carga (210 °C).
7. La actividad del catalizador fresco considerado por el archivo de KBC es de 89.5% y la del catalizador de equilibrio es de 74% lo cual corresponde a los datos que le fueron proporcionados por KBC en el caso base. Sin embargo, fue necesario alimentar las características del catalizador BASF de Salhmon que es el que actualmente utilizado en la planta así como la actividad de catalizador de equilibrio reportado para la fecha de análisis.
8. El efluente del reactor se envía la fraccionadora y ésta se resuelve utilizando el método riguroso plato por plato ya que el modelo utilizado por KBC contempla uno semiriguroso tipo Distop el cual es bueno para dar solución a fraccionadoras de refinerías según lo marca el manual del simulador pero utilizando un balance térmico en la torre lo cual no proporciona información importante de los reflujos circulantes.
9. Se fija la temperatura y presión del acumulador del domo de la fraccionadora.
10. La eficiencia de agotamiento se estima en 50% para las secciones de ACL y slurry debido a que el agotador de ACL no está empacado y la sección de slurry pudiera verse afectada por la eficiencia del lavado.
11. Se verificó el análisis de gasóleos de carga a la FCC que se realizan en el laboratorio experimental de la refinería y se confirma que aplican el método ASTM-D1160-2006 a presión reducida, sin embargo el mismo laboratorio hace el cálculo de corrección de las temperaturas obtenidas de la prueba y las convierte a temperaturas equivalentes a D-

1160 a 760 mmHg antes de registrarlas por lo que los datos proporcionados en el SICOLAB ya están en unidades aplicables directamente en el simulador FCC-SIM. Para realizar la corrección se utiliza una aplicación en donde se especifica la temperatura observada en la prueba y la presión de vacío a la que se realizó la prueba y con esto calcula la temperatura atmosférica equivalente a 760 mmHg.

12. Se confirmó que los análisis de destilación de gasolina y ACL son reportados como D-86 y los de Aceite decantado como D-1160.

Sin embargo fue necesario realizar los siguientes cambios para poder tener una calibración que represente las condiciones actuales de la planta:

- I. Alimentar las nuevas condiciones de carga ya que el archivo base de KBC considera una calibración para una mezcla de gasóleos primarios, gasóleos de vacío y gasóleos de coquer el cual no se tiene actualmente. Por lo que recalibrará para una carga de mezcla de gasóleos primarios y gasóleos de vacío.
- II. Alimentar nuevas características del catalizador ya que los datos de catalizador en el archivo base de KBC son con catalizador de Grace y actualmente es Salhmon lo cual modifica la actividad del catalizador fresco y del catalizador de equilibrio.
- III. Alimentar nuevas condiciones de operación ya que el archivo base de KBC considera condiciones extremas de operación fuera del rango de operación de los últimos años de corrida de la planta.

CAPÍTULO 5

SIMULACIÓN DE LA PLANTA CATALÍTICA FCC-1 DE MINATITLÁN

5.1. ESQUEMA DE DISEÑO

La capacidad original de proceso es de 24,000 bpd de carga fresca más una recirculación de 12,000 bpd de aceite cíclico pesado y aceite clarificado. A partir de 1988 la planta empezó a operar únicamente con carga fresca (28,000 bpd) y actualmente la planta se encuentra operando con 30,000 bpd de carga fresca y cero de recirculación debido al cambio de composición de los catalizadores para plantas catalíticas, que son más selectivos, estables y con los cuales se obtiene mayores producciones de gasolina y olefinas y se reduce la producción de gas seco, aceite cíclico ligero y aceite decantado aunado a la modificación de la sección de reacción efectuada en la primera etapa de modernización.

Derivado de que la planta Catalítica FCC ya no conserva su diseño original de 1963. Fue necesario hacer las siguientes consideraciones:

1. Se consideró la calibración actual del simulador Petro-SIM efectuado por KBC para generar el archivo base con los datos de diseño sin embargo se detectaron algunas condiciones que no representan la situación actual de la planta por lo que la calibración de la simulación de KBC solo sirvió como ejercicio para conocer el simulador y para determinar el enfoque necesario para el esquema a proponer.
2. Se corre la simulación para 30000 B/D de carga de gasóleos.
3. El efluente del reactor se envía la fraccionadora y ésta se resuelve utilizando el método riguroso plato por plato ya que el modelo utilizado por KBC fue uno semiriguroso tipo Distop que no permite conocer características de las corrientes de los reflujos.
4. Se anexaron corrientes de recirculación de ACL, ACP y aceite decantado y todos los intercambiadores.
5. Se anexaron las torres GV-2, GV-3, GV-4, GV-5, GV-8, así como todos los equipos periféricos de intercambio de calor, equipos dinámicos y se integran todas las corrientes del proceso de acuerdo al esquema de operación actual.
6. Se definieron las cargas térmicas de cada equipo de intercambio de acuerdo al diseño y a las condiciones de operación.
7. Se definieron las presiones de cada equipo dinámico.
8. Se utilizó el módulo del FCC-SIM denominada "MBP Input" para cargar la información del balance de materia de cargas y producciones así como los resultados de laboratorio que definen las características de los mismos. En este módulo se determinó que de los meses de enero y febrero solo se analizarían 7 fechas que contaban con toda la información que se requiere alimentar al simulador.

CAPÍTULO 5) SIMULACIÓN DE LA PLANTA CATALÍTICA FCC.-1 DE MINATITLÁN

CARGAS Y PRODUCCIONES TOMADAS DE LOS DATOS DE BALANCE REPORTES MENSUALES

| Carga Líquida: | | | 04/01/2010 | 11/01/2010 | 18/01/2010 | 25/01/2010 | 02/02/2010 | 08/02/2010 | 15/02/2010 |
|---------------------|------|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Promedio | bpd | | 30000 | 30000 | 29800 | 29500 | 30000 | 29800 | 30000 |
| | KL/h | | 198.2982 | 198.2982 | 196.9762 | 194.9933 | 198.2982 | 196.9762 | 198.2982 |
| Peso específico: | | | 0.9047 | 0.9106 | 0.9102 | 0.9056 | 0.9093 | 0.9076 | 0.9145 |
| Gravedad: | °API | | 24.90544 | 23.89205 | 23.96034 | 24.75 | 24.11421 | 24.40569 | 23.22936 |
| Azufre | %wt | | 2.2 | 2.25 | 2.18 | 2.18 | 2.3 | 2.15 | 2.52 |
| Nitrógeno | %wt | | | | | | | | |

Productos líquidos:

| Propano- Propileno: | | | 04/01/2010 | 11/01/2010 | 18/01/2010 | 25/01/2010 | 02/02/2010 | 08/02/2010 | 15/02/2010 |
|------------------------|-------|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Promedio | bpd | | 2814 | 2802 | 2950 | 3001 | 2200 | 2500 | 2945 |
| | km3/h | | 18.60037 | 18.52105 | 19.49933 | 19.83643 | 14.54187 | 16.52485 | 19.46628 |
| Peso esp. | | | | | | | | | |
| Gravedad | °API | | | | | | | | |
| Azufre: | %wt | | | | | | | | |
| -Propane | %vol | | 25.4 | 21.5 | 23.7 | 23 | 23.7 | 23.9 | 21.9 |
| -Propylene | %vol | | 73.4 | 77.4 | 73.5 | 75.7 | 73.5 | 74.8 | 77.5 |
| -Normal Butane | %vol | | | | 0.1 | | 0.1 | | |
| -Iso Butane | %vol | | 1 | 0.9 | 2.1 | 1.1 | 2.1 | 1 | 0.5 |
| -All Butenes | %vol | | | | | | | | |
| 1-Butene | %vol | | 0.2 | 0.2 | 0.5 | 0.2 | 0.5 | 0.3 | 0.1 |
| C-2-Butene | %vol | | | | | | | | |
| T-2-Butene | %vol | | | | 0.1 | | 0.1 | | |
| Isobutene | %vol | | | | | | | | |
| 1,3-Butadiene | %vol | | | | | | | | |
| -Pentane+ | %vol | | | | | | | | |

CAPÍTULO 5) SIMULACIÓN DE LA PLANTA CATALÍTICA FCC.-1 DE MINATITLÁN

| Butano-Butileno | | Promedio | bpd | 3807 | 3800 | 3980 | 3970 | 3500 | 3748 | 3975 |
|-----------------|--|---------------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | | km3/h | 25.16404 | 25.11778 | 26.30756 | 26.24147 | 23.13479 | 24.77406 | 26.27451 |
| | | Peso esp. | | | | | | | | |
| | | gravedad | API | | | | | | | |
| | | Azufre: | | | | | | | | |
| | | Nitrogeno | | | | | | | | |
| | | Etano | | | | | | | | |
| | | Etileno | | | | | | | | |
| | | Propano | %vol | 0.4 | 7.7 | 6.2 | 8 | 0.4 | 0.5 | 1.2 |
| | | Propileno | %vol | 0.2 | 7.6 | 8.3 | 10.9 | 0.2 | 0.4 | 0.8 |
| | | Butano Normal | %vol | 8.7 | 6.6 | 6.9 | 6.5 | 8.7 | 9 | 7.7 |
| | | Isobutano | %vol | 37.3 | 35.9 | 28.9 | 31.4 | 37.3 | 38.2 | 33.8 |
| | | Todos Butano | %vol | | | | | | | |
| | | 1-buteno | %vol | 12.9 | | | | 12.9 | | |
| | | c2-buteno | %vol | 11.4 | 6.6 | 8.5 | 6.7 | 11.4 | 10.6 | 9.7 |
| | | t-2buteno | %vol | | 9.9 | 12 | 10 | | | 13.6 |
| | | Isobuteno | %vol | 11.5 | 20.2 | 21 | 20 | 11.5 | 24.3 | 26.2 |
| | | 1,3-butadieno | %vol | 17.6 | 5.5 | 8.2 | 6.5 | 17.6 | 17 | 7 |
| | | Pentano | | | | | | | | |
| Nafta Ligera: | | Promedio | | 17987 | 17640 | 17750 | 17181 | 16990 | 17534 | 17544 |
| | | | km3/h | 118.893 | 116.5994 | 117.3264 | 113.5654 | 112.3029 | 115.8987 | 115.9648 |
| | | Gravedad Esp. | | 0.7448 | 0.7468 | 0.7462 | 0.7457 | 0.7356 | 0.7426 | 0.7442 |
| | | Gravedad | °API | 58.48389 | 57.97509 | 58.12745 | 58.25459 | 60.85998 | 59.04673 | 58.63706 |
| | | Azufre: | %wt | 0.2239 | 0.1841 | 0.2238 | 0.2886 | 0.1929 | 0.2467 | 0.2424 |
| | | Pentano: | %vol | | | | | | | |

CAPÍTULO 5) SIMULACIÓN DE LA PLANTA CATALÍTICA FCC.-1 DE MINATITLÁN

| | | | | | | | | | | |
|-----------------------|------------------|----------|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Aceite Cíclico Ligero | | | 440 | 4140 | 4230 | 4650 | 5303 | 4360 | 4493 | |
| | Promedio | | 29.08374 | 27.36516 | 27.96005 | 30.73622 | 35.05252 | 28.81934 | 29.69846 | |
| | Peso esp. | | 0.9393 | 0.9337 | 0.9471 | 0.9668 | 0.9438 | 0.9545 | 0.9249 | |
| | Gravedad °API | | 19.1441 | 20.04761 | 17.90344 | 14.85912 | 18.42583 | 16.74515 | 21.48951 | |
| | Azufre: | | 2.5 | 2.42 | 2.73 | 3.02 | 3.07 | 3.18 | 1.43 | |
| Slurry | | | 4240 | 2956 | 2217 | 1973 | 3205 | 2834 | 2356 | |
| | Promedio | km3/h | 28.35665 | 19.53899 | 14.65424 | 13.04141 | 21.18486 | 18.73257 | 15.57302 | |
| | Peso esp. | | 1.0285 | 1.0305 | 1.095 | 1.0272 | 1.0311 | 1.0226 | 1.0265 | |
| | Gravedad °API | | 6.078999 | 5.811984 | -2.27626 | 6.253115 | 5.732082 | 6.872775 | 6.347053 | |
| | Azufre: | %wt | 3.65 | 3.96 | 2.06 | 3.78 | 4.46 | 3.84 | 3.76 | |
| | Pentano | %vol | | | | | | | | |
| Producto Gas | | | | | | | | | | |
| gas seco | | Promedio | m3/h | 10976.44 | 9828.318 | 10098.81 | 9599.9 | 10345.27 | 9852.358 | 9696.067 |
| | | | km3/h | 387.578 | 347.0379 | 356.5891 | 338.9725 | 365.2915 | 347.8868 | 342.3681 |
| | | | m ³ scfh | 10.97644 | 9.828318 | 10.09881 | 9.5999 | 10.34527 | 9.852358 | 9.696067 |
| | H ₂ | % mol | 8 | 8 | 8 | 9 | 17 | 9 | 8 | |
| | H ₂ S | % mol | 8.4 | 11.8 | 12.9 | 11.6 | 10.3 | 9.7 | 10.4 | |
| | CO | % mol | | | | | | | | |
| | CO ₂ | % mol | 1.9 | 2.1 | 2.4 | 2.5 | 2.1 | 2.3 | 2.5 | |
| | Argón | % mol | | | | | | | | |
| | Nitrogeno | % mol | | | | | | | | |
| | Metano | % mol | 26.9 | 28.1 | 30.8 | 31.8 | 27.4 | 29.2 | 29.2 | |
| | Etano | % mol | 13 | 14 | 15 | 15.5 | 12.4 | 14.2 | 15.4 | |
| | Etileno | % mol | 12.6 | 13.4 | 13.9 | 14 | 12.1 | 14 | 13.6 | |
| | Propano | % mol | 14.1 | 2.7 | 2.1 | 2.1 | 2.5 | 2.7 | 2.4 | |
| | Propileno | % mol | 11.9 | 15.1 | 12.2 | 11.4 | 14.5 | 15.3 | 14 | |
| | Butano | % mol | 3.2 | 4.8 | 2.7 | 2.1 | 1.7 | 3.6 | 4.5 | |

CAPÍTULO 5) SIMULACIÓN DE LA PLANTA CATALÍTICA FCC.-1 DE MINATITLÁN

Regenerador:

| | | | | | | | | | |
|------------------|------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Temp. Ambiente | aire | °C | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Humedad relativa | | % | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Flujo de aire | | m3/h | 92133.83 | 91481.58 | 91647.83 | 92447.96 | 93656.67 | 95051.38 | 94612.08 |
| | | km3/h | 92.13383 | 91.48158 | 91.64783 | 92.44796 | 93.65667 | 95.05138 | 94.61208 |
| Flujo de aire | | ft3/h | | | | | | | |

Gas comb.

| | | | | | | | | |
|--------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| CO2 | % vol | 31.2 | 13.3 | 11.1 | 62.3 | 12 | 11.2 | 12 |
| CO | % vol | 4.5 | 6.3 | 8.9 | 7 | 5.9 | 10.4 | 4.8 |
| O2 | % vol | 1.3 | 1.7 | 1.1 | 29.5 | 1.5 | 1.2 | 1.5 |
| SOX | | | | | | | | |
| AZUFRE FONDO | %wt | 3.65 | 3.96 | 2.06 | 3.78 | 4.46 | 3.84 | 3.76 |

Datos que son cargados en el módulo “MBP Input”

| Case Number | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---|---|----|----|----|----|----|
| Total | 1 | y | | | | | | | | | | | | |
| -Feed Basis Stream | | | | | | | | | | | | | | |
| -C4 Olefins Component Details | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | | | | | | |
| -C5 Component Details | | | | | | | | | | | | | | |
| -Rate | 198.3 | 198.3 | 198.3 | 197.0 | 195.0 | 198.3 | 197.0 | | | | | | | |
| -Gravity | 0.9110 | 0.9047 | 0.9106 | 0.9102 | 0.9156 | 0.9093 | 0.9076 | | | | | | | |
| -Sulfur | 2.34 | 2.20 | 2.25 | 2.18 | 2.18 | 2.30 | 2.15 | | | | | | | |
| -Nitrogen | 0.078 | | | | | | | | | | | | | |
| -Ethane | | | | | | | | | | | | | | |
| -Ethylene | | | | | | | | | | | | | | |
| -Propane | | | | | | | | | | | | | | |
| -Propylene | | | | | | | | | | | | | | |
| -Normal Butane | | | | | | | | | | | | | | |
| -Iso Butane | | | | | | | | | | | | | | |
| -All Butenes | | | | | | | | | | | | | | |
| -1-Butene | | | | | | | | | | | | | | |
| -C-2-Butene | | | | | | | | | | | | | | |
| -T-2-Butene | | | | | | | | | | | | | | |
| -Isobutene | | | | | | | | | | | | | | |
| -1,3-Butadiene | | | | | | | | | | | | | | |
| -Pentane | | | | | | | | | | | | | | |
| 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | | | | | | | |

Se selecciona el Módulo MBP Input y se introducen los datos para cada fecha

Se corre el módulo para determinar la calibración que define la distribución de los rendimientos de cada producto.

| Case | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|---|
| Case 1 | | | | | | | |
| Case 2 | | | | | | | |
| Case 3 | | | | | | | |
| Case 4 | | | | | | | |
| Case 5 | | | | | 128.15 | | |
| Case 6 | | | | | | | |
| Case 7 | | | | | | | |
| 100.91 | 101.05 | 98.93 | 98.88 | 128.15 | 99.37 | 100.12 | |

El caso 5 se descarta por no cumplir con el error máximo fijado por el simulador como límite aceptable de $\pm 2\%$.

La distribución de rendimientos calculada por el simulador se presenta en la siguiente tabla:

| Rendimiento de Productos | | |
|---------------------------------|--------|-------|
| Porcentaje en peso | --- | |
| -Hidrógeno | % peso | 0.04 |
| -Metano | % peso | 1.10 |
| -Etano | % peso | 1.00 |
| -Etileno | % peso | 0.90 |
| -Propano | % peso | 2.34 |
| -Propileno | % peso | 5.26 |
| -N-Butano | % peso | 1.03 |
| -Isobutano | % peso | 2.63 |
| -todos los Butenos | % peso | 4.64 |
| -Nafta total | % peso | 47.83 |
| -Aceite ligero | % peso | 0.00 |
| -Aceite cíclico ligero | % peso | 18.55 |
| -Aceite cíclico pesado | % peso | 0.00 |
| -Aceite clarificado | % peso | 15.37 |

Una vez que se tiene los factores de calibración de la distribución de los rendimientos de productos calculados por el módulo de balance, se utiliza esa calibración en el módulo “Calibration Input” para poder hacer la calibración de los parámetros cinéticos y que esta considere los aspectos de distribución de productos.

5.2 ESQUEMA ACTUAL DE OPERACION

En este trabajo de tesis se consideró los datos de balance de cargas y productos así como toda la información del proceso del día 04 de enero del 2010 una vez que se determinó que al calibrar el simulador con los datos de esta fecha se reproducen de mejor manera los las condiciones de operación de la planta además de que las condiciones operativas y de carga permanecieron casi constantes en el periodo del 01 al 30 de enero del 2010.

FECHA: 04-ENERO-2010

| PRODUCTO | UNIDAD | BALANCE DE PLANTA | | BALANCE SIMULADO | |
|------------------------------|--------|-------------------|--------------|------------------|--------------|
| | | FLUJO | Rend. Másico | FLUJO | Rend. Másico |
| GASOLEOS DE VACIO | bpd | 30000.0 | | 29999.9 | |
| GAS SECO | bpd | 3237.0 | 10.79% | 3048.2 | 10.16% |
| PROPANO PROPILENO | bpd | 2614.0 | 8.71% | 2810.1 | 9.37% |
| BUTANO BUTILENO | bpd | 3000.0 | 10.00% | 2878.0 | 9.59% |
| GASOLINA | bpd | 17470.0 | 58.23% | 17341.8 | 57.81% |
| ACEITE CICLICO LIGERO | bpd | 4502.0 | 15.01% | 4217.5 | 14.06% |
| ACEITE DECANTADO | bpd | 4573.0 | 15.24% | 4129.8 | 13.77% |
| COKE | %W | | 2.8% | | 4.88% |
| | | 35381.9 | 117.99% | 34425.2 | 114.75% |

Se revisó el balance de la planta observando que el carbón reportado por balance de planta para la fecha analizada está relativamente bajo respecto a lo calculado por balance térmico (4.18 %), No se cuenta con una medición de las corrientes de Butano-Butileno y Propano-Propileno y la medición de LPG tampoco está habilitada por lo que no hay confiabilidad en los datos reportados para cerrar el balance másico a 100%.

Una vez realizado el trabajo de calibración, la información generada en FCC-SIM se exportó hacia el simulador Petro-Sim para tener el convertidor en un ambiente tal que pueda ser integrado a la simulación completa de la planta incluyendo las separaciones físicas de los productos y los intercambios de calor con lo que se logró reproducir correctamente las características de los productos de la planta así como los rendimientos de productos especificados cumpliendo las condiciones de operación de la planta.

La base de datos de las características de la carga y productos que fueron utilizadas para generar la simulación es la siguiente:

| Datos de carga de Gasóleos | | |
|-----------------------------------|--------|---------|
| -Flujo | BPD | 30000.0 |
| -Gravedad Especifica | - | 0.9047 |
| -Azufre | % peso | 2.2000 |
| -Nitrógeno Básico | % peso | 0.1416 |
| -Carbón Conradson | % peso | 0.37 |
| Punto de Anilina | °C | 77.00 |
| -Destilación (D1160 atm) | - | 1 |
| T IE | °C | 239.0 |
| T 5% | °C | 284.0 |
| T 10% | °C | 317.0 |
| T 30% | °C | 377.0 |
| T 50% | °C | 424.0 |
| T 70% | °C | 455.0 |
| T 90% | °C | 495.0 |
| T 95% | °C | 507.0 |
| T FE | °C | 525.0 |
| Metales | | |
| - Níquel | ppm | 0.1 |
| - Vanadio | ppm | 0.6 |
| - Fierro | ppm | 0.9 |
| -Cobre | ppm | 0.0 |
| -Sodio | ppm | 0.8 |

| Gasolina Ligera | | |
|------------------------|--------|--------|
| -Gravedad Especifica | - | 0.7448 |
| -Destilación (D86) | - | 0 |
| T 10% | °C | 54.0 |
| T 50% | °C | 112.0 |
| T 90% | °C | 198.0 |
| TFE | °C | 224.0 |
| RON | - | 91.4 |
| MON | - | 81.0 |
| PVR | kPa | 58.5 |
| -Azufre | % peso | 0.2239 |
| Numero de Bromo | - | 81.7 |
| Olefinas | Fr vol | 63.50 |
| Naftenos | Fr vol | 5.10 |
| Aromáticos | Fr vol | 11.75 |

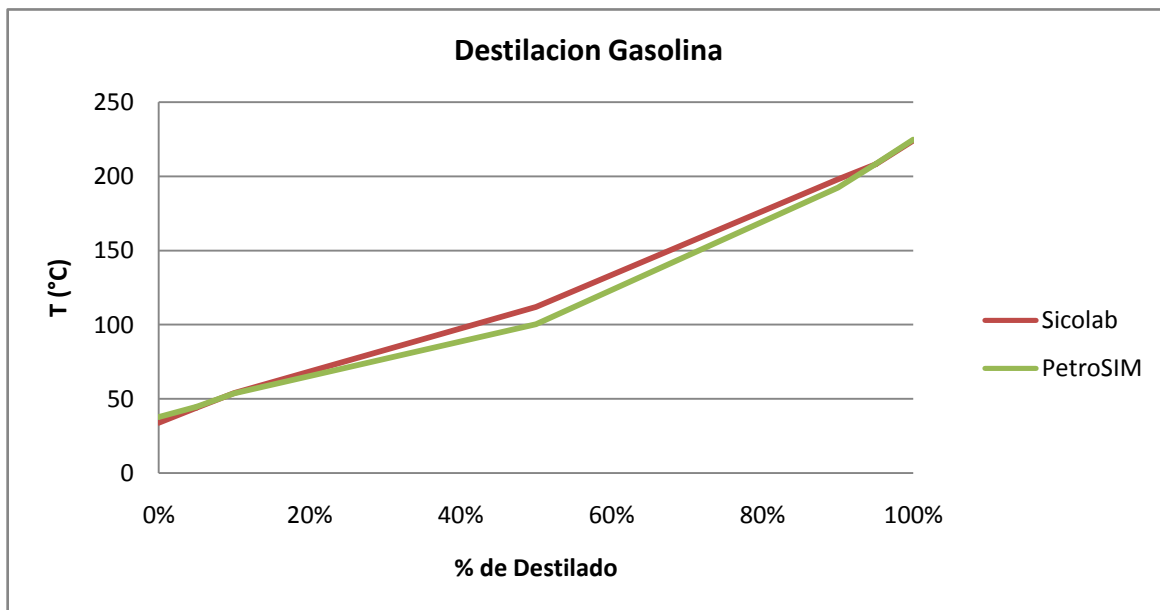
| Nafta Pesada | | |
|----------------------|----|-------|
| -Gravedad Especifica | - | 0.9 |
| -Destilación (D86) | - | 0 |
| T 10% | °C | 134.1 |
| T 50% | °C | 180.0 |
| T 90% | °C | 214.6 |
| TFE | °C | 239.0 |
| RON | - | 90.4 |
| MON | - | 80.0 |

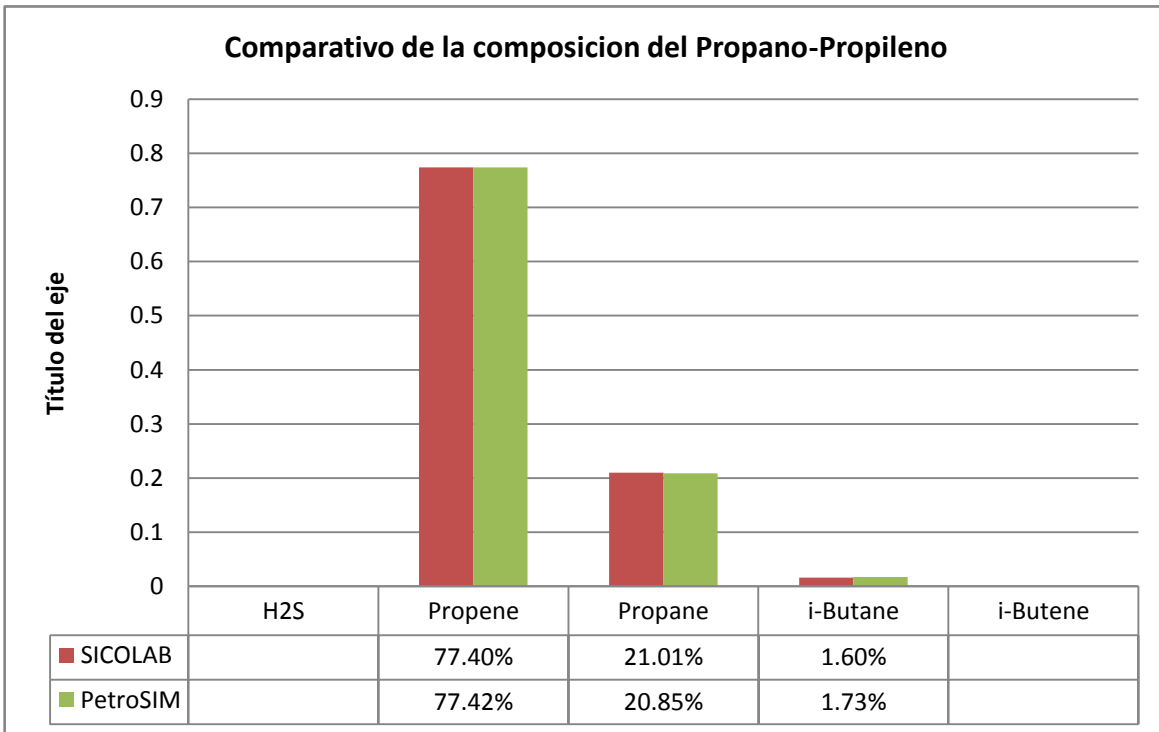
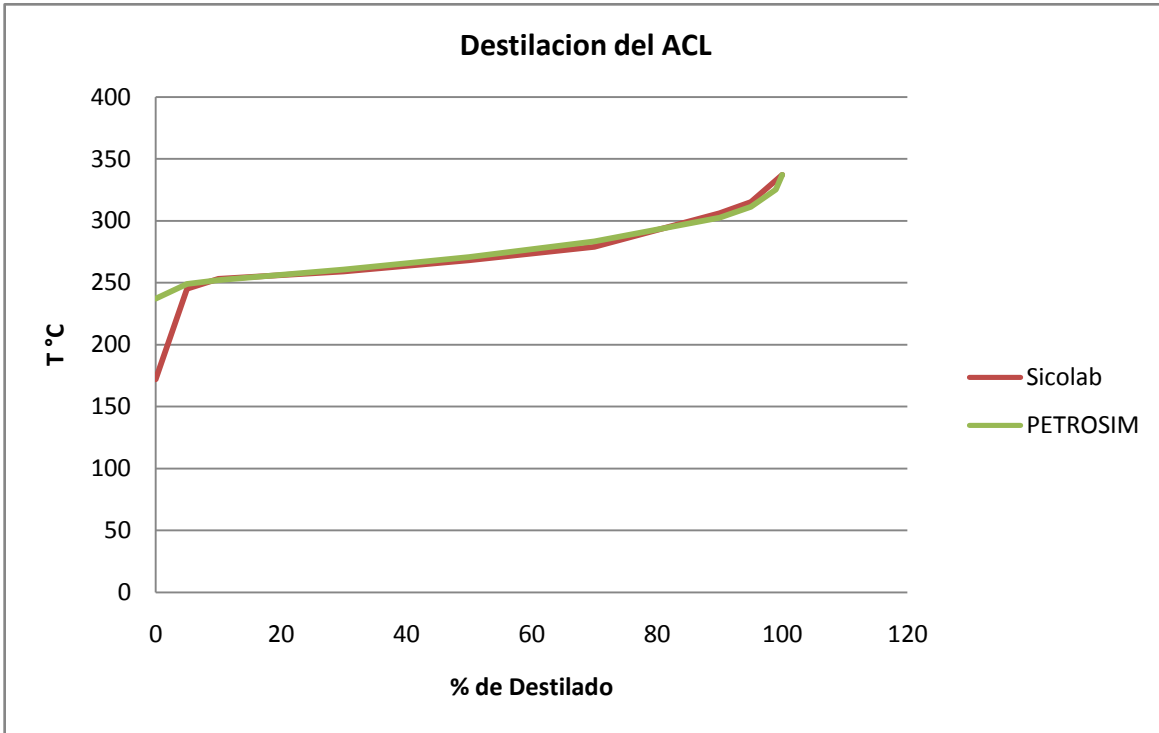
| | | |
|-----------------|--------|--------|
| PVR | kPa | |
| -Azufre | % peso | 0.1030 |
| Numero de Bromo | - | |
| Olefinas | Fr vol | 32.01 |
| Naftenos | Fr vol | 4.95 |
| Aromáticos | Fr vol | 55.66 |

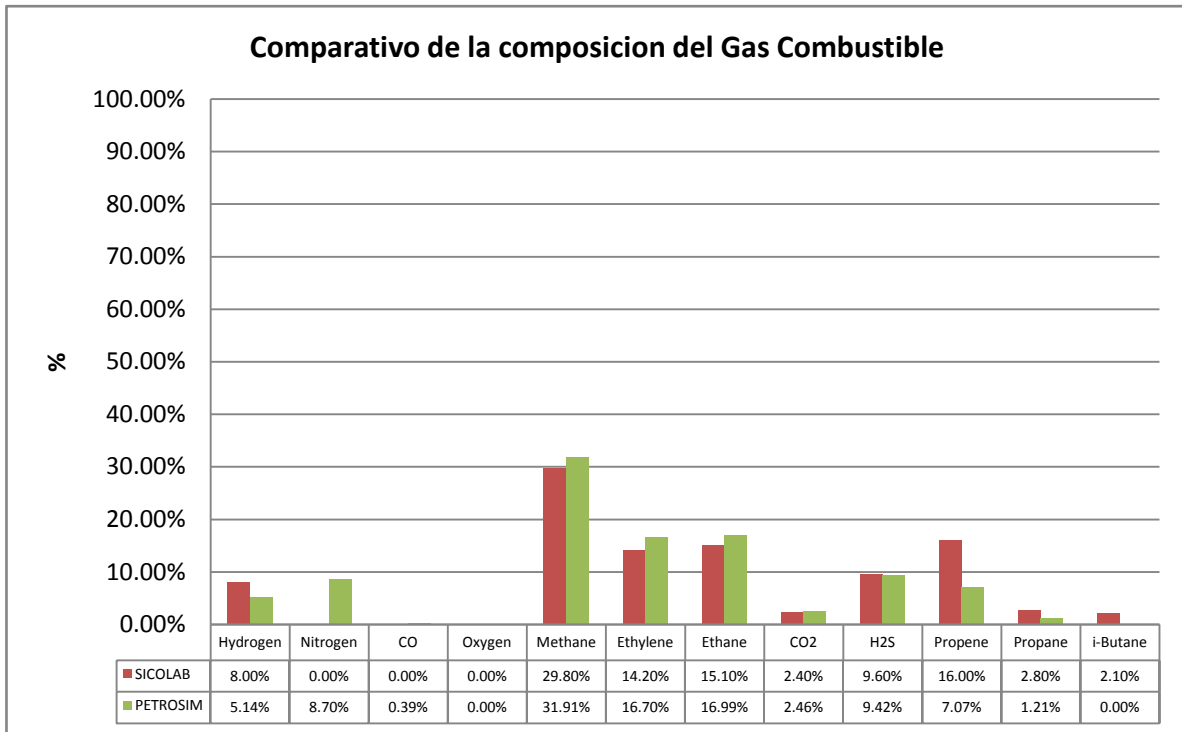
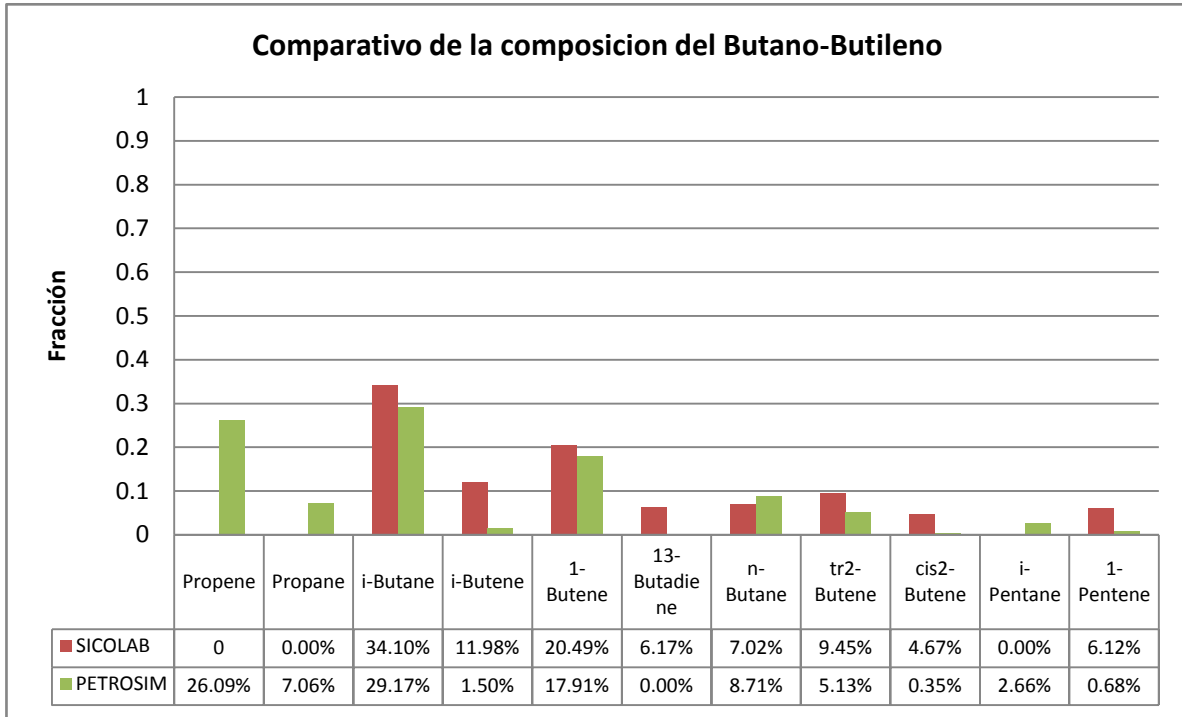
| Aceite Cíclico Ligero (ACL) | | |
|------------------------------------|--------|--------|
| -Gravedad Específica | - | 0.9393 |
| -Destilación (D86) | - | 0 |
| T 10% | °C | 260.0 |
| T 50% | °C | 280.0 |
| T 90% | °C | 316.0 |
| TFE | °C | 356.0 |
| Azufre | % peso | 0.4 |
| Nitrógeno básico | % peso | 0.0 |
| Carbón Conradson | % peso | 0.01 |
| -Punto de nublamiento | °C | -19.6 |
| -Pour Point | °C | -37.7 |
| -Viscosidad | cSt | 1.82 |
| -Temperatura de Viscosidad | °C | 1.1 |
| -Punto de Flash | °C | 76.8 |

| Aceite Decantado | | |
|----------------------------|--------|--------|
| -Gravedad Especifica | - | 1.0285 |
| -Destilación (D1160) | - | 1 |
| T 10% | °C | 360.6 |
| T 50% | °C | 459.8 |
| T 90% | °C | 638.7 |
| Azufre | % peso | 1.49 |
| Nitrógeno básico | % peso | 0.094 |
| Carbón Conradson | % peso | 0.0 |
| -Viscosidad | cSt | 705.0 |
| -Temperatura de Viscosidad | °C | 21.0 |

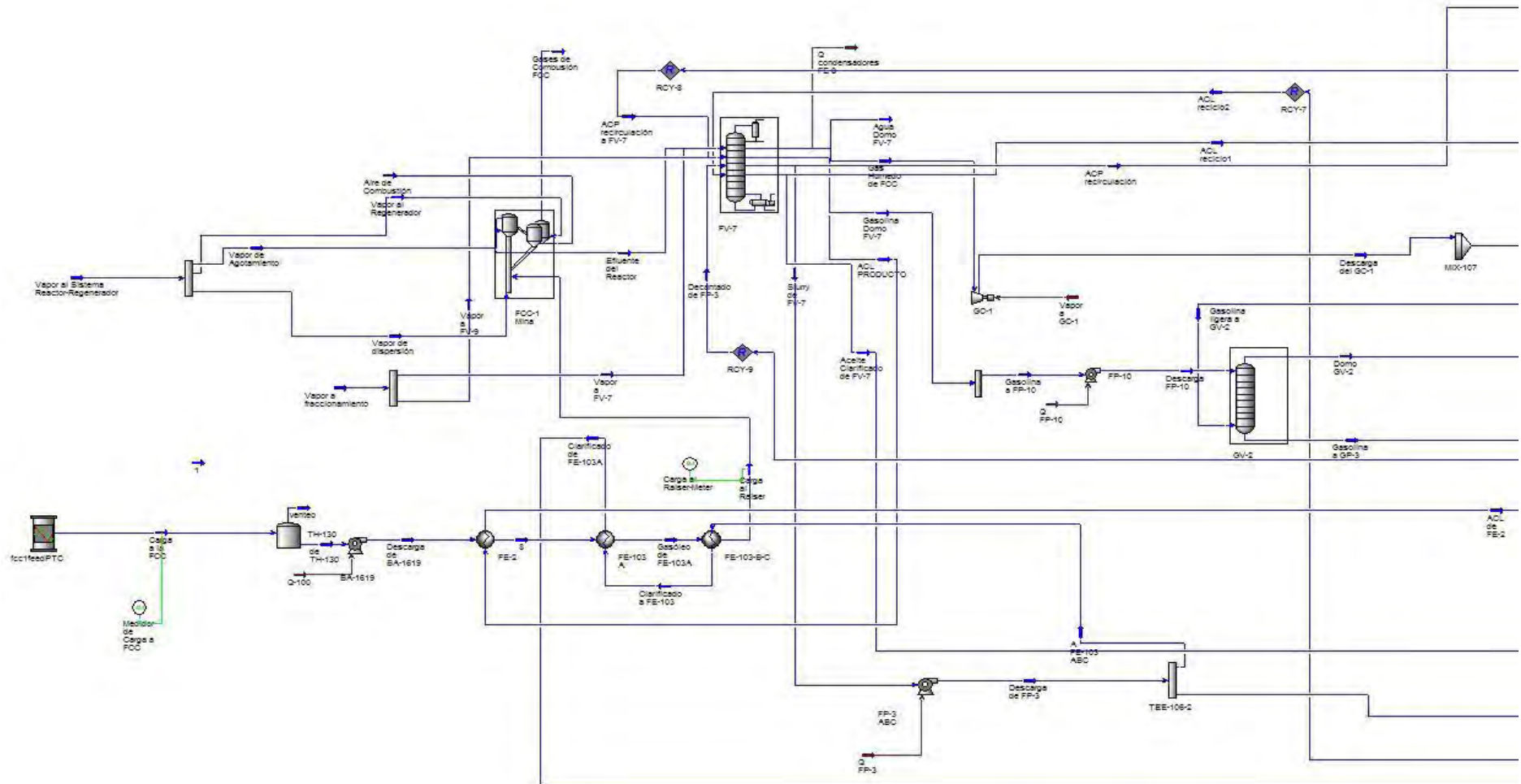
Y al simular las condiciones de operación tomadas en el día de análisis nos reflejan las características de las corrientes muy cercanas o parecidas a los datos resultados por el laboratorio.



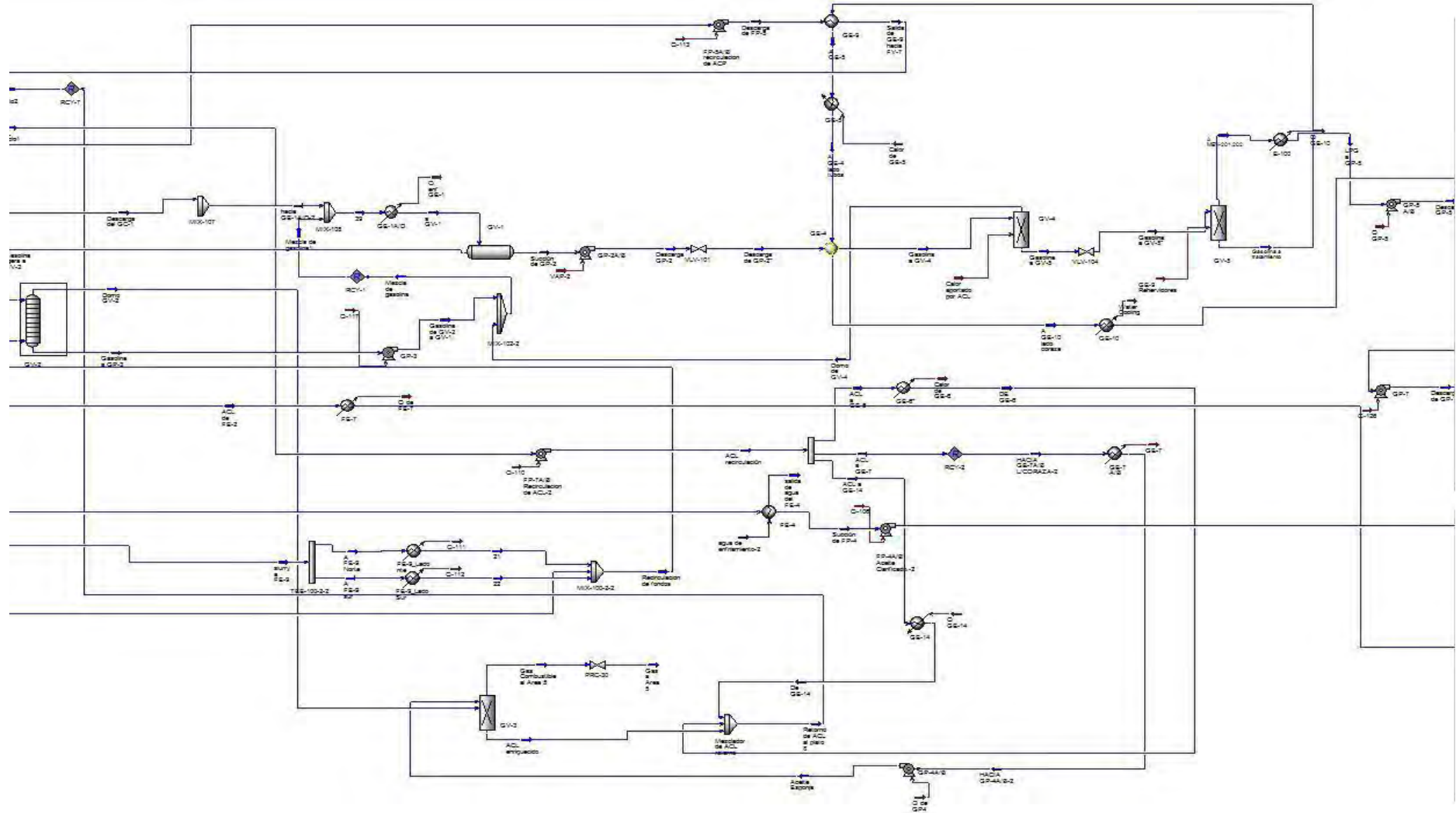




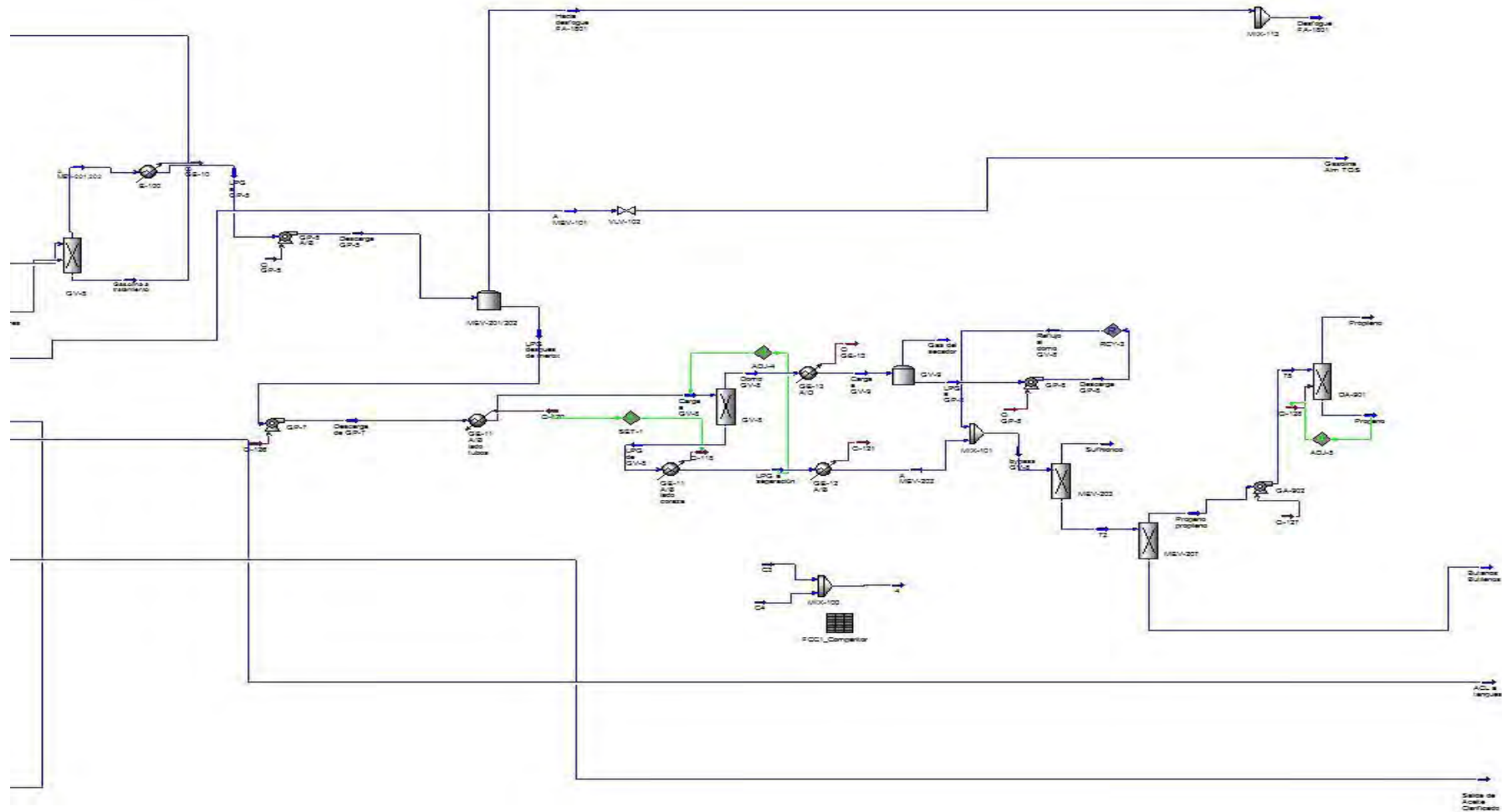
El esquema de simulación de la sección de precalentamiento de carga, la sección reactor-regenerador y la fraccionadora principal.



La sección de compresión de gas y separación con los absorbedores primario y secundario así como el agotador y la debutanizadora.



Sección de la planta de recuperación de Gas

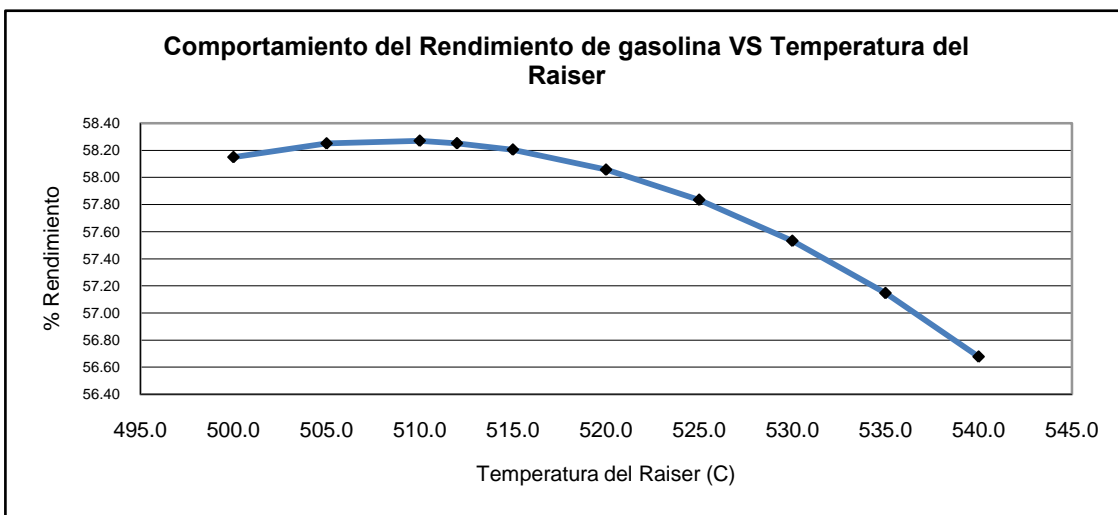


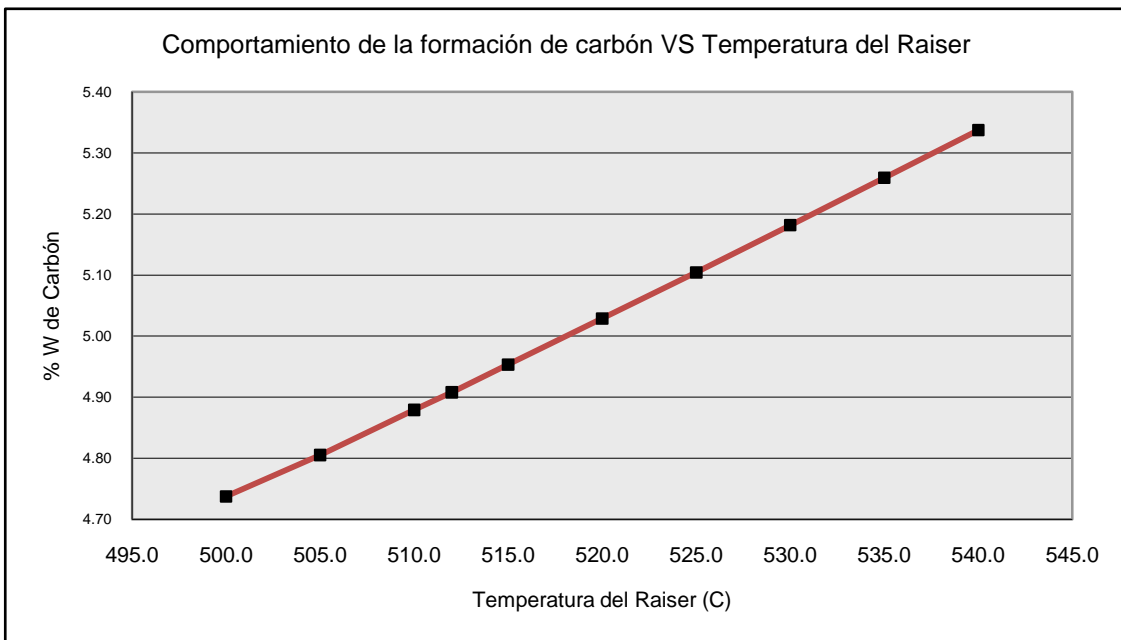
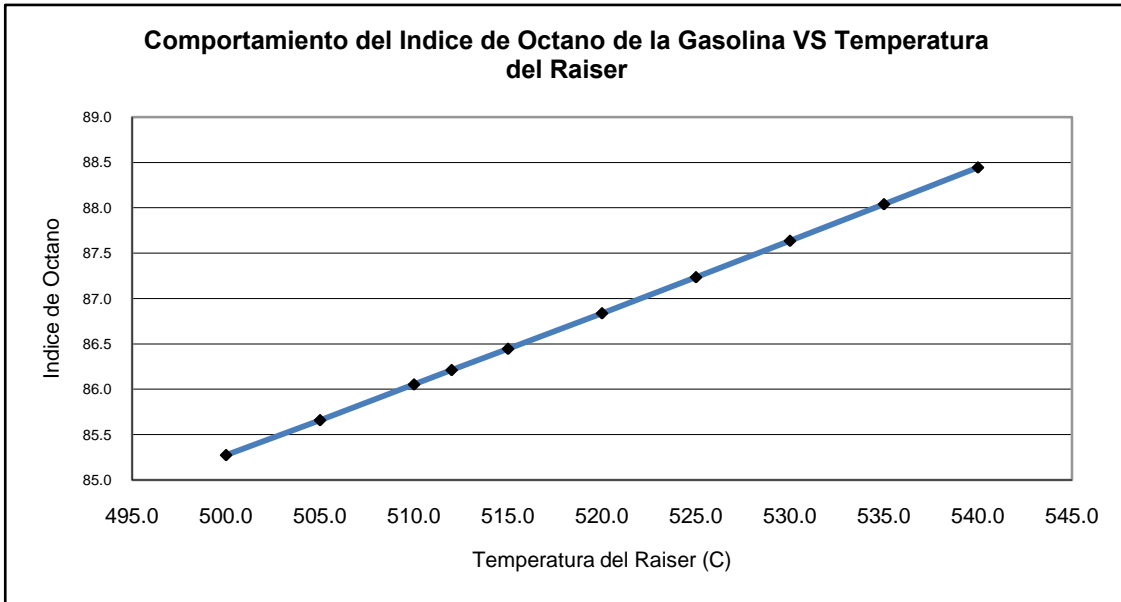
5.3 ESQUEMA A DIVERSAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Sin embargo para ver los efectos de las variables operacionales en el comportamiento de rendimiento de productos se utilizará la información de salida de raiser el cual puede ser evaluado más fácilmente usando el módulo “Predict” del FCC-SIM y los datos se confirman sin problemas en el PetroSIM.

En este módulo se puede utilizar los datos de la calibración efectuada y hacer corridas del simulador variando las condiciones de operación para ver los efectos que tiene cada variable sobre los rendimientos.

Por ejemplo: manteniendo las mismas condiciones y calibraciones pero solo cambiando la temperatura de salida del raiser tendríamos el siguiente comportamiento:





El uso del FCC-SIM nos permite un mejor manejo de la información ya que esta en base de excel además de que con esta gráfica nos permite un mejor análisis para un ajuste de las condiciones de operación buscando obtener mejores rendimientos de gasolina sin que represente una afectación para la calidad de los productos.

CAPÍTULO 5) SIMULACIÓN DE LA PLANTA CATALÍTICA FCC-1 DE MINATITLÁN

Los resultados de cada corrida se muestran en una tabla que resume las condiciones más relevantes de la simulación como son:

1. Rendimientos de productos.
2. Condiciones en el raiser.
3. Condiciones en el regenerador.
4. Condiciones del reactor agotador.
5. Características del catalizador.
6. Distribución del azufre.
7. Tipo de coque producido.
8. Condiciones del balance de presión.

En el módulo “SUMMARY”

The screenshot shows the 'FCC-SIM SUMMARY' window. The 'Summary' tab is selected and circled in red. The interface displays a complex table of simulation results, including product yields, feed conditions, and reactor parameters. Key values visible include Total Fresh Feed at 198.30 kL/hr and Apparent Conversion at 70.41 wt % FF.

| FCC-SIM | | SUMMARY | |
|---------|---------------------|----------|--------|
| | Total Fresh Feed | kL/hr | 198.30 |
| | Apparent Conversion | wt % FF | 70.41 |
| | Apparent Conversion | vol % FF | 72.74 |

| PRODUCT YIELDS | wt % FF | vol % FF | tonne/hr | kL/hr |
|------------------|---------|----------|----------|--------|
| Hydrogen | 0.04 | ---- | 0.06 | ---- |
| Hydrogen Sulfide | 1.76 | ---- | 3.15 | ---- |
| Methane | 0.95 | ---- | 1.70 | ---- |
| Ethane | 0.96 | ---- | 1.73 | ---- |
| Ethylene | 0.88 | ---- | 1.57 | ---- |
| Propane | 1.17 | 2.10 | 2.11 | 4.16 |
| Propylene | 5.11 | 8.88 | 9.16 | 17.60 |
| N-Butane | 0.87 | 1.34 | 1.55 | 2.67 |
| Isobutane | 2.57 | 4.13 | 4.60 | 8.20 |
| 1-Butene | 1.95 | 2.93 | 3.49 | 5.82 |
| C-2-Butene | 0.56 | 0.81 | 1.00 | 1.60 |
| T-2-Butene | 0.81 | 1.20 | 1.45 | 2.38 |
| Isobutene | 0.13 | 0.20 | 0.23 | 0.39 |
| 1,3-Butadiene | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Light Naphtha | 47.81 | 58.10 | 85.68 | 115.21 |
| Medium Naphtha | ---- | ---- | ---- | ---- |
| Heavy Naphtha | 0.04 | 0.04 | 0.08 | 0.09 |
| Light LCO | ---- | ---- | ---- | ---- |
| Heavy LCO | ---- | ---- | ---- | ---- |
| Light Cycle Oil | 15.14 | 14.56 | 27.13 | 28.87 |
| Heavy Cycle Oil | ---- | ---- | ---- | ---- |
| Clarified Oil | 14.45 | 12.70 | 25.90 | 25.19 |
| Coke | 4.81 | ---- | 8.62 | ---- |

CAPÍTULO 5) SIMULACIÓN DE LA PLANTA CATALÍTICA FCC-1 DE MINATITLÁN

| | | | | |
|---------------------|--------|--------|--------|-------|
| Total Products | 100.00 | 106.99 | 179.23 | 212.2 |
| Apparent Conversion | 70.41 | 72.74 | | |
| Standard Conversion | 68.97 | 71.23 | | |

| RISERS | | | 1 |
|-----------------------|--|----------------------|---------|
| Feed Rate | | kL/hr | 198.30 |
| Feed Temperature | | °C | 200.00 |
| Inlet Mix Temperature | | °C | 519.92 |
| Outlet Temperature | | °C | 512.00 |
| Cat/Oil Ratio | | wt/wt | 5.79 |
| CCR | | tonne/min | 17.58 |
| Steam Rate | | kg/hr | 5463.95 |
| Lift Gas | | kNm ³ /hr | 0.00 |
| HC Vaporization | | wt % | 100.00 |
| Residence Time | | seconds | 1.94 |
| Inlet Velocity | | cm/s | 1082.78 |
| Heat of Cracking | | kcal/kg | 17.89 |

| REGENERATORS | | | 1 |
|--------------------------|--------|--|---------|
| Bed Temperature | °C | | 700.00 |
| Flue Gas Temperature | °C | | 712.87 |
| Flue Gas CO ₂ | vol % | | 11.92 |
| Flue Gas CO | vol % | | 4.39 |
| Flue Gas O ₂ | vol % | | 1.49 |
| Flue Gas SOX | ppmvol | | 2399.96 |

| | | |
|----------------------|----------------------|--------|
| Total Air Rate | kNm ³ /hr | 91.62 |
| CRC | wt % | 0.30 |
| Bed Cooling | Gcal/hr | -1.02 |
| Flue Gas Flow Rate | tonne/hr | 124.64 |
| Superficial Velocity | cm/s | 101.14 |

| CATALYST | | FRESH | ECAT |
|---------------|-------------------|--------|---------|
| Activity | Mat % | 89.00 | 74.00 |
| Surface Area | m ² /g | 276.00 | 159.99 |
| Nickel | ppmw | 0.00 | 84.65 |
| Vanadium | ppmw | 0.00 | 1083.53 |
| Sodium | ppmw | 0.00 | 1286.69 |
| Make-up Rate | t/d | 2.54 | |
| ZSM 5 Content | wt % | | 0.00 |

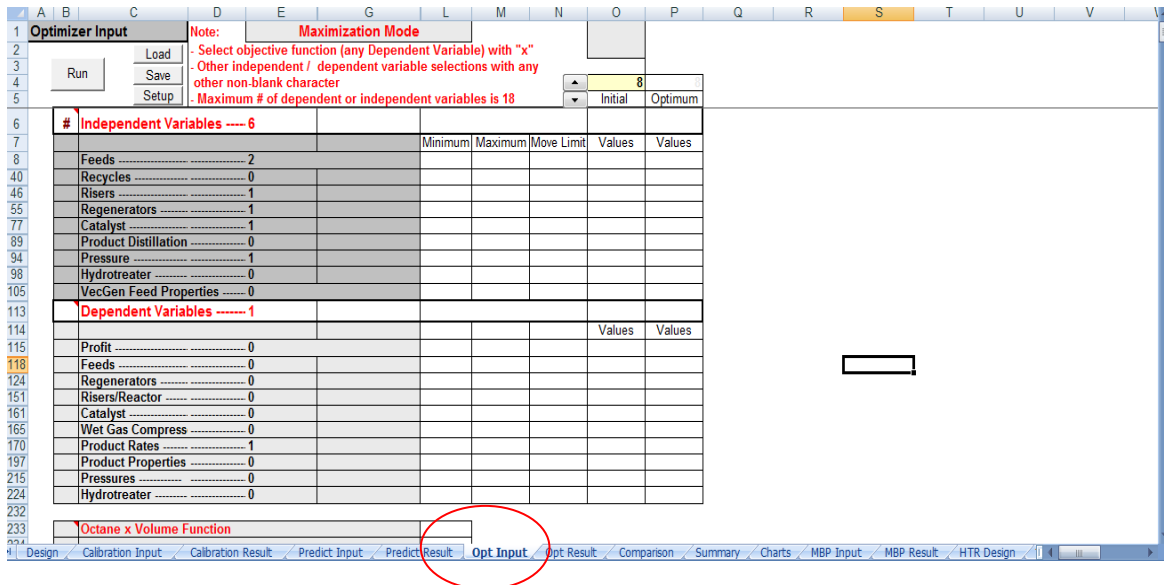
| SULFUR DISTRIBUTION | |
|---------------------|-----------|
| | wt % FEED |
| H ₂ S | 75.12 |
| Total Naphtha | 4.56 |
| Total LCO | 2.73 |
| HCO | 0.00 |
| CLO | 10.19 |
| SOX | 7.40 |

| REACTOR/STRIPPER | | |
|-------------------------|----------|---------|
| Outlet Temperature | °C | 510.30 |
| LCO Quench Rate | kL/hr | 0.00 |
| HC Residence Time | seconds | 6.10 |
| Cyclone Velocity | cm/s | 189.37 |
| Stripper Steam Rate | kg/hr | 1975.87 |
| Steam to Catalyst Ratio | kg/tonne | 1.88 |
| Heat of Cracking | kcal/kg | 1.39 |

| DISTRIBUTION | | Coke | Hydrogen |
|---------------------|------|-------|----------|
| Non Vapor Feed | wt % | 0.00 | 0.00 |
| Feed (by Concarbon) | wt % | 3.98 | 10.47 |
| Catalytic | wt % | 72.84 | 10.47 |
| Metals | wt % | 7.96 | 10.47 |
| Occluded | wt % | 15.21 | 12.75 |
| Total | wt % | 4.81 | 10.81 |

| PRESSURES | | 1 | 2 |
|----------------------|-------|------|------|
| Reg Blower Discharge | bar_g | 2.00 | ---- |
| Regenerator | bar_g | 1.60 | ---- |
| Riser Bottom | bar_g | 1.51 | |
| Reactor | bar_g | 1.30 | |
| WGC Suction | bar_g | 0.86 | |

Se evaluaron los rendimientos de productos a diferentes condiciones de operación con la finalidad de identificar las condiciones de operación que nos brinde la mayor recuperación de gasolina pero sin afectar el octano por lo que se analizaron las condiciones para maximizar el producto barril de gasolina-octano. Para este efecto se utilizó el módulo “Optimizer” del FCC-SIM en el cual se le define una variable dependiente y se fijan las variables independientes como restricciones.



Para la realización de búsqueda de las condiciones que nos brindan el mayor producto barril de gasolina-octano se definieron las siguientes variables independientes como restricciones:

1. De la carga se definieron:
 - a) Flujo volumétrico desde 25,000 BPD hasta 30,000 BPD.
 - b) Temperatura de precalentamiento desde 180 hasta 210°C.
2. Del raiser se definió:
 - c) Temperatura de salida desde 490°C hasta 540°C.
3. Del regenerador se definió:
 - d) Temperatura de la cama densa desde 670°C hasta 740°C.
4. Del catalizador se definió:
 - e) La tasa de reposición desde 0 hasta 4.
5. De la presión se definió:
 - f) La delta de presión entre el reactor y regenerador desde 0.2 bar hasta 0.8 bar.

CAPÍTULO 5) SIMULACIÓN DE LA PLANTA CATALÍTICA FCC-1 DE MINATITLÁN

Con estas 6 restricciones se ejecuta el módulo de “Optimizer” y se encuentran las condiciones que nos maximizan el producto barril de gasolina-octano.

| | A | C | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N |
|------|---------------------------|------------------|------------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | Optimizer Results | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | |
| 3 | Case Number | | Prime | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 4 | Case Title | | MATCH PETR | Case 9 | Opt Case | Opt Case | Opt Case | Opt Case | Opt Case | Opt Case | Opt Case | Opt Case |
| 5 | | | OFINE CASE | | | | | | | | | |
| 6 | | | PF TBP | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | RunTime | | | | | | | | | | |
| 11 | | 07/04/2010 11:41 | | | | | | | | | | |
| 12 | | Optimizer Case | 0 | 9 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 13 | Total Net Profit | \$/day | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 14 | Unit Net Profit | \$/kL | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 15 | | Optimizer Action | OFF | OFF | CLIMBING | CLIMBING | CLIMBING | CLIMBING | CLIMBING | CLIMBING | CLIMBING | OPTIMUM |
| 16 | Feedstock | | | | | | | | | | | |
| 17 | Total FCC Fresh Feed | --- | | | | | | | | | | |
| 18 | -Feed Rate | tonne/hr | 182 | 179 | 179 | 179 | 179 | 179 | 179 | 179 | 179 | 179 |
| 19 | -Feed Rate | kL/hr | 198.3 | 198.3 | 198.3 | 198.3 | 198.3 | 198.3 | 198.3 | 198.3 | 198.3 | 198.3 |
| 20 | -API Gravity | °API | 22.3 | 24.9 | 24.9 | 24.9 | 24.9 | 24.9 | 24.9 | 24.9 | 24.9 | 24.9 |
| 21 | -Specific Gravity @ 60/60 | - | 0.9200 | 0.9047 | 0.9047 | 0.9047 | 0.9047 | 0.9047 | 0.9047 | 0.9047 | 0.9047 | 0.9047 |
| 22 | -Grams per CC @ 68 deg | g/cm3 | 0.9160 | 0.9007 | 0.9007 | 0.9007 | 0.9007 | 0.9007 | 0.9007 | 0.9007 | 0.9007 | 0.9007 |
| 23 | -D86 IBP | °C | 279.5 | 257.4 | 257.4 | 257.4 | 257.4 | 257.4 | 257.4 | 257.4 | 257.4 | 257.4 |
| 24 | -D86 5% Point | °C | 289.8 | 293.7 | 293.7 | 293.7 | 293.7 | 293.7 | 293.7 | 293.7 | 293.7 | 293.7 |
| 25 | -D86 10% Point | °C | 323.3 | 307.3 | 307.3 | 307.3 | 307.3 | 307.3 | 307.3 | 307.3 | 307.3 | 307.3 |
| 3060 | -C3 + C4 + Total Naphthas | kL/hr | 169.4 | 158.1 | 163.8 | 170.6 | 172.7 | 172.0 | 170.2 | 171.2 | 172.0 | 172.0 |
| 3061 | -LCO Product Rate | kL/hr | 33.2 | 28.9 | 27.0 | 24.7 | 24.2 | 24.5 | 25.3 | 24.9 | 24.5 | 24.6 |
| 3062 | -LCO Volume Rate | kL/hr | 33.2 | 28.9 | 27.0 | 24.7 | 24.2 | 24.5 | 25.3 | 24.9 | 24.5 | 24.6 |
| 3063 | -Sum of Naphthas and L | kL/hr | 158.4 | 144.2 | 143.2 | 141.5 | 142.3 | 143.5 | 144.7 | 144.1 | 143.5 | 143.5 |
| 3064 | -CLO Product Rate | kL/hr | 17.6 | 25.2 | 22.9 | 20.3 | 19.7 | 20.0 | 20.6 | 20.2 | 20.0 | 19.9 |
| 3065 | -Apparent Wt % Convers | wt % | 72.3 | 70.4 | 72.5 | 75.0 | 75.6 | 75.3 | 74.6 | 75.0 | 75.3 | 75.3 |
| 3066 | -Apparent Vol % Convers | vol % | 74.4 | 72.7 | 74.8 | 77.3 | 77.8 | 77.6 | 76.9 | 77.3 | 77.6 | 77.6 |
| 3067 | -Lt Naph RON | RON | 91.0 | 91.4 | 91.9 | 92.5 | 92.0 | 91.5 | 91.0 | 91.3 | 91.5 | 91.5 |
| 3068 | -Sum of Naphthas*RON | RON-kL | 11397 | 10539 | 10678 | 10799 | 10864 | 10880 | 10868 | 10878 | 10880 | 10880 |
| 3069 | -Octane * Volume Yield | Octane-Vol | 214.2 | 198.8 | 201.2 | 203.3 | 204.7 | 205.2 | 205.1 | 205.2 | 205.2 | 205.2 |
| 3070 | -Sum of All Naphthas S | wt % | 0.200 | 0.210 | 0.208 | 0.207 | 0.205 | 0.204 | 0.203 | 0.204 | 0.204 | 0.204 |
| 3071 | -Sum of Naphthas RON | RON | 91.0 | 91.4 | 91.9 | 92.5 | 92.0 | 91.5 | 91.0 | 91.3 | 91.5 | 91.5 |
| 3072 | -Total Naphtha RON as | RON | 9.00 | 8.59 | 8.07 | 7.54 | 8.01 | 8.49 | 8.99 | 8.74 | 8.49 | 8.49 |
| 3073 | -Sum of Naphthas (R+M) | (R+M)/2 | 85.5 | 86.2 | 86.6 | 87.0 | 86.7 | 86.3 | 85.9 | 86.1 | 86.3 | 86.3 |
| 3074 | -Sum of Naphthas MON | MON | 80.0 | 81.0 | 81.3 | 81.6 | 81.4 | 81.1 | 80.8 | 80.9 | 81.1 | 81.1 |
| 3075 | -Light Cycle Oil Cloud P | °C | -19.6 | -19.6 | -19.8 | -20.0 | -20.1 | -20.1 | -20.0 | -20.0 | -20.1 | -20.1 |
| 3076 | -Light Cycle Oil Sulfur C | wt % | 0.41 | 0.40 | 0.40 | 0.41 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 |
| 3077 | -Light Cycle Oil Cetane | ASTM D976 | 25.2 | 27.5 | 26.8 | 25.9 | 25.7 | 25.8 | 26.0 | 25.9 | 25.8 | 25.8 |
| 3078 | -LCO D86 Endpoint | °C | 346.1 | 356.0 | 356.0 | 356.0 | 356.0 | 356.0 | 356.0 | 356.0 | 356.0 | 356.0 |
| 3079 | -HCO D86 90% Point | °C | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 3080 | -CLO Viscosity @ 10 | cSt | 7.2 | 7.6 | 7.9 | 8.3 | 8.4 | 8.4 | 8.3 | 8.3 | 8.4 | 8.4 |
| 3081 | -CLO Specific Gravity | - | 1.08 | 1.03 | 1.04 | 1.05 | 1.05 | 1.05 | 1.05 | 1.05 | 1.05 | 1.05 |
| 3082 | -CLO Specific Gravity | - | 1.00 | 1.05 | 1.04 | 1.03 | 1.03 | 1.03 | 1.03 | 1.03 | 1.03 | 1.03 |
| 3083 | -Sum OF Medium and H | kL/hr | 0.10 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 |
| 3084 | -Reactor Pressure | bar_g | 1.27 | 1.30 | 1.32 | 1.33 | 1.34 | 1.33 | 1.33 | 1.33 | 1.33 | 1.33 |

CAPÍTULO 6

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y PROPUESTAS DE MEJORA

6.0 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y PROPUESTA DE MEJORA

Con la finalidad de que los resultados de este trabajo fueran lo más representativos de la realidad posible, se verificó el método de análisis de gasóleos de carga a la FCC que se realizan en el laboratorio experimental de la refinería de Minatitlán y se confirma que aplican el método ASTM-D1160 -2006 a presión reducida, sin embargo el mismo laboratorio hace el cálculo de corrección de las temperaturas obtenidas de la prueba y las convierte a temperaturas equivalentes a D-1160 a 760 mmHg. Antes de reportarlas por lo que los datos proporcionados en el SICOLAB ya están en unidades aplicables directamente en el simulador FCC-SIM así mismo, se confirmó que los análisis de destilación de gasolina y ACL son reportados como D-86 y los de Aceite decantado como D-1160

Cabe aclarar que las simulaciones que se habían realizado hasta ahora en la refinería han estado utilizando todas las destilaciones descritas como si fueran resultados de TBP lo cual es incorrecto.

Al analizar los datos alimentados al simulador se nota que:

- a) Para los balances se considera el flujo de gasolina como un promedio de las 12 lecturas de la sabana de condiciones de operación.
- b) El carbón reportado por balance de planta para la fecha analizada está relativamente bajo respecto a los resultados del balance térmico, esto es debido a que el cierre del balance de materia al 100% peso lo hacen con el coque.
- c) No se cuenta con una medición confiable de LPG a GV-8 ya que una medición por placa de orificio y las mediciones de flujo de las corrientes de butano-butileno y propano-propileno no están habilitadas por lo que solo se estima la distribución de ambas corrientes.

La simulación que se tiene actualmente de la planta en Petro-SIM no cumple con las condiciones de operación de la planta ni las características de algunas corrientes, por ejemplo: no reproduce correctamente la destilación del aceite cíclico ligero, no reproduce correctamente la temperatura del fondo de la torre fraccionadora, no reproduce correctamente la viscosidad del aceite clarificado, además no nos proporciona información de las corrientes de recirculación para poder evaluar térmicamente la unidad, tampoco simula los procesos de separación lo cual hace que el esquema de simulación que le fue proporcionado a la refinería no sea funcional para un análisis detallado planta por planta.

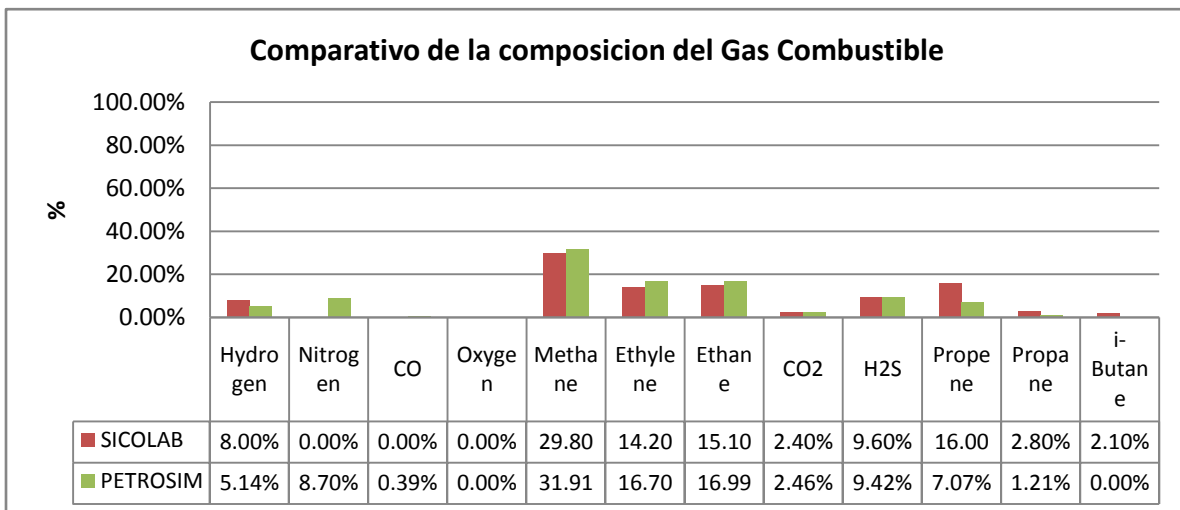
CAPÍTULO 6) ANÁLISIS DE RESULTADOS Y PROPUESTAS DE MEJORA

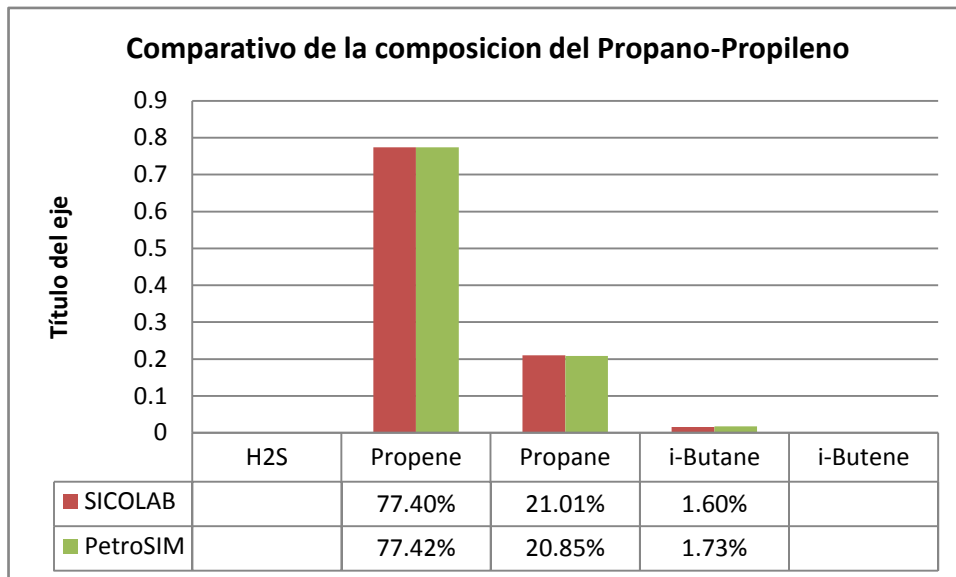
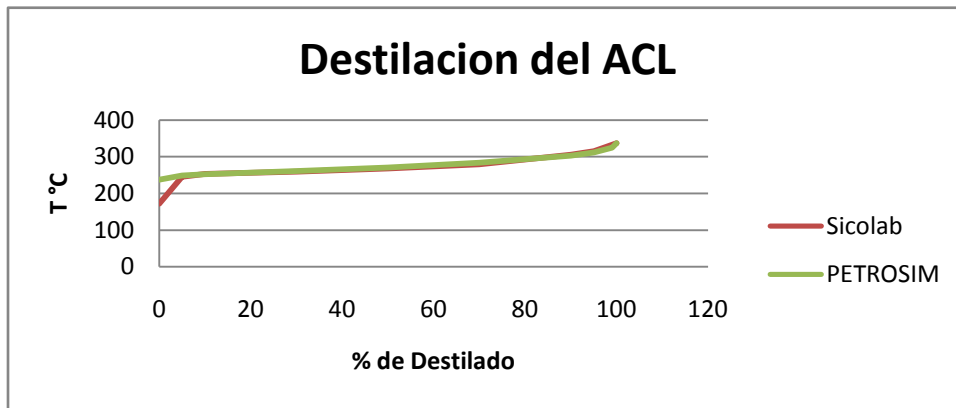
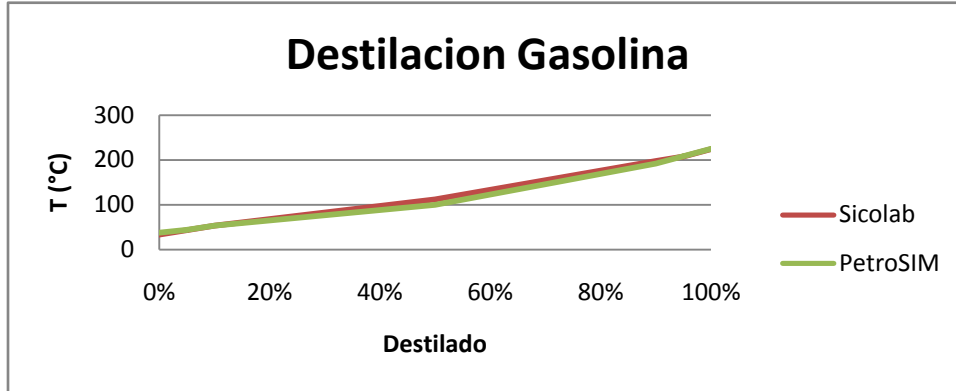
Basado en la información obtenida con el simulador en el cual se modeló las condiciones de operación correspondiente a la fecha 04 de enero del 2010 se pueden hacer el siguiente análisis:

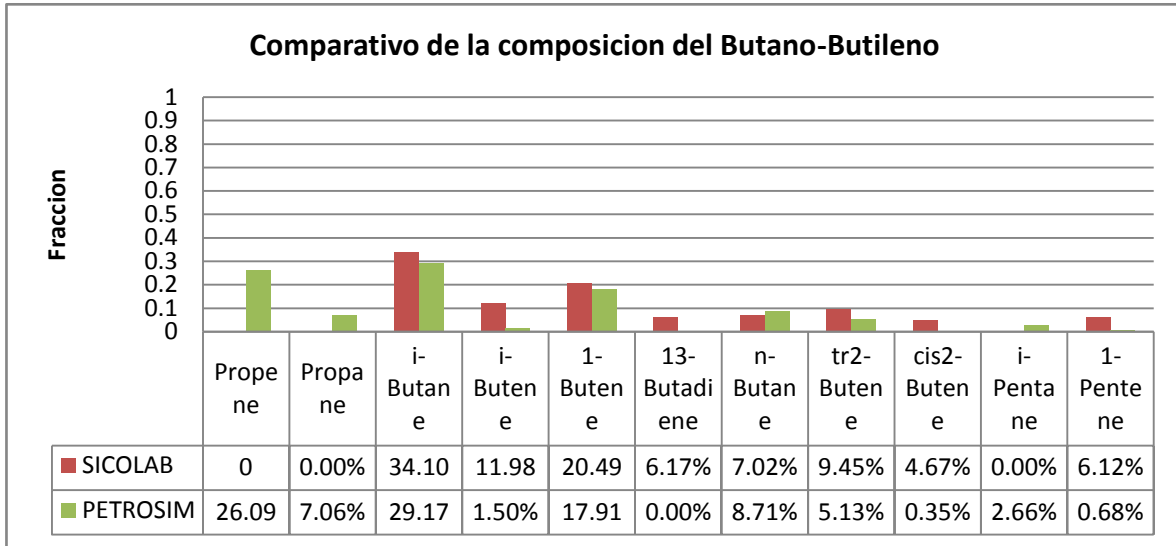
El modelo logra reproducir con muy buena aproximación el balance de materia.

| FECHA: 04/01/2010 | DATOS DE BALANCE DE PLANTA | | DATOS DE BALANCE DE SIMULACION USANDO CATALIZADOR BASF | |
|---------------------|----------------------------|---------|--|---------|
| | B/D | Rend. | B/D | Rend. |
| CARGA | 30000.0 | | 29999.9 | |
| GAS COMB | 3237.0 | 10.79% | 3048.2 | 10.16% |
| PROPANO-PROPILENO | 2614.0 | 8.71% | 2810.1 | 9.37% |
| BUTANO-BUTILENO | 3000.0 | 10.00% | 2878.0 | 9.59% |
| GASOLINA CATALITICA | 17470.0 | 58.23% | 17341.8 | 57.81% |
| ACL | 4502.0 | 15.01% | 4217.5 | 14.06% |
| AC. CLARIFICADO | 4573.0 | 15.24% | 4129.8 | 13.77% |
| | 35381.9 | 117.99% | 34425.2 | 114.75% |

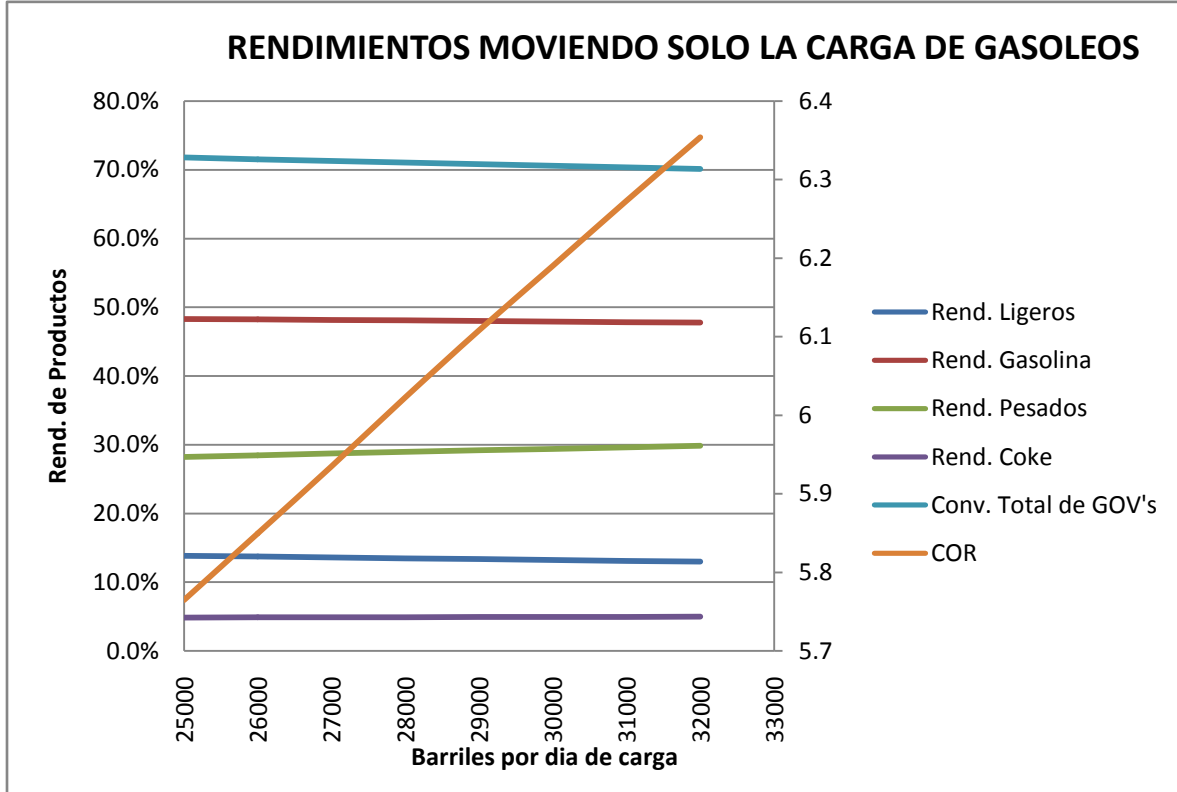
Del mismo modo los resultados de laboratorio son reproducidos con una muy buena aproximación.





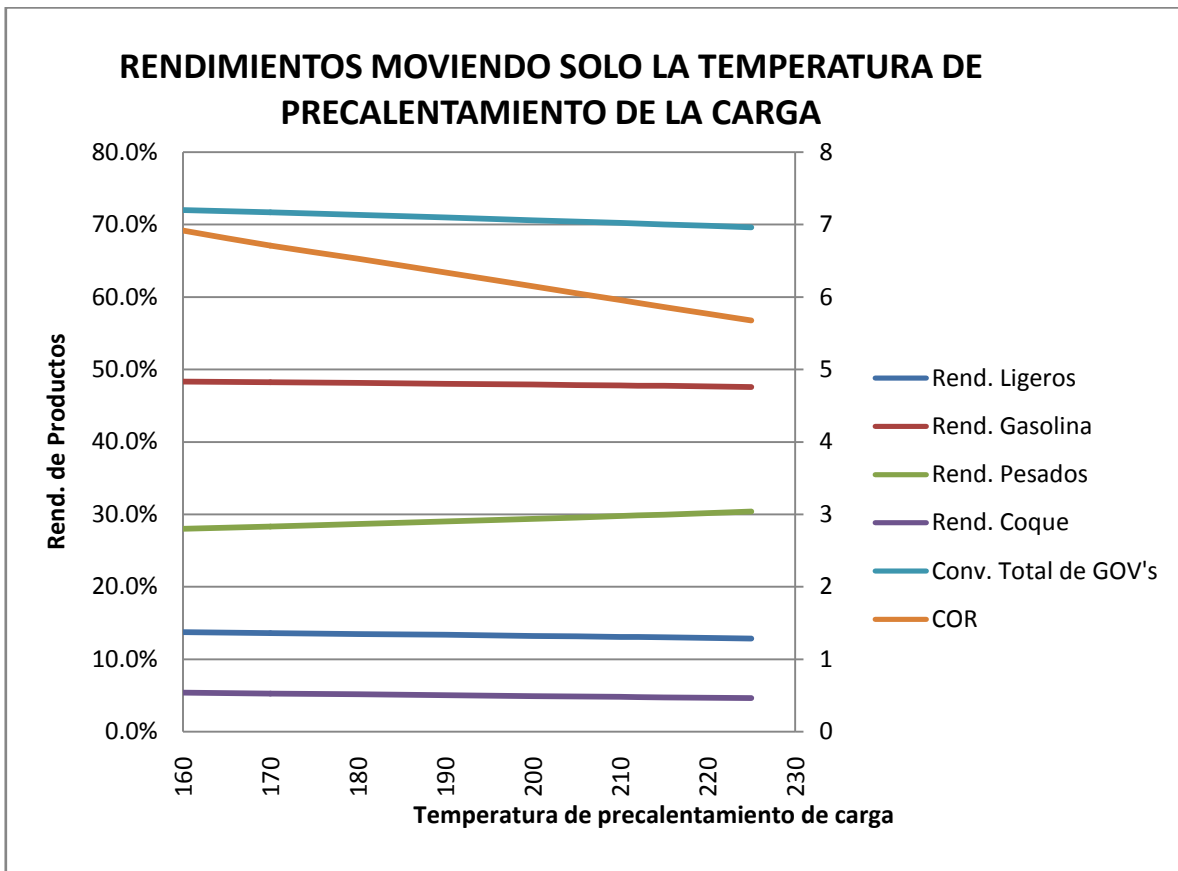


Así mismo, se hicieron corridas manteniendo las mismas condiciones de operación y variando únicamente el flujo de carga con lo cual nos dio el siguiente resultado:



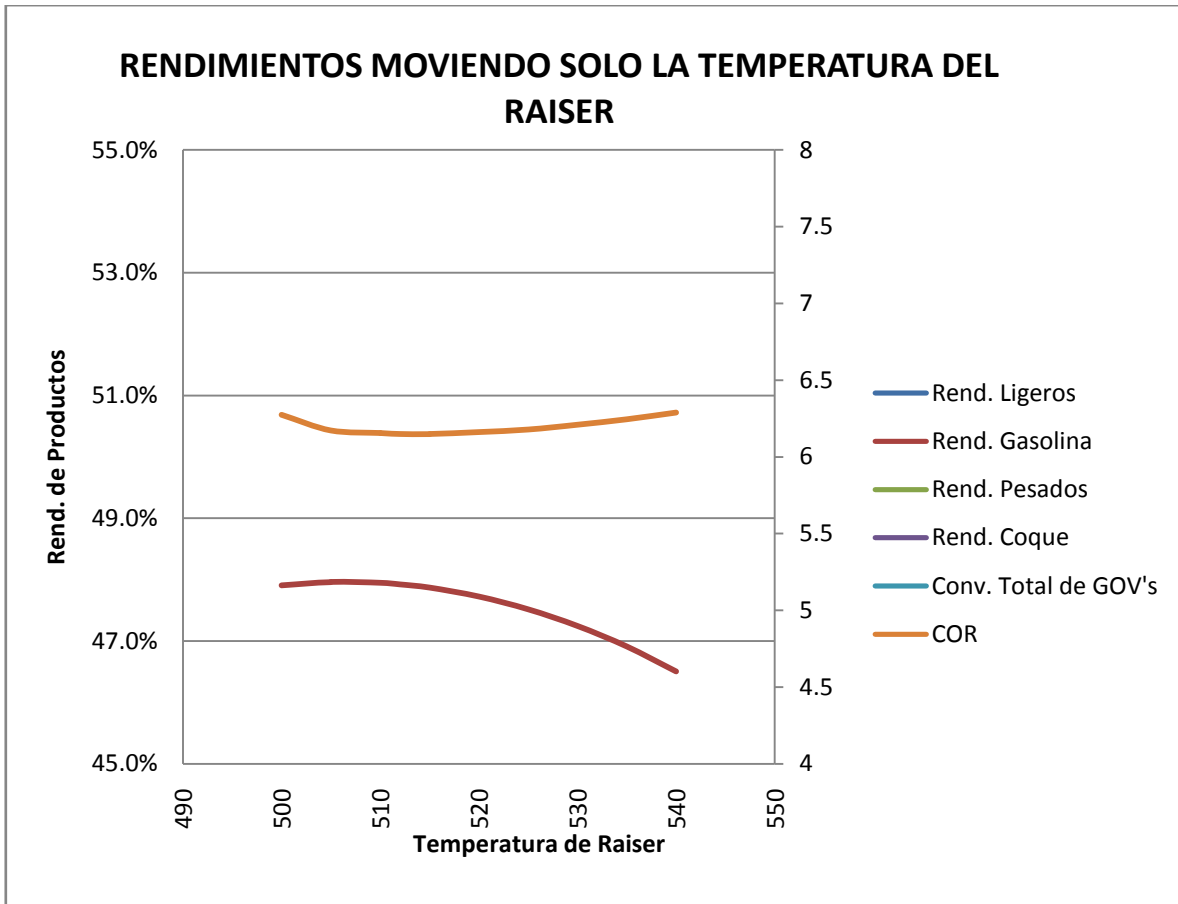
Como podemos observar al aumentar la carga es necesario incrementar la relación catalizador-aceite (COR) a fin de evitar que los rendimientos disminuyan ya que como se analizó en el capítulo 2 es una consecuencia del menor tiempo de residencia, es decir menor tiempo de contacto entre el catalizador y el gasóleo de carga el cual debe ser compensado con mayor flujo de catalizador lo cual aumenta el COR.

También se analizó el comportamiento de la unidad al mantener todas las condiciones de operación y variar únicamente la temperatura de precalentamiento de gasóleos con lo cual observamos lo siguiente:



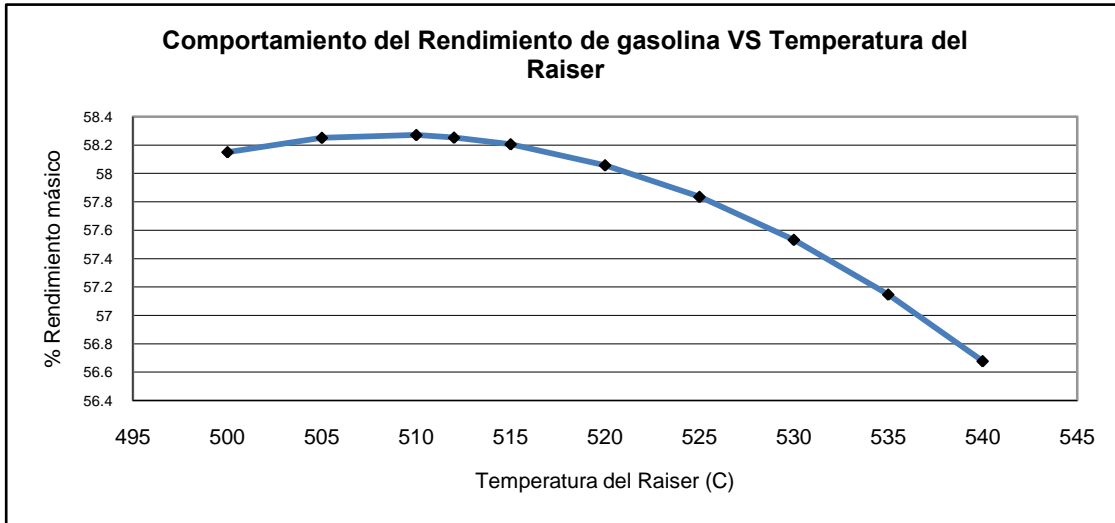
A menor temperatura de precalentamiento el COR aumenta para poder mantener el balance térmico de la corriente de entrada al raiser, al existir este aumento en el COR tendremos mayor número de sitios activos disponibles para que se realicen las reacciones de desintegración y por lo tanto aumenta la conversión total de gasóleos y el rendimiento de gasolina y ligeros.

Otra de las variables importantes en la operación de la planta catalítica FCC es la temperatura del Raiser por lo que de igual manera se analizó el comportamiento de la unidad al mover únicamente esta variable y manteniendo las demás condiciones fijas.

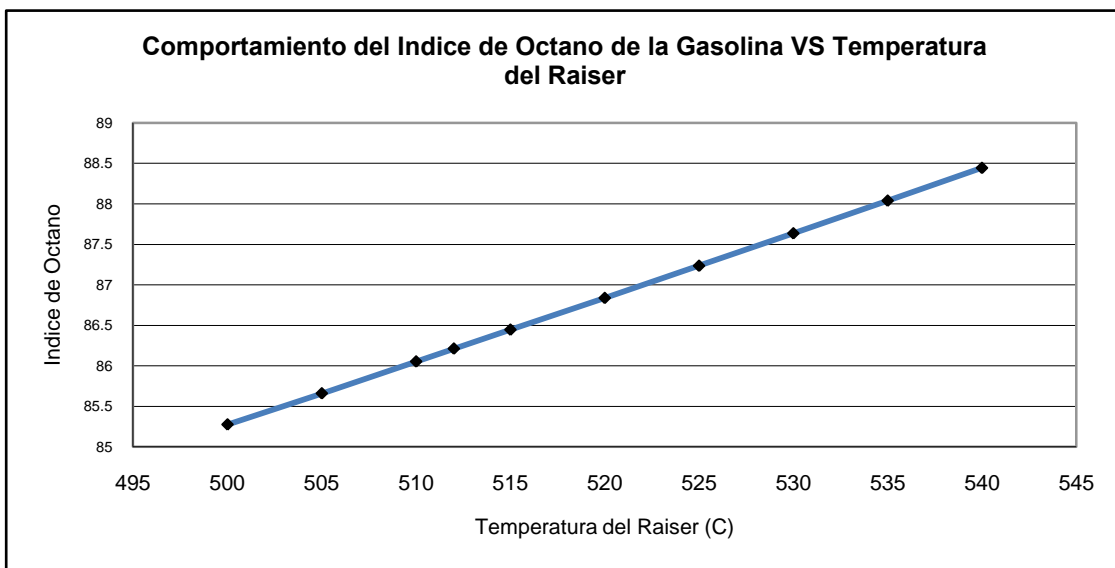


De esto podemos analizar que al aumentar la temperatura del raiser se incrementa la rapidez de todas las reacciones ya que las constantes de rapidez se relacionan con la temperatura a través de la ley de Arrhenius y por lo tanto la conversión total de gasóleos aumenta.

Al hacer un análisis más específico evaluando el comportamiento del corte de gasolina tenemos el comportamiento del rendimiento de gasolina respecto a la temperatura del raiser mostrado en la siguiente gráfica:

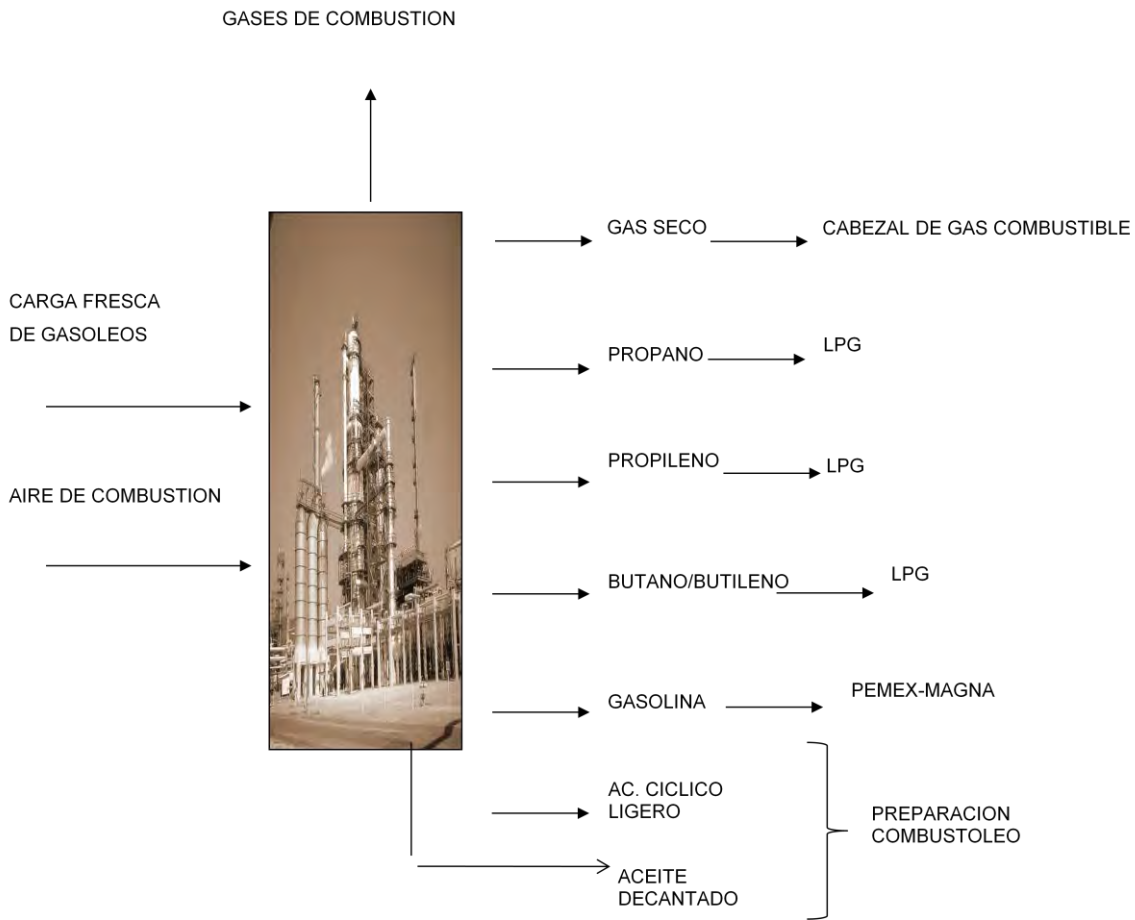


Podemos observar como al aumentar la temperatura del Raiser los rendimientos de gasolina aumentan hasta tomar un valor máximo y posteriormente decrece de manera constante, sin embargo es conveniente analizar el comportamiento del índice de octano de esta gasolina.



Observamos que el índice de octano es directamente proporcional a la temperatura del raiser es decir, a medida que aumenta la temperatura del raiser se va incrementando el índice de octano lo cual nos obliga a pensar en encontrar la temperatura de raiser en la que es conveniente operar considerando el mayor rendimiento barril-octano de gasolina.

La refinería puede considerar diferentes planteamientos para la operación de la planta es decir, maximizar la producción de gasolina o la producción de butano-butileno, o en casos especiales la producción de aceite cíclico ligero, vamos a enfocarnos a la maximización de gasolina en función del barril-octano y para comprenderlo mejor vamos a hablar de costos y ganancias de la producción, pero para esto es importante conocer el balance global de producción de una refinería y principalmente el uso de estos productos que salen de la planta catalítica No.1 , como se muestra en la figura, todo el gas producido es enviado como gas combustible amargo a la U-600 para su endulzamiento y posterior uso como gas combustible, El propano-propileno y butano-butileno es enviado a esferas y comercializado como LPG, la gasolina catalítica es enviada a la mezcla de gasolina para la preparación de gasolina Pemex-Magna, el ACL y el aceite decantado sirve como diluentes para la preparación del combustóleo.



Considerando primeramente la situación actual de la operación de la planta FCC y con información del catalogo de precios resultados de la operación del mes de enero solicitada en oficinas centrales para la refinería de Minatitlán, se realizó el siguiente análisis:

Tabla. 6.1 Balance volumétrico y económico de la planta catalítica FCC-1 a condiciones de operación actual

ANÁLISIS ECONÓMICO DE LA PLANTA FCC-1 DE MINATITLÁN

USANDO CATALIZADOR BASF

FECHA DE ANÁLISIS: 04 DE ENERO DEL 2010

| COMPONENTE | FLUJOS | UNIDADES APLICABLES | Precios DPB | Total Dls/D | Aportación al margen DPB |
|----------------------------|---------|---------------------|----------------|----------------|-----------------------------|
| Carga de gasóleos de vacío | 30000 | BPD | 83.6 | 2506750.0 | 83558.3 |
| Catalizador (Ton/día) | 3 | Ton/día | 3819.0 | 11457.0 | 381.9 |
| | | | | 2518207.02 | 83940.23397 |
| Producción | BPD | | | | |
| Gas Combustible | 3048.2 | 8184.7 mmBTU/DIA | 5.6 | 46094.8 | 1536.5 |
| Propano | | | | | |
| Propileno | 2810.1 | 2810.1 BPD | 36.0 | 101197.0 | 3373.2 |
| Butano Butileno | 2878.0 | 2878.0 BPD | 36.0 | 103642.1 | 3454.7 |
| Gasolina Catalítica | 17341.8 | 17341.8 BPD | 82.6 | 1433217.5 | 47773.9 |
| Aceite cíclico ligero | 4217.5 | 4217.5 BPD | 67.9 | 286413.9 | 9547.1 |
| Aceite decantado | 4129.8 | 4129.8 BPD | 67.9 | 280460.5 | 9348.7 |
| Total productos | 34425.2 | | | 2251025.8 | 75034.2 |
| Diferencia | | | | -267181.3 | -8906.0 |
| Afectación Dólares/Barril | | | | -8.91 | |

Como podemos observar se tiene una pérdida de 8.91 dólares por barril procesado en el balance económico de la planta

Usando el modelo FCC-SIM del simulador se determinó que la condición en la que opera actualmente la planta requiere pequeños ajustes para alcanzar la máxima recuperación de gasolina, ya que con el paso del tiempo, desde que se efectuó la primera etapa de modernización, se han efectuado ajustes operativos que lograron acercar la condición de la planta a la necesaria para maximizar la recuperación del producto barril-octano de gasolina por lo que solo deben realizarse los siguientes cambios en las condiciones de operación de la sección de reactor-regenerador:

1. Disminuir la temperatura de precalentamiento del gasóleo de 200°C a 190°C. esto nos permitirá incrementar el COR dando la oportunidad de tener más sitios activos disponibles para las reacciones de desintegración.
2. Aumentar la temperatura del raiser de 512°C a 522°C, esto nos permitirá tener un mayor índice de octano así como incrementar la conversión total de gasóleos.
3. Disminuir la temperatura del regenerador de 700°C a 680°C, esto nos permite mantener el balance térmico en el reactor-regenerador y permite operar con mayor estabilidad y menos riesgos para los ciclones aunado a que el calor que sale por la chimenea no está siendo recuperado con lo cual se reduce un poco el impacto ambiental,
4. Aumentar la reposición de catalizador fresco de 3 a 4 ton/día de manera constante nos incrementa la actividad del catalizador circulante y nos da estabilidad en la conversión.

Haciendo estos ajustes de condiciones en la simulación determinamos el nuevo balance económico.

CAPÍTULO 6) ANÁLISIS DE RESULTADOS Y PROPUESTAS DE MEJORA

Tabla. 6.2 Balance volumétrico y económico de la planta catalítica FCC-1 a condiciones que maximizan la recuperación barril-octano de gasolina

FECHA DE ANÁLISIS: 04 DE ENERO DEL 2010

| COMPONENTE | FLUJOS | UNIDADES APLICABLES | Precios DPB | Total Dls/D | Aportación al margen DPB |
|----------------------------|---------|---------------------|----------------|----------------|-----------------------------|
| Carga de gasóleos de vacío | 30000 | BPD | 83.6 | 2506750.0 | 83558.3 |
| Catalizador (Ton/día) | 4 | Ton/día | 3819.0 | 15276.0 | 509.2 |
| | | | | 2522026.02 | 84067.53397 |
| Producción | BPD | | | | |
| Gas Combustible | 3594.0 | 9650.5 mmBTU/DIA | 5.6 | 54349.8 | 1811.7 |
| Propano | | | | | |
| Propileno | 3605.4 | 3605.4 BPD | 36.0 | 129838.4 | 4327.9 |
| Butano Butileno | 3317.3 | 3317.3 BPD | 36.0 | 119462.1 | 3982.1 |
| Gasolina Catalítica | 17473.2 | 17473.2 BPD | 82.6 | 1444079.4 | 48136.0 |
| Aceite cíclico ligero | 3797.1 | 3797.1 BPD | 67.9 | 257868.3 | 8595.6 |
| Aceite decantado | 3650.1 | 3650.1 BPD | 67.9 | 247881.1 | 8262.7 |
| Total productos | 35437.1 | | | 2253479.0 | 75116.0 |
| Diferencia | | | | -268547.0 | -8951.6 |
| Afectación Dólares/Barril | | | | -8.95 | |

Como podemos observar, a pesar de que aumentó la recuperación de gasolina en 131 barriles lo cual representa 10,862 dólares por día, se tiene una pérdida de 8.95 dólares por barril procesado en el balance económico de la planta.

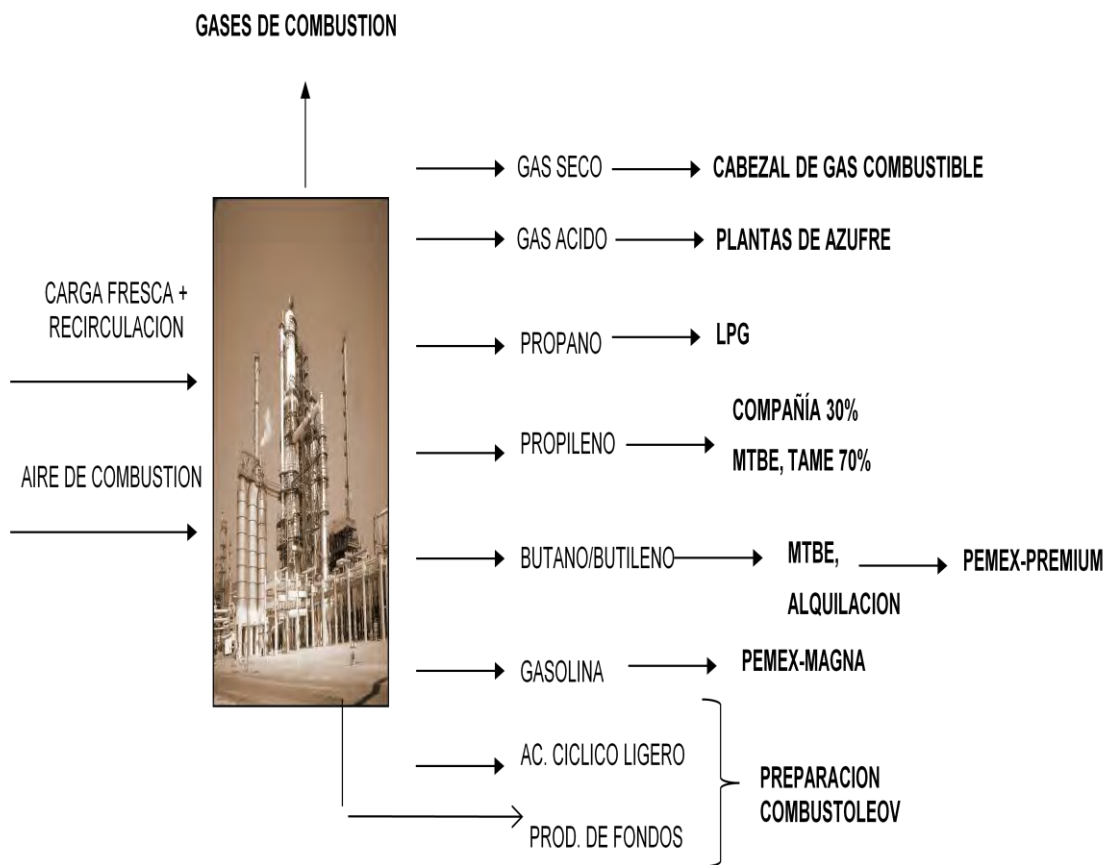
Dado que la planta catalítica FCC-1 de Minatitlán no tiene habilitada la sección de la torre de propileno (Splitter DA-901) no puede hacerse la recuperación del propileno para ser comercializado como tal, por lo que se reduce su valor comercial al de LPG. La diferencia en precio de este producto es:

Como LPG se comercializa en 36.0123 dls. /barril

Como propileno se comercializa en 996.2306 dls. /ton.

Esta misma situación se tiene con el manejo del butano-butileno ya que de igual manera se envía a LPG.

Por lo que se hizo un ejercicio a manera de evaluar el impacto que tiene el precio de estas corrientes en la rentabilidad de la planta. Se consideró un esquema similar al que maneja la refinería de Salina Cruz en el que la distribución de productos es la siguiente:



Con lo cual el esquema de precios cambia para el propileno y para el butano butileno ya que como se puede observar el butano –butileno es usado para la producción de gasolina Pemex Premium.

Tabla. 6.3 Balance volumétrico y económico de la planta catalítica FCC-1 a condiciones que maximizan la recuperación barril-octano de gasolina pero con el cambio de precios para el propileno y butano-butileno

FECHA DE ANÁLISIS: 04 DE ENERO DEL 2010

| COMPONENTE | FLUJOS | UNIDADES APLICABLES | | Precios | Total | Aportación al margen |
|----------------------------|---------|---------------------|-----------|---------|------------|----------------------|
| | | | | DPB | Dls/D | DPB |
| Carga de gasóleos de vacío | 30000 | BPD | | 83.6 | 2506750.0 | 83558.3 |
| Catalizador (Ton/día) | 4 | Ton/día | | 3819.0 | 15276.0 | 509.2 |
| | | | | | 2522026.02 | 84067.53397 |
| Producción | BPD | | | | | |
| Gas Combustible | 3594.0 | 9650.5 | mmBTU/DIA | 5.6 | 54349.8 | 1811.7 |
| Propano | | | | | | |
| Propileno | 3605.4 | 3605.4 | BPD | 86.2 | 310961.5 | 10365.4 |
| Butano Butileno | 3317.3 | 3317.3 | BPD | 71.0 | 235579.9 | 7852.7 |
| Gasolina Catalítica | 17473.2 | 17473.2 | BPD | 82.6 | 1444079.4 | 48136.0 |
| Aceite cíclico ligero | 3797.1 | 3797.1 | BPD | 67.9 | 257868.3 | 8595.6 |
| Aceite decantado | 3650.1 | 3650.1 | BPD | 67.9 | 247881.1 | 8262.7 |
| Total productos | 35437.1 | | | | 2550719.9 | 85024.0 |
| Diferencia | | | | | 28693.90 | 956.5 |
| Afectación Dólares/Barril | | | | | 0.96 | |

Con lo cual la planta sería rentable al obtener una ganancia de 0.96 dólares por cada barril procesado.

CAPÍTULO 6) ANÁLISIS DE RESULTADOS Y PROPUESTAS DE MEJORA

Dado que las características de los catalizadores es muy importante ya que difieren en los contenidos de Zeolitas y tierras raras, área superficial y actividad, tal y como se analizó en el capítulo 2, se evaluaron los rendimientos de productos y la afectación económica que se tendría en la planta con las mismas condiciones de operación que maximizan el barril-octano de gasolina pero con el cambio de catalizador al de GRACE:

Tabla 6.4 ANÁLISIS ECONÓMICO DE LA PLANTA FCC-1 DE MINATITLÁN

SE CONSIDERA EL CAMBIO DE PRECIOS PARA PROPANO-PROPILENO Y BUTANO-BUTILENO

USANDO CATALIZADOR GRACE

FECHA DE ANÁLISIS: 04 DE ENERO DEL 2010

| COMPONENTE | FLUJOS | UNIDADES APLICABLES | Precios DPB | Total Dls/D | Aportación al margen DPB |
|----------------------------|------------|---------------------|----------------|----------------|-----------------------------|
| Carga de gasóleos de vacío | 30000 | BPD | 83.558334 | 2506750.02 | 83558.33397 |
| Catalizador (Ton/día) | 4 | Ton/dís | 4035 | 16140 | 538 |
| | | | | 2522890. | 84096.334 |
| Producción | BPD | | | | |
| Gas Combustible | 3292.753 | 8839.51 mmBTU/DIA | 5.6317873 | 49782.242 | 1659.40807 |
| Propano Propileno | 2209.04 | 2209.04 BPD | 86.24908 | 190528.392 | 6350.94639 |
| Butano Butileno | 2527.222 | 2527.222 BPD | 71.01648 | 179474.442 | 5982.481407 |
| Gasolina Catalítica | 16745.17 | 16745.17 BPD | 82.645186 | 1383907.82 | 46130.26074 |
| Aceite cíclico ligero | 4376.951 | 4376.951 BPD | 67.91153 | 297245.42 | 9908.18066 |
| Aceite decantado | 4733.276 | 4733.276 BPD | 67.91153 | 321444.039 | 10714.80129 |
| Total productos | 33884.4 | | | 2422382.3 | 80746.0785 |
| Diferencia | | | | - | 100507.662 |
| Afectación Dólares/Barril | | | | | -3.3502554 |

Como podemos ver, aun en condiciones que maximizan el barril-octano de gasolina, se nota una recuperación económica pero aun insuficiente para hacer rentable la operación de la planta ya que aun operaría en números rojos disminuyendo su pérdida de 8.91 a 3.35 dólares por cada barril procesado.

Al comparar los resultados de estas dos evaluaciones de rendimientos con distintos catalizadores pero a las mismas condiciones de operación, se observa que el catalizador BASF de Salh-Mon nos da una mejor recuperación de productos que el catalizador de GRACE.

Derivado de este trabajo se puede señalar que la mejor condición de operación de la planta para operar con 30,000 B/D sería aumentando la temperatura del raiser de 512°C a 522°C, sin embargo se observa que la alimentación de agua hacia el sistema de condensación de los vapores de la fraccionadora limita la correcta operación del compresor GC-1 al verse afectado el peso molecular del gas a manejar lo cual disminuye la eficiencia de compresión al tener demasiado arrastre de gasolina hacia la succión del compresor.

También se marca como la mejor condición de operación para la planta disminuir la temperatura de precalentamiento de 200°C a 190°C, lo cual rompe con la idea errónea que se tiene en la planta de que una mayor temperatura de precalentamiento favorecía las reacciones de desintegración. Al analizar esta variable de manera integral al proceso observamos que al disminuir la temperatura de precalentamiento aumentará el flujo de catalizador para mantener el balance térmico en la entrada del raiser, lo cual nos da una mayor relación de catalizador/aceite (COR) y por lo tanto mayor numero de sitios activos disponibles para que se realicen las reacciones de desintegración.

PROPUESTAS DE MEJORA.

1. Derivado del análisis de los resultados podemos resaltar la importancia que tiene la rehabilitación de la sección del splitter DA-901 (torre de propileno) a la brevedad posible para efectuar la recuperación del propileno como producto a comercializar y evitar reducir su valor comercial al de la corriente de LPG.
2. Para el butano-butileno se puede considerar el envío a Salina Cruz para alimentar las planta de alquilación con lo cual podría darse valor agregado a esta corriente mientras entra a operar la planta de alquilación de Minatitlán la cual forma parte del esquema reconfigurado de la refinería.
3. Del análisis también se observa la importancia que tiene el mantener un buen control en la adición de catalizador al sistema reactor-regenerador con la finalidad de que el área superficial del catalizador circulante y su actividad no se vean disminuidas ya que afecta considerablemente a los rendimientos de productos, para esto se propone adquirir e instalar un sistema automatizado de dosificación de catalizador.
4. Para tener una operación más estable y poder ajustar la planta a las condiciones que nos brindan un mayor rendimiento del barril-octano de gasolina es necesario que se proporcione el agua de enfriamiento en cantidad y calidad de acuerdo al diseño a los equipos de remoción de calor, por ejemplo:
 - a) Los condensadores FE-8's, condensadores de la bajante de vapores de gasolina del domo de la fraccionadora principal, al no haber una correcta condensación existe arrastre excesivo de gasolina en el gas húmedo hacia la succión del compresor GC-1 aumentando el peso molecular del gas y ocasionando una operación inestable así como daños internos al compresor.
 - b) Los enfriadores GE-1's, enfriadores de la descarga del compresor, al no haber un buen enfriamiento ocasionaría perdida de gasolina ligera que no podría absorberse en GV-2 y se arrastraría con el gas combustible disminuyendo así el rendimiento de gasolina.
 - c) Los condensadores GE-8's, condensadores de la bajante de vapores del domo de GV-5, al no haber una correcta condensación se sobrepresionaría el sistema y podría abrir el control de presión a desfogue lo cual disminuiría el rendimiento de LPG.
 - d) Los enfriadores GE-7's, enfriadores de aceite esponja. Al no haber un correcto enfriamiento no se llevaría una absorción adecuada de los pesados que son arrastrados en el gas combustible.
 - e) El condensador de superficie FE-1, condensador de superficie de las descargas de las turbinas del soplador FC-1 y compresor de gases húmedos GC-1, un mal enfriamiento afecta considerablemente el vacío del sistema lo cual repercute en la eficiencia de

las turbinas y como consecuencia a la operación de las dos maquinas disminuyendo la capacidad de compresión.

5. En la actualidad existen aditivos de alta selectividad, que desintegran menos gasolina y producen menos gas licuado de petróleo (LPG), para lograr el mismo incremento en octano. Este incremento es obtenido principalmente por una isomerización mejorada los cuales disminuyen la reposición de catalizador (makeup) en al menos a la mitad, por lo cual se propone evaluar la adquisición de aditivos promotores de octano para la planta.
6. Dado que en las condiciones de operación de esta unidad se observa una clara presencia de postquemado al tener el perfil térmico del regenerador invertido, se recomienda adquirir y adicionar promotor de combustión con lo cual se evitará esta condición y con el consecuente impacto ambiental al reducir las emisiones de CO a la atmósfera. Al mantenerse la condición de operación actual, puede ocasionarse daños severos a los ciclones y chimenea así como un mayor impacto al medio ambiente por la emisión de gases de efecto invernadero.
7. Es necesario considerar la instalación de un totalizador de flujo para la corriente de gasolina y así tener un registro confiable del flujo acumulado de gasolina durante las 24 horas.
8. Es necesario rehabilitar las mediciones de LPG, propano-propileno y butano-butileno a fin de tener una información confiable para los análisis posteriores.

CONCLUSIONES

1. Con el esquema de simulación propuesto, el simulador reproduce perfectamente las condiciones de operación de la planta así como las características de los productos, por lo que se concluye que este modelo servirá como una herramienta importante para predecir el comportamiento de la planta ante cualquier cambio eventual futuro, o para realizar evaluaciones operativas.
2. Con las simulaciones realizadas se pudieron determinar los efectos de las variables de operación en los rendimientos de productos.
3. Derivado de este trabajo se pudieron señalar las mejores condiciones de operación de la planta para operar a su máxima carga cumpliendo con las características especificadas para cada producto.
 - a. Mantener la temperatura de precalentamiento del gasóleo a 190°C.
 - b. Ajustar la temperatura de salida del raiser a 522°C.
 - c. Disminuir la temperatura del regenerador a 680°C.
 - d. Aumentar la reposición de catalizador fresco a 4 ton/día de manera constante.
4. Derivado del análisis económico y de rendimientos se concluye que, aun realizando ajustes para mejorar operativamente la recuperación de gasolina, maximizando la recuperación de barril-octano, la planta FCC-1 de Minatitlán operaría en números rojos, por lo que toma relevancia la separación del propileno y de los butilenos y evitar su envío a LPG, que les resta valor comercial además de que se disminuiría el contenido de olefinas en el LPG lo cual arrastra un impacto ambiental.

BIBLIOGRAFÍA

1. Reza Sadeghbeigi. Fluid Catalytic Cracking Handbook, 2th. Edition, USA 2000.
2. Malieon, J.L., “Revamping FCC Units”, Engelhard FCC Seminar, Brugge, Belgun, (1989).
3. Theologos, K.N y Markatos, N.C., “Advanced Modeling of Fluid Catalytic Cracking Kiscr-Type Reactors”, AIChE Journal (1993)
4. Theologos, K.N y Markatos, N.C., “Simulation and Design of Fluid Catalytic-Cracking Riser-Type Reactors”, AIChE Journal (1997)
5. Weekman, V.W. y Nace, D.M., “Lumps, Models and kinetics in practice”, AIChE Journal, 75, (1979).
6. Bob Flanders. FCCU Operation Monitoring and Problem Diagnosis - Catalyst Related
7. Roberto Quintana Solórzano. Micro—cinética del evento simple en desintegración catalítica, Tula 2007
8. Cristina Eunice López Montiel. “Análisis y simulación de la torre fraccionadora principal de la planta FCC de la Refinería Gral. Lázaro Cárdenas de Minatitlán, Veracruz” Tesis para obtener el título de Ingeniera Química, México D.F. 2006
9. Ramírez Jiménez Edgar. “Simulación del Raiser de FCC considerando el proceso de vaporización de la carga de alimentación” Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias (ingeniería Química), México, D.F. 2002
10. Albemarle. Seminario Técnico Craqueo Catalítico en Lecho Fluidizado (FCC), Cadereyta 2005
11. Grace Davison. Guía para el Craqueo Catalítico, Parte 3, 1999.
12. Grace Davison. Guía para el Craqueo Catalítico, Parte 2, 1996.
13. Grace Davison. Guía para el Craqueo Catalítico, Parte 1, 1993.
14. Hojas de especificación del diseño original de equipos de la planta catalítica FCC-1 de Minatitlán. LUMMUS 1967.
15. Manual de supervisión de la operación de la planta catalítica. Grupo ICA FLUOR DANIEL, Proyecto de Ingeniería de Detalle de la Modernización de la Planta Catalítica FCC, Minatitlán, Ver. 2003