



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DEL PROCESAMIENTO DE CARGA HIDROTRATADA AL
100% PARA UNA UNIDAD FCC MODELO UOP SIDE BY SIDE**

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

HÉCTOR MANUEL MEJÍA GALICIA



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: Profesor: Jorge Fernando Ramírez Solís.

VOCAL: Profesor: Luis Cedeño Caero.

SECRETARIO: Profesor: Roberto García de León.

1er. SUPLENTE: Profesor: Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva.

2° SUPLENTE: Profesor: Néstor Noé López Castillo.

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO DEL INSTITUTO MEXICANO
DEL PETRÓLEO.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Roberto García de León

SUSTENTANTE:

Héctor Manuel Mejía Galicia

Índice General

1	Capítulo I. Introducción general.	1
1.1	Descripción del Proceso FCC.	1
1.1.1	Pre-calentamiento de carga de alimentación.	3
1.1.2	Sistema reactor –riser.	6
1.1.3	Química de las reacciones de desintegración catalítica.	7
1.1.4	El Catalizador FCC.	11
1.1.5	Separador del Convertidor.	15
1.1.6	Agotador.	15
1.1.7	Regenerador.	16
1.1.8	Fraccionadora principal.	22
1.2	Separación de productos ligeros y gasolina.	24
1.2.1	Unidad Recuperadora de Vapores URV.	24
1.2.2	Sección de endulzamiento de gases con aminas.	26
1.2.3	Tratamiento Caustico de gasolina y gas LP.	28
1.2.4	Unidades de MTBE, TAME y Alquilación.	30
1.3	Impacto de las propiedades de la carga en las variables de proceso.	31
1.4	Variables de operación de las UFCC.	37
1.5	Principales modelos y unidades FCC comerciales.	40
1.6	Esquema integrado Hidrotratamiento-FCC.	41
1.7	Proceso de hidrotratamiento.	41
1.7.1	Química del hidrotratamiento.	42
1.7.2	Catalizador para hidrotratamiento.	49
1.7.3	Cambios en las propiedades de un gasóleo hidrotratado.	49
1.8	Planteamiento del problema a resolver.	52
1.8.1	Definición de los objetivos y alcances.	54

2 Capítulo II. Simulador comercial ASPEN-HYSYS FCC y caso de referencia.	56
2.1 Simulador HYSYS FCC V7.3.	56
2.1.1 Sistema de caracterización de carga en HYSYS FCC.	56
2.1.2 Concepto de Lump Cinético.	57
2.1.3 Modelo de 21 Lumps cinéticos.	60
2.1.4 Calibración del Simulador.	66
2.1.5 Modelamiento del riser en HYSYS-FCC.	67
2.1.6 Modelamiento del reactor.	68
2.1.7 Modelado de la zona de agotamiento.	68
2.1.8 Modelado del Regenerador.	69
2.2 Simulación Caso de referencia.	70
2.3 Resultados obtenidos de la simulación del caso de referencia.	72
3 Capítulo III. Caso de estudio Unidad FCC de la Refinería Talara.	78
3.1 Selección y diagnóstico de datos operativos.	78
3.1.1 Datos mecánicos de la unidad.	78
3.1.2 Caracterización de la carga de proceso actual.	79
3.1.3 Propiedades del catalizador FCC.	84
3.1.4 Condiciones de operación.	86
3.1.5 Rendimientos y caracterización de productos.	88
3.2 Calibración y simulación base.	91
3.3 Simulación de la sustitución gradual de la carga HDT.	93
3.4 Análisis del impacto de las variables de operación.	105
3.5 Simulación de casos operables procesando 100% gasóleos HDT.	121
3.6 Protocolo de Cambio de carga y recomendaciones operativas.	124

4 Capítulo IV. Conclusiones.....	128
Referencias Bibliográficas.....	130
Anexo I Lista de Tablas.....	131
Anexo II Lista de Ilustraciones.....	132
Anexo III Notación.....	134

Abstract

The Talara's refinery UFCC from PETROPERU, now at day process heavy feedstock mainly composed by 75 vol% of vacuum gasoil and 25 vol% of atmospheric resid. The feedstock process is a heavy feed; therefore it contains a high level of impurities such as nitrogen, carbon residue, metals and rich in aromatics molecules, making it a harder cracking feedstock.

In this thesis, Aspen HYSYS FCC simulations were performed in order to predict the performance of Talara's FCC unit processing 100 vol% of hydrotreated feed.

In a first stage was carried out a simulator calibration by using operating data in the current operation, with the purpose to get the tuning factors required by HYSYS FCC, these factors were exported to the simulation mode to reproduce the current FCC unit operation. Once the current operation was reproduced and converged the simulator calibration has been reached.

When the correct calibration has been done, the feedstock substitution started until reach a 100 vol% of hydrotreated gasoil, keeping constant the initial operating data. Thus, the catalyst rate increases significantly and therefore the unit is turned in an inoperable condition, bordering to adjust and manipulate the operating variables in order to get the UFCC into the steady state operation, for this a detailed analysis of process variables was performed in order to know the right variables ranges to process 100 vol% of hydrotreated feedstock under stable conditions.

Resumen

La unidad de desintegración catalítica fluidizada UFCC de la refinería de Talara de Petróleos del Perú, actualmente procesa una mezcla de gasóleos compuesta en un 75% de gasóleo pesado de vacío GOPV y un 25% de gasóleos residuales de las plantas primarias, dicha mezcla es una carga que contiene altas proporciones de fracciones aromáticas refractarias, difíciles de desintegrar, con un alto contenido de metales y de azufre. Actualmente la refinería se encuentra en reconfiguración y una de las alternativas para la mejora operativa y económica de la refinería, es integrar un proceso de hidrotratamiento de las cargas de alimentación a la UFCC para mejorar la calidad de los productos de mayor valor.

En el presente estudio, se realizaron simulaciones de la unidad FCC de Talara, bajo un esquema de procesamiento de gasóleos hidrotratados. Dicho gasóleo hidrotratado tendrá las características de un gasóleo hidrodesulfurado de vacío sometido a un severo grado de hidrotratamiento. Para este estudio, debido a que aún no se cuenta con la infraestructura para el hidrotratamiento de gasóleos en la refinería de Talara, se utilizó la caracterización de un gasóleo hidrodesulfurado de la refinería Miguel Hidalgo. Cuyo caso de estudio es utilizado como referencia para el presente trabajo.

En una primera etapa del estudio, se realizó la calibración del simulador utilizando datos operativos y de rendimientos de productos bajo las condiciones actuales en las que opera la unidad FCC de la refinería de Talara, es decir gasóleos convencionales sin hidrotratamiento, una vez obtenida una correcta calibración del simulador se simularon las condiciones actuales de operación con lo que se logró la reproducción de la operación de la unidad FCC, posteriormente se realizó la sustitución gradual del gasóleo actual por un gasóleo hidrotratado, hasta llegar a procesar 100% gasóleo hidrotratado, esto con el fin de observar el cambio operativo de los equipos mayores al realizar el cambio de carga.

Una vez que se realizaron las simulaciones con el cambio de carga, se analizó entonces comparativamente las especificaciones operativas de diseño y los rangos permisibles de operación, luego se realizó un análisis operativo de los equipos mayores de la unidad, tales como el riser, agotador y regenerador para posteriormente hacer el análisis de sensibilidad de las variables de operación y con ello ajustarlas y combinar los efectos de las mismas de tal manera que se lograran obtener los casos operables procesando 100% gasóleo hidrotratado.

El alcance del presente estudio incluye obtener los casos operables con el cambio de carga, proveer un protocolo de cambio de carga para garantizar la operación estable de la UFCC de la refinería de Talara de Petróleos del Perú. El análisis se realizó tomando en cuenta los balances de materia y energía; por otra parte la operabilidad de la fraccionadora principal, la hidrodinámica del riser, así como la factibilidad técnica de comportamiento de las bombas de alimentación de carga, boquillas de inyección, válvulas tapón de circulación de catalizador y válvulas deslizantes; se llevarán a cabo por la unidad de ingeniería de procesos de la refinería de Talara Petróleos del Perú.

1 Capítulo I. Introducción general.

En este capítulo se muestra la descripción del proceso FCC, así como de los equipos que lo conforman y las variables de operación del mismo, se explica el impacto que tiene la carga sobre el proceso FCC, así como los aspectos generales del proceso de hidrot ratamiento de gasóleos y el impacto que este tiene sobre la carga y por lo tanto sobre el proceso FCC. Se define también los objetivos del presente trabajo.

1.1 Descripción del Proceso FCC.

El crudo es separado por destilación en varias fracciones definidas generalmente por sus propiedades físicas y en primer lugar por su punto de ebullición como se muestra en la tabla 1.1

Tabla 1.1. El crudo y sus fracciones.

Fracción	Componentes/ Punto de ebullición
Gas	De hidrógeno hasta C ₄
Nafta	De C ₅ hasta 220°C
Destilado Medio	De 200 °C a 360°C
Gasóleo	De 340°C a 425°C
Gasóleo de vacío	De 400°C a 600°C
Residuo	Más de 600°C

El porcentaje y la calidad de cada una de las fracciones varían según el origen del crudo.

En la industria de la refinación del petróleo la transformación de hidrocarburos de alto peso molecular a otros de menor peso molecular y de mayor valor es de gran importancia, debido precisamente al valor estratégico y económico de los productos. Por medio de dicha transformación se produce gasolina e hidrocarburos gaseosos a partir de mezclas de gasóleos, la cual se puede

efectuar por medio de un proceso de Desintegración térmica o con el uso de un catalizador (Desintegración Catalítica). En la actualidad la importancia del proceso FCC se sustenta en los altos volúmenes de gasolina que aporta más del 45 % en volumen a la formulación de gasolinas comerciales.

La función del proceso de Desintegración Catalítica en Lecho Fluidizado (FCC) por sus siglas en inglés, es transformar fracciones pesadas del petróleo (con T.I.E de 210°C a T.F.E de 600°C en promedio), la alimentación es una mezcla de parafinas, naftenos e hidrocarburos aromáticos en el rango de átomos de carbón de C₁₀-C₂₀ (gasóleo ligero) o C₁₅-C₂₅ (gasóleos pesados) y de bajo valor comercial en productos de alto valor, como la gasolina y el aceite cíclico ligero ACL, también se obtienen subproductos de valor como los gases ligeros (GLP) y aceites pesados. El proceso FCC utiliza catalizadores zeolíticos en forma de microesferas que fluyen a través del reactor en un lecho fluidizado donde las reacciones de desintegración ocurren en fase gaseosa.

En un esquema general de refinación (Figura1.1). El crudo entra a las torres de destilación atmosférica, la porción más pesada proveniente de esta primera destilación, es calentada y sometida a una destilación al vacío; la fracción más pesada resultante de esta operación, es enviada a la Unidad de Coquización Retardada. Los gasóleos provenientes de destilación atmosférica, de destilación al vacío y de coquización retardada con un número de carbonos entre C₅₀ y C₇₀, constituyen la carga de alimentación a la unidad FCC.

En algunos casos a dicha mezcla de gasóleos, se les puede añadir residuos atmosféricos y residuos de vacío (+C₇₀) de acuerdo a la demanda de procesamiento de carga y a las necesidades de producción de la refinería, tal como es el caso de la refinería de Talara en Petróleos del Perú.

El proceso FCC es complejo y puede dividirse en las siguientes secciones. [1].

- Pre-calentamiento de la carga.
- Convertidor
 - Sistema reactor-riser.
 - Separador.
 - Agotador.
 - Regenerador.
- Fraccionadora.
- Planta de Gas.
- Endulzamiento de gas con aminas.
- Tratamiento caustico

1.1.1 Pre-calentamiento de carga de alimentación.

El proceso inicia cuando la carga que es enviada a un tanque de despunte, en el cual se separan los vapores y el agua, esto con la finalidad de darle un flujo estable a la carga y no afectar así el funcionamiento de las bombas, debido a la presencia de vapores que pueden originar cavitación en las mismas.

Del tanque de despunte, la carga pasa por un tren de intercambiadores de calor, donde esta es calentada por la corriente de fondos de la fraccionadora principal, en un intervalo de temperaturas de 160°C-270°C, dependiendo de la relación catalizador/aceite, de la temperatura del catalizador regenerado y de la temperatura de reacción que se requiere. La carga se atomiza al entrar al reactor mediante una serie de boquillas distribuidas alrededor de la sección del riser; estas boquillas suelen estar localizadas hacia arriba en un ángulo de 50 a 60 °. El uso de vapor en las boquillas de inyección facilita la vaporización de la carga, reduciendo la cantidad de coque y gas seco, aumentando la selectividad a gasolina (especialmente en cargas con alto contenido de residuos).

Los fondos del fraccionador principal y el ACP sirven como fuente de energía para dicho calentamiento o en algunos casos se usan calentadores a fuego directo dependiendo de la configuración de las unidades FCC.

El esquema del tren de calentamiento de carga cambia de una refinería a otra y depende de la demanda energética de la unidad, en algunos casos el uso de los calentadores a fuego directo no es necesario; el flujo de fondos y de ACP depende de las cargas térmicas y del flujo de carga. En la figura 1.2 se muestra un diagrama general de precalentamiento de carga [1].

El pre-calentamiento de la carga es una de las variables que permiten controlar la relación catalizador/aceite y el flujo de catalizador en una UFCC [1].

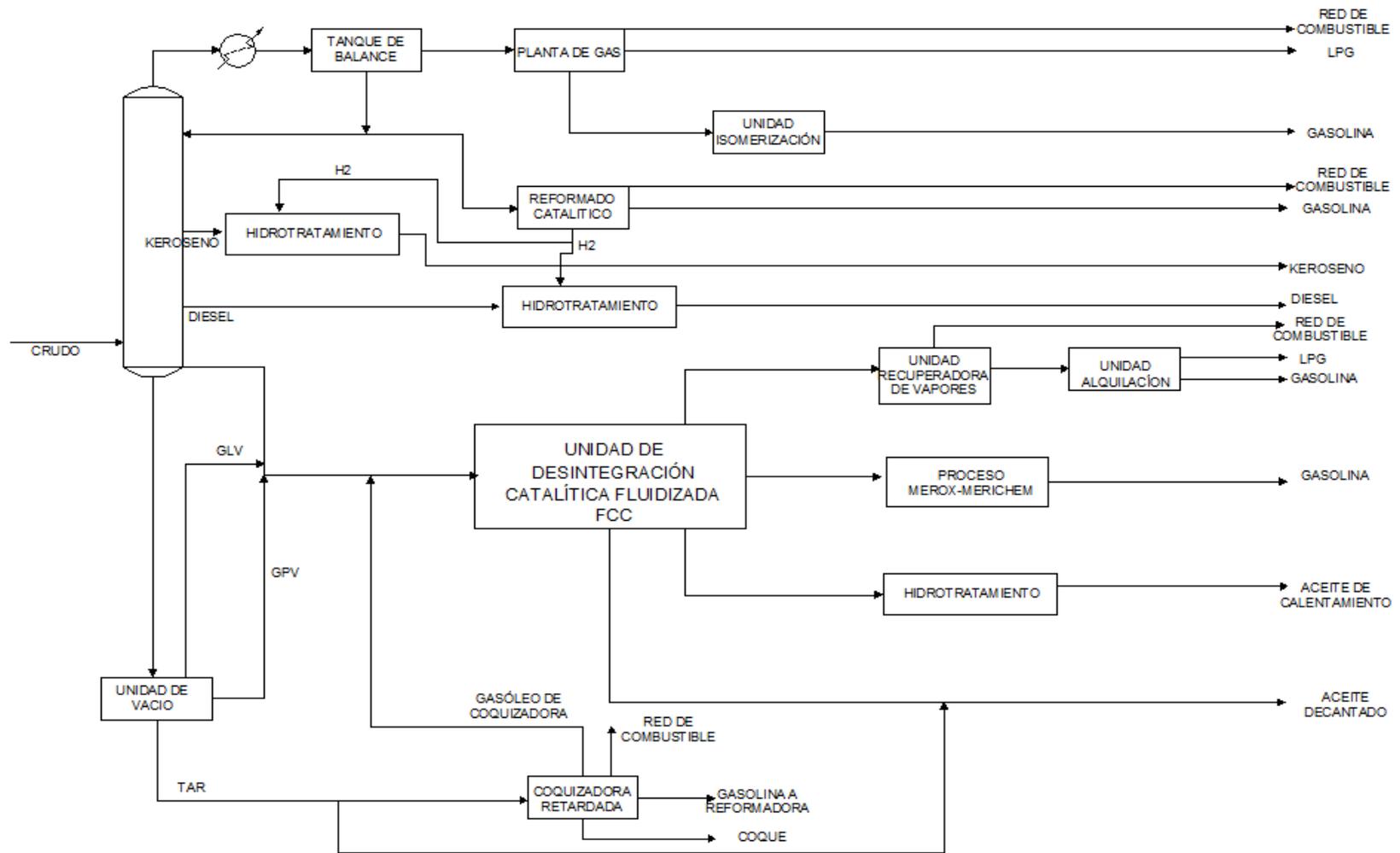


Figura 1.1. Configuración General de una refinera.

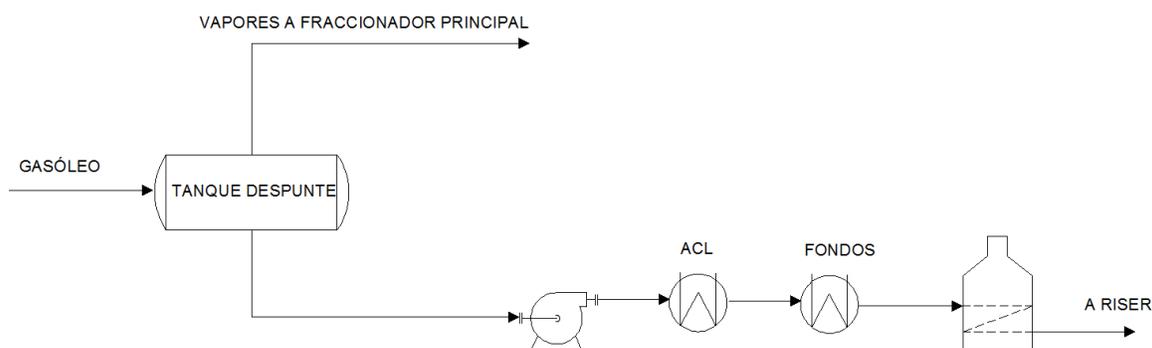


Figura 1.2. Diagrama general de precalentamiento de carga.

1.1.2 Sistema reactor –riser.

La carga precalentada se mezcla con la recirculación y fluye hacia la parte inferior del riser en donde se une con el vapor de dispersión y luego se inyecta al riser mediante un juego de boquillas de inyección.

En el riser la carga entra en contacto con el catalizador regenerado en un flujo ascendente. El catalizador proporciona la carga térmica para la desintegración y vaporiza la carga. La temperatura a la salida del riser es controlada por la admisión de catalizador mediante una válvula tapón.

El diámetro del riser debe ser de tal medida que proporcione las velocidades suficientes de reacción, ya que las reacciones de desintegración ocurren en tiempos de residencia de entre (1.5 – 2 seg.). El riser es un tubo vertical, típicamente de 10 a 13 cm de espesor, 60 a 180 cm de diámetro y 25 a 30 metros de longitud. El riser se diseña normalmente para tener una velocidad a la salida de entre 15.2 a 22.8 m/seg [1].

La temperatura del catalizador regenerado fluctúa en un intervalo de 677°C a 732°C. Las reacciones catalíticas ocurren en fase vapor; la expansión volumétrica de los vapores, junto con la inyección de vapor de dispersión (vapor MP), son la fuerza motriz para llevar a cabo el proceso de fluidización [1].

1.1.3 Química de las reacciones de desintegración catalítica.

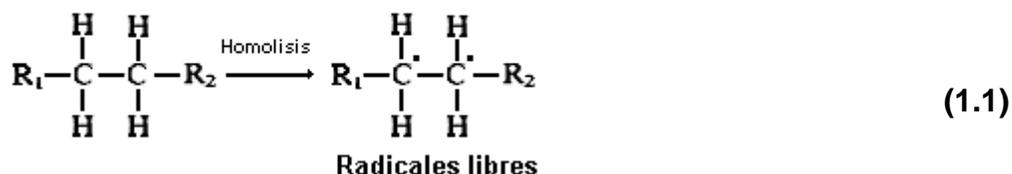
La Desintegración Catalítica consiste en romper moléculas de alto peso molecular en diferentes fragmentos, tales como gases de hidrocarburo, hidrocarburos que tienen puntos de ebullición cercanos a la gasolina [2]. Algunas de las moléculas intermedias se combinan con las moléculas de mayor tamaño, para formar moléculas más grandes, como el coque que son cadenas de hidrocarburos deficientes en hidrógeno [2]. El material desintegrable, contiene más hidrocarburos con puntos de ebullición cercanos al rango del de gasolina, comparado con la cantidad que contiene el petróleo crudo; dicho material desintegrable, regularmente son los gasóleos y los aceites residuales.

La desintegración puede llevarse a cabo térmicamente (mediante condiciones severas de temperatura, presión y mayor tiempo de residencia), o puede proceder de forma catalítica (en presencia de un catalizador con sitios ácidos y condiciones menos severas así como un menor tiempo de residencia [5]. En efecto la desintegración térmica es el proceso antecesor de la desintegración catalítica.

Desintegración térmica.

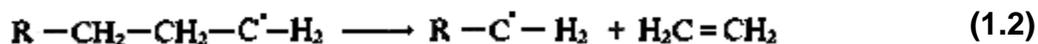
Aunque la mayoría de las reacciones de rompimiento son catalíticas, también ocurren reacciones de desintegración térmica, éstas ocurren cuando los hidrocarburos son expuestos a altas temperaturas (450°C-650°C) [7]. El paso inicial en la química de la desintegración térmica es la formación de radicales libres que actúan como sitios activos, los cuales son moléculas sin carga que tienen un par de electrones desapareados (Ecuación 1.1).

Paso inicial



Los radicales libres son muy reactivos por lo que pueden experimentar rupturas β y α así como polimerización. La ruptura β produce una olefina y una radical libre primario, el cual tiene dos átomos de carbono menos que los que tenía inicialmente. Este radical puede experimentar nuevamente una ruptura β para producir etileno [7].

Ruptura β



En la desintegración térmica los productos principales son los $C_{1's}$ y $C_{2's}$, aunque también se forman olefinas desde C_4 hasta C_{15} estas últimas generan problemas de polimerización, por otro lado la selectividad hacia gasolina, en este tipo de desintegración es pobre, mientras que los gases y el coque son los productos mayoritarios [7].

Desintegración catalítica.

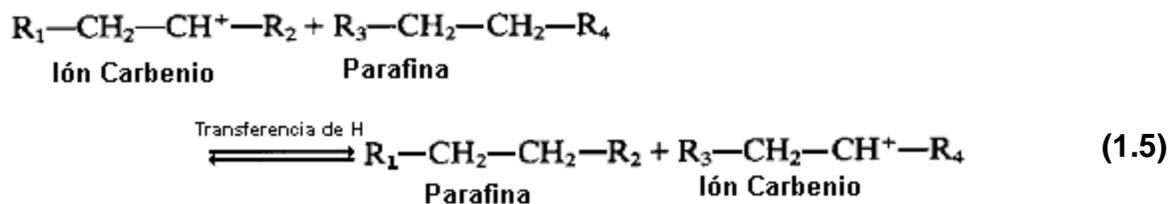
Cuando la carga atomizada se pone en contacto con el catalizador, el primer paso es la formación de un átomo de carbono cargado positivamente llamado carbocatión. La formación de carbocatión más común, ocurre vía abstracción de hidrogeno. Esta abstracción ocurre en los sitios ácidos del catalizador y puede proceder en sitios tipo Lewis (L) o Brondsted (H^+) de acuerdo a las ecuaciones 1.3 y 1.4 respectivamente [4],[5].



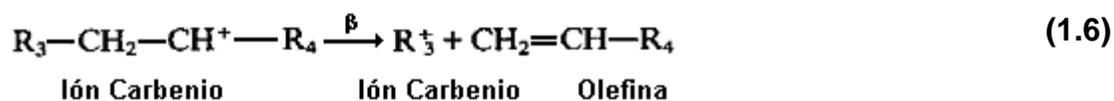
Una vez formado el ion carbenio el siguiente paso es la propagación [7] siguiendo la regla de incisión en la posición Beta con respecto al carbocatión. La incisión Beta es una reacción unimolecular, endotérmica y no está limitada por el equilibrio [5].

Incisión Beta

Paso de propagación
(transferencia de hidruros)



Paso de rompimiento
(ruptura β)



Las especies presentes en el proceso FCC producen reacciones múltiples de forma paralela; algunas de estas reacciones son trascendentes en la formación de productos de valor (como la gasolina), así como en la calidad de dichos productos [5].

En la tabla 1.2, se muestran las principales reacciones en la desintegración catalítica [1], [7].

Tabla 1.2.Reacciones que ocurren en el proceso FCC.

Reacciones	Ejemplos
1. Desintegración	
Desintegración de parafinas hacia olefinas y parafinas de menor tamaño.	$C_{10}H_{22} \rightarrow C_4H_{10} + C_6H_{12}$
Desintegración de olefinas hacia olefinas más pequeñas.	$C_9H_{18} \rightarrow C_4H_8 + C_5H_{10}$
Incisión de cadenas alquil-aromáticas	$ArC_{10}H_{21} \rightarrow ArC_5H_9 + C_5H_{12}$
Naftenos hacia olefinas y compuestos de pequeños anillos.	$Ciclo - C_{10}H_{20} \rightarrow C_6H_{12} + C_4H_8$
2. Isomerización	
Cambio de enlace en las olefinas	$1 - C_4H_8 \rightarrow trans - 2 - C_4H_8$
Parafinas normales a iso-parafinas	$nC_4H_{10} \rightarrow i C_4H_{10}$
3. Transferencia de hidrógeno Nafteno + Olefina → Aromático + Parafina	
Cicloaromatización	$C_6H_{12} + 3C_5H_{10} \rightarrow C_6H_6 + 3C_5H_{12}$
4. Transalquilación /Transferencia del grupo alquil.	$C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_6 \rightarrow 2C_6H_5CH_3$
5. Ciclización de olefinas hacia naftenos.	$C_7H_{14} \rightarrow CH_3 - cicloC_6H_{11}$
6. Deshidrogenación.	$nC_8H_{18} \rightarrow C_8H_{16} + H_2$
7. Desalquilación.	$i - C_3H_7 - C_6H_5 \rightarrow C_6H_6 + C_3H_6$
8. Condensación	$Ar - CH = CH_2 + R_1CH = CHR_2$ $\rightarrow Ar - Ar + 2H$

1.1.4 El Catalizador FCC.

Los catalizadores comerciales para el proceso de desintegración catalítica son partículas en forma de microesferas con un tamaño promedio de partícula de alrededor de 60 micras, estos se componen de una matriz de sílice-alumina, a la cual se le añade una red cristalina polimérica de SiO_2 - Al_2O_3 es decir un silicoaluminato cristalino llamado zeolita (faujasita tipo Y) aunque también la formulación incluye tierras raras, y otros aditivos tales como zeolita tipo pentasil ZSM-5 para incrementar la selectividad a olefinas y trampas de metales; con un área superficial del orden de $500\text{-}800\text{m}^2/\text{g}$; que de acuerdo a su estructura contribuyen de manera diferente al catalizador FCC. A continuación se da una breve descripción de los componentes del catalizador FCC.

Zeolita Y.

La zeolita Y de composición química $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.w\text{SiO}_2.x\text{H}_2\text{O}$ (con $3 < w < 6$; $x < 9$) [8], su estructura está formada por tetraedros de sílice y alúmina, en cada tetraedro un átomo de silicio o aluminio ocupa el centro y 4 átomos de oxígeno. La zeolita que se utiliza en las formulaciones de catalizadores FCC pueden ser del tipo USY (Ultraestables), REY (intercambiada con tierras raras), REUSY (Ultraestabilizada e intercambiada con tierras raras) [6].

La zeolita Y es el componente fundamental en el catalizador FCC, ya que sus propiedades ácidas y su selectividad de forma han hecho de éste material catalítico un componente insustituible a la fecha pues ésta mejora el rendimiento hasta en un 6 % en volumen [6] y selectividad de productos de alto valor (gasolina) ya que disminuye el rendimiento a gases y productos cíclicos [6].

Matriz.

Una definición simple de la matriz hasta los años 80's era que matriz es todo lo que no es zeolita en las partículas de catalizador FCC, sin embargo con los desarrollos tecnológicos en los últimos años se han diseñado matrices activas-selectivas cuyo papel catalítico es determinante en el procesamiento de diferentes tipos de cargas de acuerdo a los requerimientos de producción. Se

define como matriz los componentes que puedan tener una actividad catalítica pero que no sean ningún tipo de zeolita. Se distingue entre matriz inactiva que suele ser una sílice y una alúmina de baja área, y matriz activa, que suele ser una sílice-alúmina de elevada superficie. La matriz activa actúa sinérgicamente con la zeolita Y desintegrando moléculas de alto peso molecular que no entran en los poros de la zeolita Y, además de retener el nitrógeno básico y los metales que envenenan el catalizador [8]. En efecto a la matriz se le denomina el desintegrador primario para los componentes de alto peso molecular.

Aglutinante.

Además de la matriz y la zeolita Y se usa(n) otro(s) material(es) que sirve(n) para moderar la actividad global del catalizador diluyendo la zeolita y más aún para dar propiedades de cohesión, resistencia a la atrición, densidad y tamaño de partícula es decir las propiedades de bulto. El caolín y otros tipos de arcillas son el material más utilizado para cumplir con ésta función [8].

Tierras Raras.

Cabe mencionar que la adición de tierras raras (Re_2O_3) por intercambios iónicos proporciona estabilidad a la zeolita, es decir (lantano o cerio) se intercambian por el sodio, el cual proviene del NaOH utilizado para la síntesis de la zeolita [1], [9] dichos cationes de tierras raras se localizan en la súper caja; dando como resultado una mayor selectividad a gasolina.

Promotores de Octano.

Para este efecto se introduce una zeolita tipo pentasil ZSM5, cuya selectividad de forma permite el craqueo preferencial de los compuestos lineales de bajo octanaje presentes en la gasolina, que son las parafinas y las olefinas lineales de C_6-C_{10} además de producir hidrocarburos de cadena corta de interés, tales como, el isobuteno y el propeno [8].

Promotores de combustión.

La combustión incompleta del carbón en la fase densa del regenerador lleva grandes cantidades de CO hacia la fase diluida, donde puede reaccionar con el exceso de oxígeno si alcanza la temperatura suficiente. Dicha combustión espontánea del CO al CO₂ es muy exotérmica y lo que provoca un incremento considerable en la temperatura de los gases de combustión (efecto postquemado) que puede dañar los ciclones de separación de catalizador. Para minimizar este efecto se usan metales nobles como platino y paladio en cantidades de orden de 1 ppm, para promover una combustión más completa.

En la tabla 1.3 se muestran las composiciones típicas de un catalizador FCC.

Tabla 1.3. Composición de un catalizador FCC.

Micro-actividad, %peso	80
Área superficial específica BET, m²/g	
Total	312
Matriz	78
Zeolita	234
Composición química	
Fierro, ppm	2500
Al ₂ O ₃ % peso	42.5
Níquel, ppm	0
Vanadio, ppm	0
Sodio, ppm	2100
Tierras raras, %peso	2.2
Contenido de zeolita, % peso	25

Las impurezas presentes en la carga de FCC, tales como metales, nitrógeno, etc. Tienen repercusiones en la actividad del catalizador.

Sodio.

El sodio que contiene el catalizador, más el sodio presente en la carga se encuentran como Na_2O ; provocando una desactivación de los sitios ácidos y el colapso de la zeolita; y por ende el sodio también reduce el número de octano de la gasolina.

Metales (Ni, V, Fe, Cu).

Estos metales provienen de las fracciones pesadas de la carga y son depositados en la superficie del catalizador, provocando reacciones de deshidrogenación como en el caso del níquel y por ende una mayor producción de coque e hidrogeno, el vanadio además, destruye la zeolita, provocando bajos niveles de conversión el vanadio presente como porfirinas o naftenatos se transforma en V_2O_5 en el regenerador y posteriormente con el vapor de agua se forma ácido vanádico H_3VO_4 , el cual provoca el colapso de la zeolita y por consiguiente una desaluminación [1],[10],[6] y el aluminio extra red, también en éste proceso de desactivación del catalizador FCC se tiene migración de vanadio interpartícula es decir de partículas más densas y viejas a otras menos densas de catalizador fresco.

Carbón.

El contenido de carbón de la carga (carbón conradson), es un tipo de coque residual. Dicho coque bloquea los poros del catalizador, provocándole al catalizador una desactivación temporal el contenido de coque impacta en las temperaturas del regenerador, si una carga produce mucho coque la temperatura del regenerador se verá incrementada, el catalizador puede sufrir un colapso de zeolita por la temperatura también por efecto térmico así como también por efecto hidrotérmico.

Cabe mencionar que en la UFCC circula catalizador fresco, como catalizador de equilibrio, el cual es un catalizador que ya ha catalizado reacciones de desintegración, en si es una mezcla de partículas viejas y jóvenes y que contiene mayores cantidades de metales, de carbón y por tanto una menor actividad que el catalizador fresco.

1.1.5 Separador del Convertidor.

Es necesario realizar una correcta separación del catalizador y que ésta sea lo más eficiente para evitar la sobre desintegración de productos de reacción.

La mayoría de las unidades, la sección final del riser suele estar conectado a una cámara de separación rápida, la cual consiste en una cámara ranurada donde el catalizador fluye de manera descendente por efecto gravitacional, mientras que los vapores y el catalizador que no se alcanza a separar fluyen lateralmente por las ranuras de la cámara, las cuales están conectadas a los ciclones de separación; los efectos inerciales y la fuerza centrífuga, que se genera por los flujos en espiral ascendente y descendente (flujos concéntricos) del gas, fuerzan a el catalizador a la pared del ciclón y abajo hacia las piernas sumergidas del ciclón [1].

El vapor de dispersión y los productos de desintegración, fluyen a la zona de apagado de la fraccionadora, mientras que el catalizador fluye por la bajante hacia las piernas sumergidas de los ciclones que terminan en el lecho del catalizador y tienen válvulas para mantener un sello positivo

El sistema de separación en su conjunto (separador rápido más ciclones) recupera el 99% del catalizador [8].

1.1.6 Agotador.

El catalizador gastado proveniente de la sección de separación de catalizador-vapor, contiene en su estructura de poros hidrocarburos adsorbidos, lo cual provoca un ensuciamiento temporal y bloqueo de poros; dicho catalizador, pasa a la sección de agotamiento en donde se utiliza vapor de media presión (con presión y temperatura típicamente de 19 Kg/cm² y 275°C) a contraflujo para remover

dichos hidrocarburos. Los agotadores comerciales típicamente son diseñados para una velocidad superficial de 0.23 m/s y un flux de catalizador de 2.4 a 3.4 Kg por minuto por metro cuadrado [1] y cuentan con mamparas para asegurar el contacto eficiente del catalizador con el vapor de agotamiento; con valores típicos de 1 a 2 minutos de tiempo de residencia del sólido en el agotador, un flujo de vapor de 2 a 5 Kg por tonelada de catalizador y un temperatura de 30 a 60°C inferior a la del reactor [8].

Una vez que el catalizador abandona la zona de agotamiento, éste todavía tiene adsorbido una cierta cantidad de material que no se ha podido remover con el vapor. Este material se denomina coque [8], [9]. El rendimiento a coque depende de la naturaleza de la carga, del catalizador, del tiempo de residencia, presión y temperatura del reactor. La selectividad a coque aumenta con el contenido en metales en el catalizador y el valor del Carbón Conradson en la carga.

Es importante maximizar la remoción de hidrocarburos en el agotador y evitar así la presencia de dichos hidrocarburos en el regenerador. Ya que estos contienen una mayor cantidad de hidrogeno que el coque presente en el catalizador y esto puede ocasionar una explosión en la zona de combustión del regenerador [1].

1.1.7 Regenerador.

El catalizador coquizado se transfiere del agotador (stripper) al regenerador donde se quema el coque con aire del soplador, proporcionando con esto el calor necesario para el buen funcionamiento del proceso, según el tipo de combustión (parcial o completa) y la configuración mecánica del regenerador (1 o 2 etapas) la temperatura de salida del regenerador varía entre 650 y 750 °C [9]. La temperatura alcanzada depende de la cantidad de coque sobre el catalizador y de la circulación de catalizador en la unidad así como la temperatura a la salida del riser.

El regenerador tiene dos principales funciones, restaurar la actividad del catalizador y suministrar el calor para las reacciones de manera que la unidad opere en balance termodinámico, es decir, el calor demandado en la unidad es

generado por el regenerador [1]. Dicha carga térmica es generada por las reacciones de combustión de coque:

Tabla 1.4. Calor liberado por reacciones de combustión.

Reacción	Calor liberado BTU/lb de C o H ₂
$C + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO$	3,968
$CO + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO_2$	10,100
$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$	14,100
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow H_2O$	52,125

En la tabla 1.4, se muestra la importancia de remover los hidrocarburos en el agotador, ya que la combustión de hidrogeno es altamente exotérmica, y esto provocaría incrementos de temperatura en el regenerador, lo cual podría originar sobredesintegración de productos.

El oxígeno requerido para la combustión es suministrado por aire, por medio de sopladores; las velocidades típicas en el regenerador oscilan de los 0.6-1.2 m/seg. El régimen de flujo en el regenerador, se divide en dos fases; la fase densa (mayor concentración de catalizador) y la fase diluida (mayor cantidad de gas).

Actualmente la mayoría de los regeneradores operan a combustión completa con un lecho turbulento (una mayor velocidad lineal de aire favorece la homogenización del lecho) a temperaturas superiores a los 700°C [8].

Las unidades convencionales así como las que procesan residuos suelen tener un regenerador en dos etapas, las cuales permiten alcanzar temperaturas de catalizador regenerado superiores a 750°C. Esta configuración favorece la vaporización de la carga residual en el reactor (carga con mayor P.E.B), al mismo tiempo que permite limitar la desactivación hidrotérmica del catalizador en el regenerador, ya que la mayor parte del hidrogeno en el coque se quema en la primera etapa de regeneración, a temperaturas moderadas (650°C), mientras que

el resto del carbón se quema en una atmosfera relativamente seca a temperaturas superiores a los 750°C en la segunda etapa [8],[9],[1].

Algunas unidades tienen integradas al regenerador un enfriador de catalizador, en particular las diseñadas para procesar residuos, en la cuales el carbón residual en la carga puede ser superior al 7%. Esto con el fin de extraer energía del proceso para mantener el balance térmico de la unidad, ya que la cantidad de calor generada por la combustión debido al exceso de coque es superior a la energía requerida por la unidad [8].

El calor producido en el regenerador es utilizado para cubrir las siguientes demandas energéticas.

- Vaporización de la carga a procesar.
- Calentamiento del aire de combustión.
- Suministro del calor de reacción de desintegración (reacciones endotérmicas).
- Las pérdidas de calor.

El balance energético en las secciones reacción-agotamiento-regeneración dicta la circulación de catalizador que demanda la unidad y permite el cálculo de la relación catalizador/aceite., cuya importancia incide directamente sobre los rendimientos de producto. A continuación se desglosa de manera general el balance energético sobre el agotador y el regenerador, ya que estos suministran la energía al sistema y a partir del balance de calor se calcula la relación catalizador/aceite y la circulación de catalizador. En la figura1.3 se muestran las contribuciones energéticas para dicho balance de energía.

Con los cálculos energéticos de la figura1.3 se calcula el calor suministrado al catalizador de acuerdo a la ecuación 1.7.

$$Q_{cat} = Q_1 - \sum_{i=2}^7 Q_i \quad \text{Donde } Q_i \text{ es el calor calculado en el punto } i. \quad (1.7)$$

Es decir, el calor liberado en el regenerador menos la contribución energética de los otros componentes, da como resultado el calor neto suministrado al catalizador.

Con el calor requerido del catalizador Q_{cat} , el Cp. del catalizador (Cp_{cat}) y las temperaturas de reacción (salida del riser) y la del regenerador (fase densa); se calcula la circulación de catalizador, del siguiente modo [1].

$$Circulación\ de\ Catalizador = \frac{Q_{cat}\ (Btu/hr)}{\left(Cp_{cat}\ \left(\frac{Btu}{\circ F\ lb}\right)\right) * (T_{reg} - T_{rxn}\ (\circ F))} = \frac{lb_{cat}}{hr} \quad (1.8)$$

Una vez calculado la circulación de catalizador, se puede obtener la relación de catalizador/aceite.

$$Rel.\ \frac{cat}{oil} = \frac{Circulación\ de\ Catalizador}{Flujo\ Másico\ de\ carga} \quad (1.9)$$

Estos dos parámetros son muy importantes en el balance térmico de la unidad y por consiguiente de la operación de la misma, ya que el catalizador es el medio de transferencia de la energía demandada por la unidad.

La relación catalizador/aceite está relacionada con el $\Delta Coque$, que es la diferencia entre el coque en el catalizador gastado y el coque en el catalizador regenerado. Esta variable es muy importante en el balance térmico y está íntimamente ligada con la temperatura del regenerador, ya que al disminuir el $\Delta Coque$, disminuye la temperatura del regenerador. El $\Delta Coque$ se relaciona de la siguiente manera con la relación catalizador/aceite [1].

$$\Delta Coque = \frac{\% \text{ peso de rendimiento de coque}}{\frac{cat}{oil}} \quad (1.10)$$

El $\Delta Coque$ representa la característica formadora de coque del catalizador en una determinada unidad y para determinada carga de alimentación

Un bajo Δ Coque no significa necesariamente un bajo rendimiento de coque, ya que dicho rendimiento está definido por factores de balance térmico. El rendimiento total de coque permanece constante durante la operación de las UFCC a no ser que haya un cambio en los requerimientos de calor; si los requerimientos de calor se mantienen constantes, un cambio en Δ coque causara un cambio opuesto en la relación catalizador/aceite para mantener así el delta coque constante. El Δ coque tiene cuatro contribuciones importantes: coque del carbón residual de la carga, coque proveniente de los metales contaminantes, coque de la etapa de agotamiento y coque catalítico. El carbón de la carga se relaciona con el nivel de carbón conradson. El coque de despojamiento o de catalizador/aceite, resulta del arrastre de hidrocarburos ocluidos después del despojamiento, el coque contaminante que proviene del efecto catalítico de los metales en la carga y el coque catalítico es una función de la conversión y es la tendencia de producir coque por parte del catalizador.

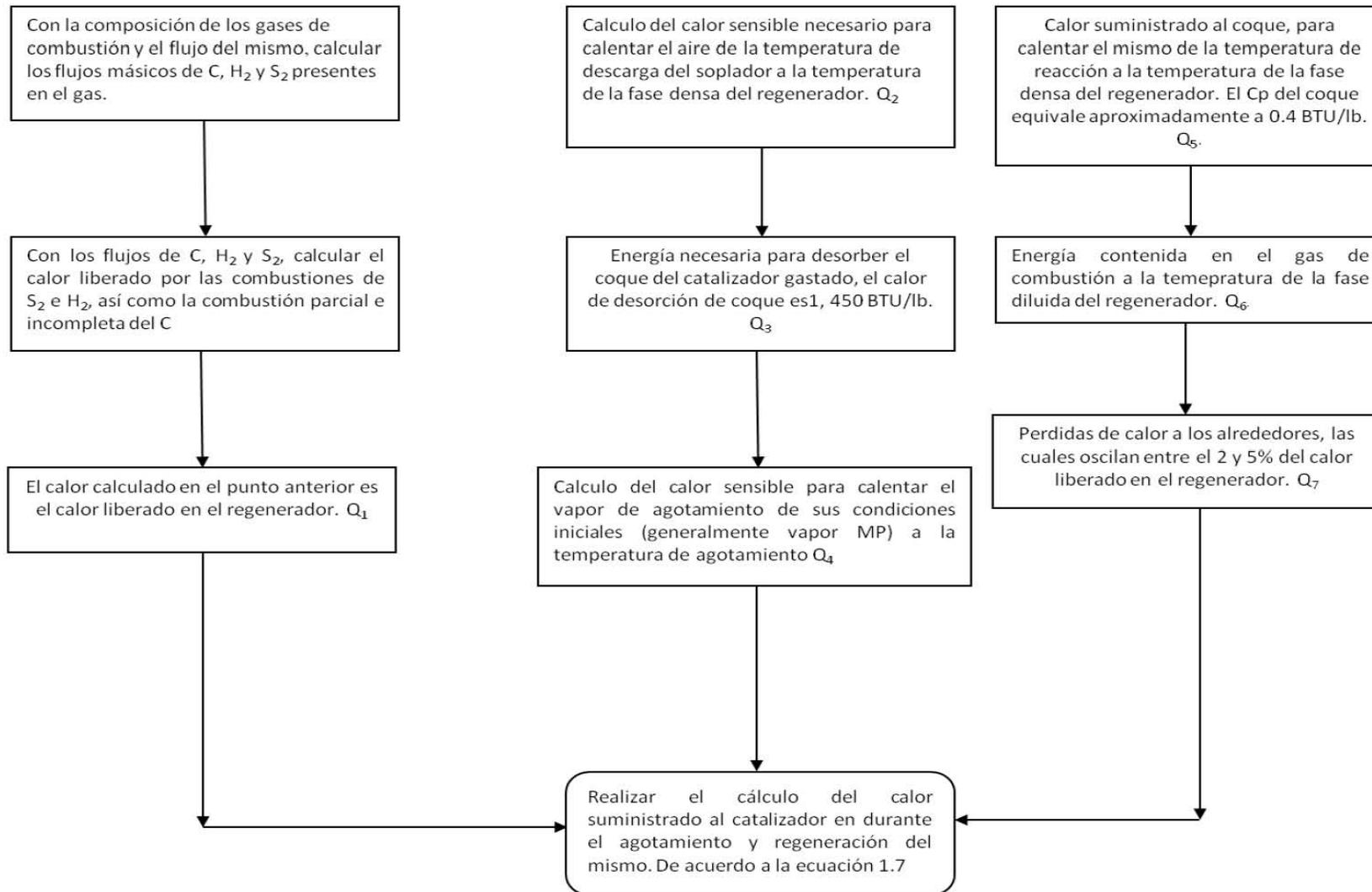


Figura 1.3. Contribuciones energéticas al balance energético en agotador-regenerador.

1.1.8 Fraccionadora principal.

El objetivo de la fraccionadora principal [Fig. 1.4] es recuperar productos líquidos presentes en los vapores provenientes del efluente del reactor. La separación es acompañada por condensación y re-vaporización de los hidrocarburos, conforme estos fluyen hacia la parte superior de la torre.

Para la operación de la fraccionadora principal, el efluente del reactor debe ser enfriado antes de ingresar a la torre, esto se logra mediante una corriente de recirculación que proviene de los fondos de la fraccionadora. Dicha corriente también sirve como limpiador para remover los polvos de catalizador aun presentes [1].

Es importante mantener una temperatura de fondos por debajo de la temperatura (370°C) para minimizar la coquización del catalizador, esto se puede lograr mediante un quencheo con una corriente de fondo [1].

Los cortes principales que se hacen en la fraccionadora son los siguientes [1]:

- Gases, principalmente C₃ y C₄.
- Nafta (60 – 221 °C).
- Aceite Cíclico Ligero ACL. (221 – 350 °)
- Aceite Cíclico Pesado, ACP. (350°C +)
- Aceite Decantado o “slurry”.

El slurry y el ACP son las corrientes que generalmente se utilizan como quencheo, que permite ser un limpiador de los vapores de alimentación a la fraccionadora o para dar la carga térmica para el calentamiento de la carga al reactor [1].

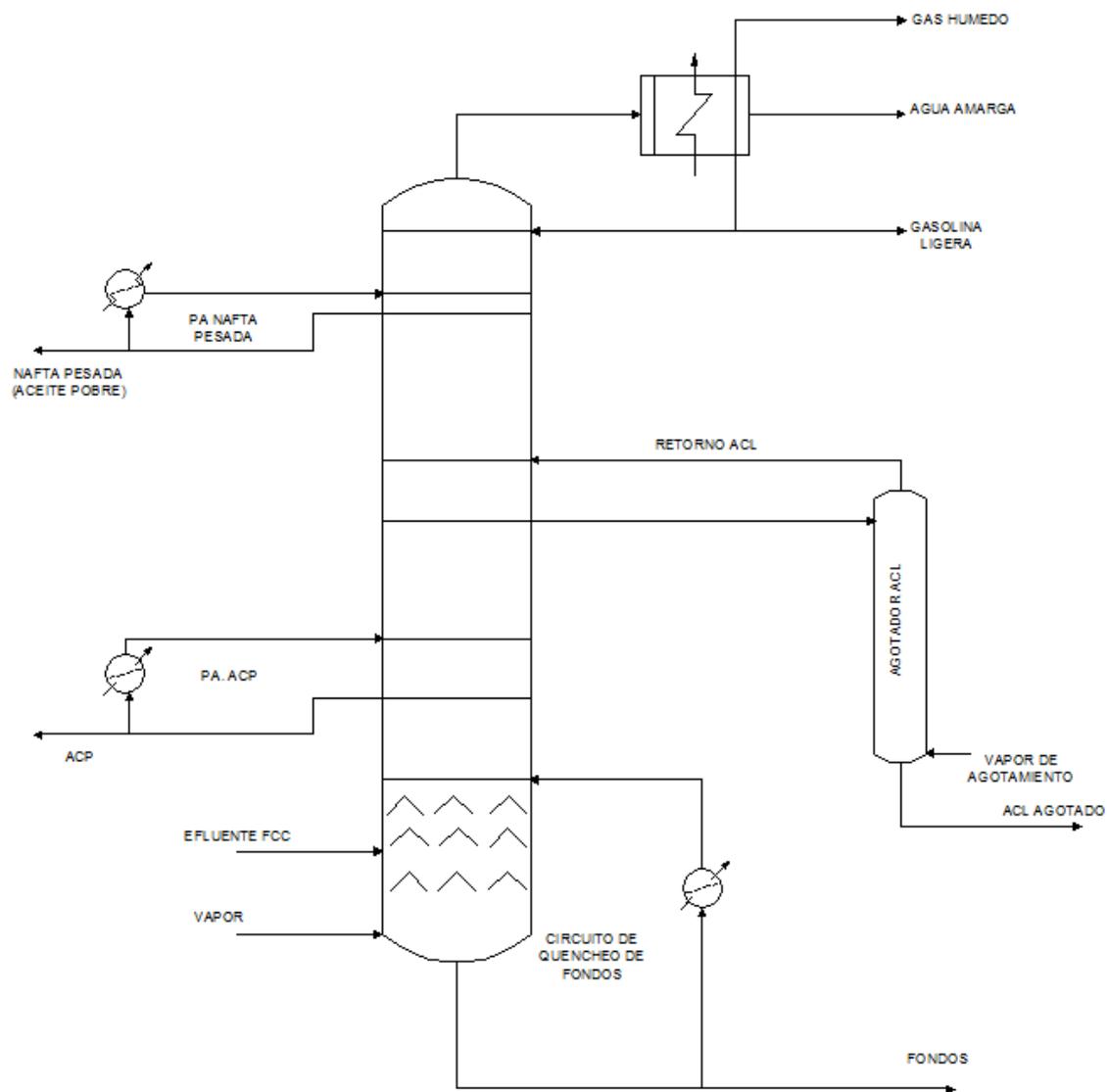


Figura 1.4. Diagrama general del fraccionador principal.

1.2 Separación de productos ligeros y gasolina.

1.2.1 Unidad Recuperadora de Vapores URV.

La sección de recuperación de vapores de la FCC tiene como objetivo separar la gasolina inestable y el gas húmedo proveniente de la fraccionadora, en C₃, C₄ y gasolina [1].

Sección de compresión y separador a alta presión.

El proceso de separación comienza con una compresión de dos etapas, con un condensador inter-etapa, el vapor a la descarga del segundo compresor entra a un sistema de condensadores de alta presión y a un tanque estabilizador, en donde se obtienen vapores y condensados a alta presión [1].

Absorbedor primario.

El vapor proveniente del separador a alta presión, contiene una cantidad considerable de C₃ y componentes pesados, esta corriente ingresa por el fondo del absorbedor primario y entra en contacto a contracorriente con un aceite absorbedor; este aceite puede provenir de los hidrocarburos líquidos de la fraccionadora (gasolina inestable) o del fondo de la debutanizadora (gasolina debutanizada), esto con el fin de remover la mayor cantidad de C₃ [1].

El proceso de absorción es exotérmico y para mejorar la recuperación de C₃, el líquido de los platos intermedios es enfriado por un enfriador externo, para después ingresar de nuevo al absorbedor o en algunas unidades FCC, el aceite absorbedor es enfriado antes de entrar al absorbedor [1].

Absorbedor secundario o absorbedor esponja.

El vapor del absorbedor primario contiene pequeñas cantidades de gasolina y pasa al absorbedor secundario, donde entra en contacto con el aceite esponja, el cual recupera esta gasolina, el aceite esponja es el ACL proveniente de la fraccionadora y/o nafta pesada proveniente de la misma. El aceite esponja

enriquecido regresa a la fraccionadora, mientras que el gas es enviado a un tratamiento de aminas para remover el H_2S [1].

Agotador-Absorbedor.

Los líquidos provenientes del condensador inter-etapa y del separador de alta presión, contienen cantidades apreciables de C_3 y de hidrocarburos pesados y en menor proporción C_2 , H_2S y agua. Para remover los C_2 , dichos líquidos entran al agotador por la parte superior, fluyendo de manera descendente para entrar en contacto con el flujo ascendente de vapor de agotamiento generado por el re-hervidor, usando los fondos de la debutanizadora para proveer la carga térmica al re-hervidor [1].

El vapor enriquecido en C_2 regresa al separador de alta presión para posteriormente entrar al absorbedor primario, por otro lado, la nafta agotada se envía a la debutanizadora [1].

Debutanizadora.

Los fondos del agotador contienen C_3/ C_4 y gasolina. La debutanizadora separa los C_3 y C_4 de la gasolina. La alimentación es previamente vaporizada por una válvula y es alimentada a la mitad de la torre. Por los domos de la torre salen los C_3 y C_4 , mientras que el fondo es la gasolina estable (gasolina debutanizada). La carga termina del re-hervidor de la torre, la proporciona el “slurry” de la fraccionadora o vapor [1].

La gasolina debutanizada puede ser usada como aceite absorbedor en el absorbedor primario, para proporcionar carga térmica al agotador o puede ser enviada a un tratamiento para remover azufre y de ahí al pool de gasolina. En otras unidades la gasolina debutanizada es enviada a un splitter, en donde dicha gasolina se separa en gasolina ligera y gasolina pesada, esto con el fin de mejorar el pool de gasolina, cuando la mezcla contiene cantidades apreciables de aromáticos y compuestos azufrados [1].

Los productos de domo de la debutanizadora son enviados a una depropanizadora, para obtener corrientes de C_3 y C_4 . Las corrientes de C_3 son utilizadas en procesos petroquímicos, mientras que los C_4 son utilizados para alquilación [1].

La figura 1.5 muestra un diagrama típico de una unidad recuperadora de vapores.

1.2.2 Sección de endulzamiento de gases con aminas.

El gas proveniente del absorbedor secundario, contiene cantidades apreciables de H_2S (gas amargo), dicho gas es enviado a un contactor de aminas (generalmente di-etanol-amina o metil-di-etanol-amina), el contactor opera a contracorriente; por la parte superior del contactor sale el gas endulzado (sin H_2S) hacia un tanque estabilizador y de ahí a almacenamiento o a la red de bombeo de gas [1]. Por otro lado las aminas ricas en H_2S son regeneradas en un calentador-regenerador, en donde la reacción ácido-base es revertida, la solución de aminas caliente que sale del fondo del regenerador, es enviada a intercambiar calor con las aminas ricas para ser enfriadas antes de regresar al contactor; por su parte el H_2S proveniente del regenerador que contiene pequeñas cantidades de aminas pasa por un acumulador para posteriormente ser enviado a las plantas recuperadoras de azufre y la amina recuperada, regresa al regenerador.

Una porción de la amina rica fluye a través de un filtro para remover partículas, así como a través de una cama de carbón. El filtro tiene como objetivo remover polvos y sulfuro de hierro, mientras que la cama de carbón se encarga de remover los hidrocarburos residuales.

En la figura1.6, se muestra un esquema simplificado de un tratamiento de aminas.

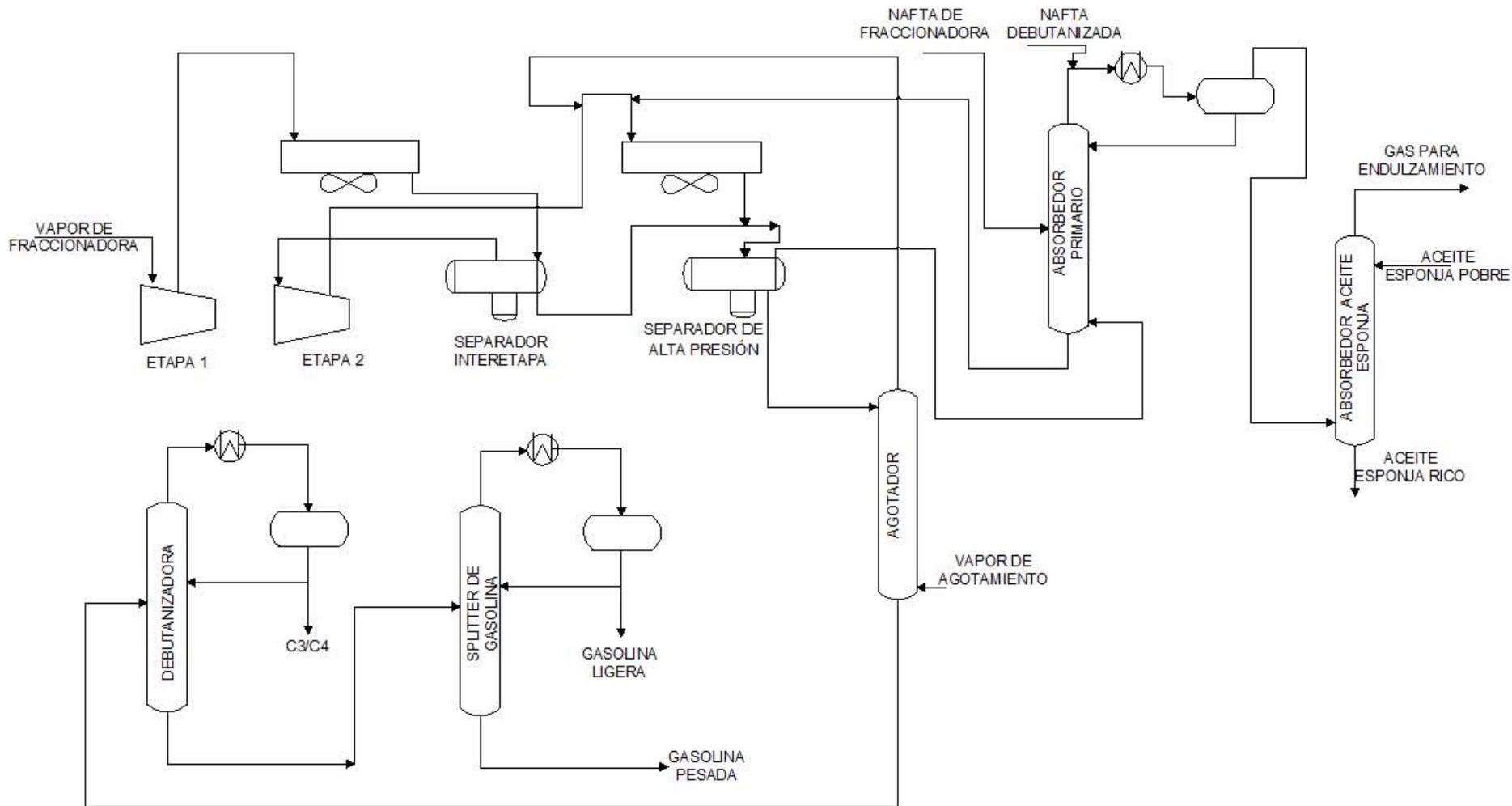


Figura 1.5. Diagrama típico de una unidad recuperadora de vapores URV.

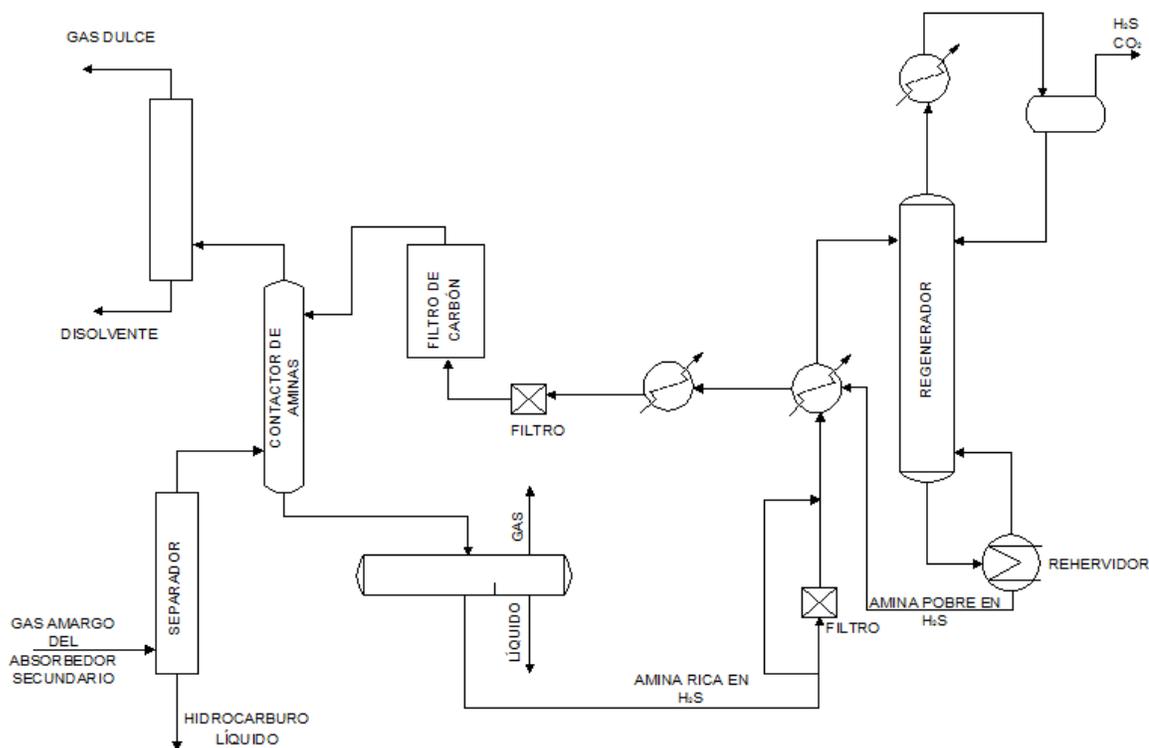


Figura 1.6. Esquema típico de una unidad de endulzamiento con aminas.

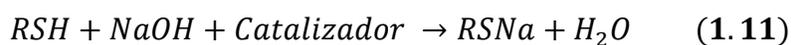
1.2.3 Tratamiento Caustico de gasolina y gas LP.

Los mercaptanos son compuestos orgánicos azufrados con formula general R-SH, cuya remoción es imposible con aminas. Por lo que se cuentan con dos opciones para su tratamiento.

Extracción, usado para gas LP [1].

Endulzamiento, usado para compuestos más pesados i.e. gasolina y diésel [1].

Ambos procesos utilizan sosa caustica en solución, aire y catalizador y pueden realizarse en contactores “fiber film” o en extractores (para el caso del proceso de extracción) [1]. Las reacciones que ocurren son las siguientes:





Del fondo de los extractores (contactores) la solución de sosa que contiene mercapturo de sodio (R-SNa), entra al regenerador, donde el oxígeno presente en el aire reacciona con el mercapturo de sodio para formar aceite de disulfuro, el cual es insoluble en sosa.

El producto de la oxidación pasa a un separador para remover el disulfuro; donde un disolvente hidrocarburo (generalmente nafta) remueve el aceite de disulfuro de la sosa regenerada. Esta última regresa a los extractores (o contactores) y el solvente rico en disulfuro, es enviado a otra unidad para su tratamiento. En la figura 1.7, se muestra un esquema general de los procesos de tratamiento caustico.

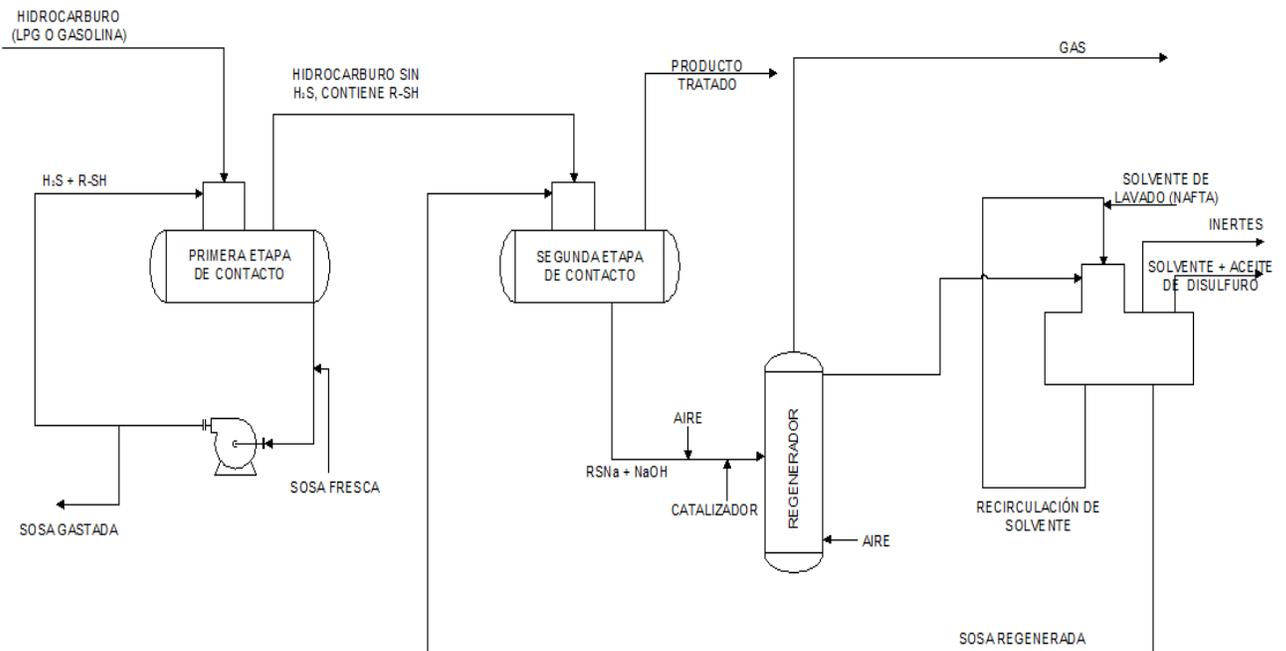


Figura 1.7. Proceso Merichem (endulzamiento y extracción).

1.2.4 Unidades de MTBE, TAME y Alquilación.

Los butilenos de las UFCC y de las plantas de coquización retardada son alimentados a las plantas MTBE donde reaccionan el isobutileno y el metanol para producir metil-ter-butil-eter (MTBE) $C_5H_{12}O$ compuesto oxigenado con 18.15% en peso de oxígeno con número de octano de 118 [2], que sirve de aditivo para incrementar el octanaje de la gasolina.

La nafta debutanizada de las FCC es alimentada a la planta TAME donde la nafta es depentanizada, y los amilenos ($C_5=$) reaccionan con metanol para producir metil-teramil eter (TAME). La nafta depentanizada es enviada al pool de gasolinas. Mientras que el TAME es utilizado para incrementar el octanaje de la gasolina.

Los butilenos restantes no reaccionados en las plantas MTBE, propilenos y amilenos provenientes de la UFCC reaccionan con el iso-butano (iC_4) de la unidad de isomerización de C_4 son procesados en la planta de alquilación, [2] para producir C_7 , C_8 y C_9 ramificados y saturados, tales como iso-heptano, iso-octano e iso-nonano, dichas moléculas tienen un número alto de octano [2], el proceso de alquilación produce las moléculas necesarias para producción de gasolinas Premium.

1.3 Impacto de las propiedades de la carga en las variables de proceso.

Las propiedades físicas y químicas de la carga tienen un impacto significativo en el comportamiento operativo de la unidad, así como en el rendimiento y calidad de productos. A continuación se menciona de manera breve las características físicas y químicas principales de la carga, y cómo influyen en el proceso FCC.

Gravedad API.

Medición relativa de la gravedad específica que se utiliza para caracterizar los productos petrolíferos líquidos. Las mediciones de gravedad API se definen a 60°F con el método ASTM D287; la conversión de la gravedad específica en gravedad API se puede lograr mediante la siguiente ecuación: $API = 141.5 / (G.E - 131.5)$ [1]. Una mayor gravedad API significa una carga más ligera, por lo que estará compuesta con compuestos más ligeros y desintegrables, como las parafinas y los naftenos.

Destilación ASTM.

Una muestra de 100mL se calienta y evapora en un equipo estandarizado y la temperatura del vapor de domo se mide a los intervalos de 5% en volumen del destilado recolectado. Una mayor temperatura final de ebullición indica una carga más pesada. Existen dos tipos de destilación principalmente utilizados para la caracterización de un gasóleo, esto son las ASTM-D1160, ASTM-D86, la diferencia entre una y otra es la presión a la cual se realizan las pruebas, siendo una presión al vacío para el método D1160, mientras que para el D86 es a presión atmosférica. Esta última se utiliza principalmente para productos más ligeros como gasolina y aceite cíclico ligero.

La distribución del contenido de carbono en la carga (parafinas, aromáticos y naftenicos), puede ser determinado por el método n-d-M de acuerdo al ASTM D-3238, que utiliza parámetros como índice de refracción, densidad, peso molecular promedio y azufre; para estimar el porcentaje de distribución de carbonos. La

distribución de carbonos indica que tan desintegrable es la carga y de acuerdo a los tipos de carbonos, se puede estimar de qué producto se obtendrán mayores rendimientos. De acuerdo a la siguiente relación del tipo de hidrocarburo con los productos FCC [8].

- GLP y Gasolina: C_3-C_4 , C_5-C_{12} , $< 221^\circ C$.
 - Parafinas, isoparafinas.
 - Cicloparafinas.
 - Monoaromaticos.
- ACL: $221-343^\circ C$ ($C_{12}-C_{20}$).
 - Diaromaticos y Diaromaticos azufrados.
- ACP y fondos $343^\circ C^+$.
 - Triaromaticos.
 - Tetraaromaticos.
 - Poliaromaticos.

Propiedades Químicas.

Las principales pruebas químicas que se realizan a las cargas FCC permiten conocer el contenido de carbón residual, contenido de nitrógeno, azufre y de metales (níquel, vanadio, hierro, sodio principalmente). Todas estas especies antes mencionadas son venenos para el catalizador (exceptuando el azufre), es por esto que su determinación es importante. A continuación se describen los principales métodos de determinación de las impurezas de la carga.

Contenido de carbón residual.

El carbón residual es definido como el contenido de carbono presente en un aceite después de una desintegración térmica de dicha muestra. Dicho carbón pasa a formar directamente el coque, por lo que este parámetro está estrechamente vinculado con el balance de energía

Las unidades FCC, operan a coque constante y están limitadas por su capacidad de quemado de coque; una carga con mayor contenido de carbón residual, formara más coque, con lo que aumenta la temperatura del regenerador y del catalizador regenerado; dicho catalizador es el que proporciona el calor de reacción necesario para la desintegración catalítica (reacción endotérmica), si dicha temperatura es muy elevada, se puede producir una sobre desintegración de productos y eso disminuye el rendimiento de gasolina. Limitando de esta manera la capacidad de procesamiento de la unidad.

Los gasóleos generalmente contienen menos de un 0.5% peso de carbón, pero actualmente muchas unidades procesan mezclas de gasóleos y de residuales, lo que puede generar hasta un 15% peso de carbón [1].

Existen cuatro métodos de determinación de carbón residual.

- Conradson.
- Ramsbottom.
- Micro-method.
- Insolubilidad de heptano.

Contenido de nitrógeno.

El contenido de nitrógeno en la carga de alimentación a las unidades FCC, se refiere a los compuestos orgánicos de nitrógeno. Algunos compuestos presentan un carácter básico y otros son neutros, la suma de ambos tipos de moléculas se conoce como nitrógeno total. Aproximadamente de $\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{2}$ del nitrógeno total lo constituye el nitrógeno básico, es decir, moléculas capaces de reaccionar con ácidos. Ejemplos de este tipo de moléculas son la piridina, la quinolina, la acridina y la fenantridina [4].

El nitrógeno básico, neutraliza los sitios ácidos del catalizador; dichos sitios ácidos son necesarios para que proceda la reacción de desintegración, el nitrógeno básico causa una pérdida de actividad del catalizador temporal, ya que las

moléculas de nitrógeno adsorbidas en el catalizador son quemadas en el regenerador, dando lugar a NO_x, los cuales son contaminantes atmosféricos.

El método empleado para la determinación de nitrógeno es el método ASTM D-4629-08, el cual mide el nitrógeno total a través de una oxidación y un detector de quimiluminiscencia.

Contenido de azufre.

Las cargas de FCC contienen azufre en forma de tioles, sulfuros derivados del dibenzotiofeno, etc.; estos compuestos se encuentran en mayor proporción en una carga que contiene residuos atmosféricos. El azufre es determinado por espectroscopia de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva por el método ASTM D-4294-02.

El azufre no tiene impacto en el comportamiento de la unidad, pero si en la calidad de productos, ya que el azufre es convertido en H₂S y se distribuye en los gases, gasolina, aceites cíclicos y coque; el cual al ser quemado produce emisiones de SO_x dichas emisiones a la atmósfera al combinarse con vapor de agua produce la lluvia acida y por ende un efecto corrosivo en las superficies; además los SO_x son venenos de los metales nobles de los convertidores catalíticos de los autos. Para reducir el contenido de azufre en las cargas, estas se someten a un previo hidrotratamiento, para remover compuestos azufrados.

Contenido de metales.

La presencia de metales contaminantes en la cargas de alimentación a las unidades FCC, tiene efectos adversos en el catalizador, propiciando envenenamiento, desactivación, reacciones secundarias indeseables, mayores tasas de reposición de catalizador, conversiones bajas y por lo tanto esto afecta la rentabilidad de las UFCC. Los metales provienen de compuestos organometálicos denominados porfirinas y naftenatos presentes en el crudo (crudos más pesados tienen mayor contenido de metales) o hay metales que se adicionan en el tratamiento del crudo, por ejemplo el sodio se adiciona en los procesos de

tratamiento de crudos antes de la destilación primaria. Cada metal descrito a continuación, contribuye al envenenamiento del catalizador y por siguiente a su desactivación.

Níquel.

El níquel se deposita en la matriz del catalizador, promoviendo reacciones de deshidrogenación en su estado metálico Ni^0 , desestabilizando las olefinas, produciendo hidrógeno y mayores cantidades de coque. Esto afecta elevando las temperaturas del regenerador y afecta severamente el rendimiento de gasolina y mayor producción de gas seco (C_1 , C_2 , $\text{C}_2=$, H_2).

Vanadio.

Este metal también promueve reacciones de deshidrogenación pero solo en un 20% comparado con el 60% que promueve el níquel. Su principal contribución a la desactivación de los catalizadores FCC es en el regenerador, que al operar a temperaturas alrededor de 690°C (temperatura promedio de operación), forma pentóxido de vanadio V_2O_5 , el cual al entrar en contacto con el vapor de agua se convierte a ácido vanádico (H_3VO_4) y este último provoca un colapso de la zeolita del catalizador [1].

Sodio.

En general todos los metales alcalinos, pero principalmente el sodio, neutralizan los sitios ácidos del catalizador debido a su carácter básico, desactivándolo permanentemente, además de destruir la zeolita, sobre todo en presencia de vanadio.

El contenido de metales en la carga se puede determinar por espectroscopia de absorción atómica, emisión de plasma o Fluorescencia de Rayos X.

En la tabla 1.5 se muestran las principales características con mayor incidencia en las condiciones de operación, rendimiento y calidad de productos que debe tener

un gasóleo que va a ser procesado en la UFCC para producir un mayor rendimiento de productos de alto valor agregado como la gasolina.

Tabla 1.5. Características de una carga para producir máxima gasolina.

°API	Un valor por arriba de 25, indica una carga ligera
TIE, °C/ TFE, °C	Bajas temperaturas de ebullición, son indicio de que la carga es más ligera y contiene fracciones más fáciles de desintegrar
Punto de Anilina	Un mayor punto de anilina indica un menor contenido de fracción no desintegrable
Factor K (UOP)	Aunque este parámetro no es un buen indicativo de la aromaticidad de la carga, debido a que no son muy apreciables los cambios en este parámetro, se buscan valores superiores a 12. Lo que refleja una carga más desintegrable.
Carbón Conradson, % peso	Se busca que el valor de este parámetro sea bajo, pero en ocasiones valores bajos de carbón, provocan un déficit de energía en la unidad. Por lo que un valor entre 0.1 y 0.5% proporciona el coque necesario para suministrar la energía a la unidad.
Contenido de parafinas	De este tipo de moléculas es donde proviene la mayor producción de gasolina, la cual es mayor producto de interés de la refinería. Por lo que una carga de carácter parafínicos producirá volúmenes mayores de gasolina
Contenido de aromáticos	Estos tipos de moléculas son de difícil de desintegración, por lo que se busca procesar cargas con menor contenido de aromáticos.
Contenido de metales	El contenido de metales especialmente níquel y vanadio, se busca que sean los más bajos posibles, valores inferiores de 1 ppm. Debido a sus efectos negativos en la operación de la unidad y en los rendimientos de productos.
Contenido de nitrógeno básico	Se buscan valores de menos de 200ppm para reducir la desactivación del catalizador, provocado por este tipo de moléculas.
Contenido de azufre	Se requieren valores de menos de 600ppm masa en la carga, para obtener gasolinas de bajo azufre.

1.4 Variables de operación de las UFCC.

Como en todo proceso, las unidades de desintegración catalíticas UFCC, tiene variables de proceso independientes y dependientes las cuales se clasifican en la tabla 1.6.

Tabla 1.6. Clasificación de las variables de operación del proceso FCC.

Variables independientes	Variables dependientes
Tipo de carga	Relación catalizador/aceite
Circulación de Catalizador	Temperatura de reacción
Temperatura de precalentamiento de carga	Temperatura del regenerador
Flujo de vapor de agotamiento	Presión en el reactor
Recirculación de fondos	Presión en el regenerador
Flujo de aire al regenerador	Actividad del catalizador de equilibrio
Velocidad de reposición en el catalizador	Carbón en catalizador regenerado CCR
Flujo de carga fresca	Rendimiento a productos
	Calidad de productos

Las variables mostradas anteriormente, se ajustan de tal forma que la unidad opere en balance térmico. A continuación se da una breve explicación de las variables independientes mencionadas en la tabla 1.6 y de sus efectos sobre las variables dependientes.

Tipo de carga: La naturaleza de la carga, ya sea parafínica o refractaria así como el contenido de contaminantes presentes en la misma (carbón residual, metales, nitrógeno, azufre), afectan directamente las variables de operación, rendimiento y calidad de productos de la unidad, siendo esta variable la que rige el comportamiento de la unidad; por ejemplo, una carga de residuo atmosférico cuya naturaleza sea refractaria, con una baja gravedad API y con un gran contenido de contaminantes, provocará temperaturas altas de regeneración, gran cantidad de

carbón en el regenerador, una disminución en la actividad del catalizador y un menor rendimiento a productos ligeros y gasolina, aumentando el rendimiento de las fracciones pesadas, además de obtener productos con alto contenido de azufre.

Circulación de catalizador: El catalizador es el principal medio de transporte de energía, por lo que un aumento o decremento en la circulación del mismo, provocara efectos significativos en la unidad. Un aumento en la circulación de catalizador provoca un aumento en la temperatura a la salida del riser (temperatura de reacción). El aumento de temperatura del riser, provocara una mayor conversión, pero se puede llegar a una sobredesintegración, en donde la gasolina se desintegre térmicamente para dar lugar a un mayor rendimiento de gas seco y GLP, por otra parte, el octanaje en la gasolina aumentara a pesar de la disminución en el rendimiento de la misma.

Temperatura de precalentamiento de carga: Al bajar la temperatura de la alimentación al riser, se requiere aumentar la circulación de catalizador para lograr la temperatura especificada de salida del riser, provocando un incremento en la relación catalizador/aceite aumentando de esta manera la conversión, aunque este aumento no es tan significativo comparado por el producido al aumentar la temperatura del riser. Una disminución de temperatura de carga tiene mayor efecto en la producción de coque porque al reducir el calor suministrado por la carga al riser, requiere un aumento del calor en el catalizador circulante; este aumento en la cantidad de coque provoca un aumento en la temperatura de las camas del regenerador.

Flujo de vapor de agotamiento: El vapor de agotamiento tiene como función remover el hidrocarburo ocluido en el catalizador gastado, si se disminuye el flujo de vapor de agotamiento, habrá una mayor cantidad de hidrocarburo ocluido en el catalizador, el cual condensara formando coque de agotamiento, y al pasar este último al regenerador provoca un aumento en la temperatura del regenerador.

Recirculación de fondos: Recircular fondos de fraccionadora o aceite cíclico pesado ACP al riser ayuda a levantar la temperatura de las camas del regenerador cuando esto se necesario, debido a la presencia de mayor cantidad de coque en los fondos y ACP. La recirculación de fondos junto con una disminución de temperatura del riser, aumenta el rendimiento de aceite cíclico ligero ACL disminuyendo el de gasolina y gases.

Algunas veces se utiliza la recirculación de fondos para recuperar catalizador, cuando hay pérdidas significativas de catalizador hacia la fraccionadora.

Flujo de aire al regenerador: Esta variable tiene efecto únicamente en la operación del regenerador, un incremento en el flujo de aire, provee una mayor cantidad de oxígeno para una combustión más completa en el regenerador, por lo que promueve un mayor quemado de coque; aumentar el flujo de aire ayuda a elevar la temperatura del regenerador y a disminuir la circulación de catalizador.

Velocidad de reposición de catalizador: Durante la operación de las UFCC el catalizador va perdiendo actividad (catalizador de equilibrio), parte del catalizador de equilibrio es removido del inventario de la unidad y en su lugar se repone con catalizador fresco, todo esto con el fin de mantener el inventario y la actividad del catalizador constante. Un aumento en la reposición de catalizador, provocara una mayor actividad catalítica, aumentando la conversión y el rendimiento de coque, por lo que al haber más cantidad de carbón, la temperatura del regenerador se elevara y la circulación de catalizador descenderá para mantener el quemado de coque en equilibrio. Pero debido a la gran cantidad de catalizador en el inventario, el aumento de la velocidad de reposición tomara semanas en surgir efecto.

Flujo de carga fresca: Un aumento en el flujo de carga dejando fijas el resto de las variables, disminuye ligeramente la temperatura del regenerado e incrementa la circulación de catalizador, aunque en este caso no se manifieste en un incremento en la relación catalizador/aceite, la conversión aumentará ligeramente, pero esta se ajustara al modificar la otras variables de operación, en otras

palabras el único efecto de un aumento del flujo de carga es en el aspecto económico, debido a la ganancia asociada a cada barril de carga procesado

1.5 Principales modelos y unidades FCC comerciales.

Existen diferentes configuraciones en las unidades FCC. Las principales compañías que fabrican estas unidades son UOP, Kellogg, Exxon y ESSO [9]. Cada configuración presenta variaciones en aspectos mecánicos, hidrodinámicos y de adiabaticidad. Estas características permiten clasificar a las unidades FCC en dos principales tipos de acuerdo al arreglo de los equipos y accesorios: la unidad aglomerada (stacked unit) y la unidad disgregada (side-by-side unit). Las unidades aglomeradas más utilizadas son las Orthoflow de Kellogg. En la figura 1.8 se muestran los diagramas de una unidad side by side y una orthoflow (stacked).

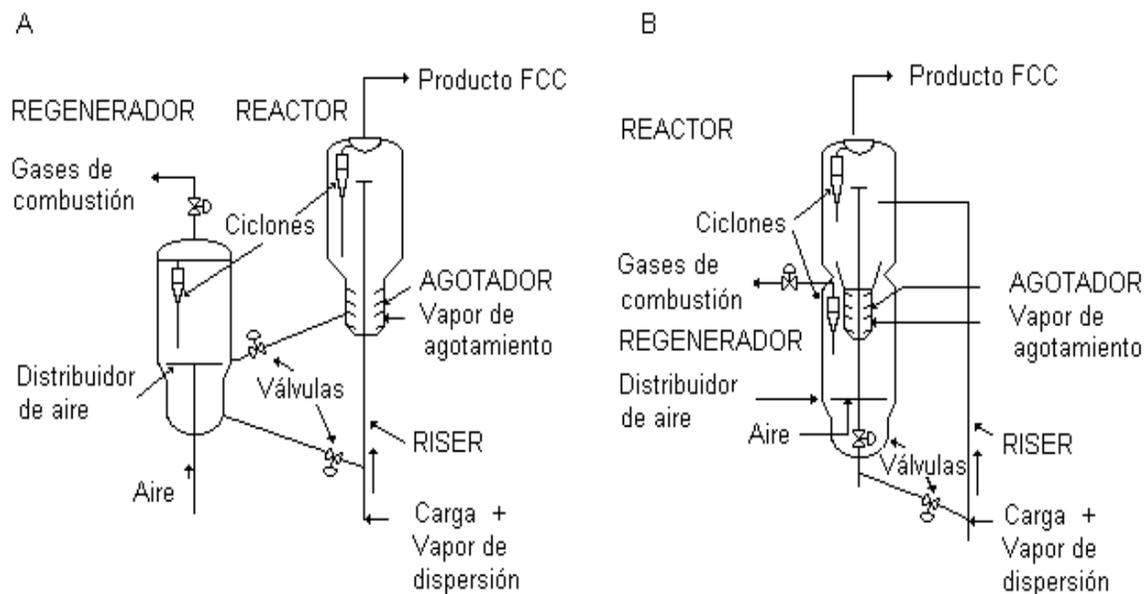


Figura 1.8. Tipos de arreglos mecánicos en UFCC. A. Unidad disgregada. B. Unidad aglomerada.

En la figura 1.8 Se puede observar que la diferencia entre un tipo de unidad y otra, radica en el posicionamiento del regenerador, ya que en las unidades side by side este se encuentra separado del agotador, mientras que en las orthoflow el

regenerador y agotador están soportados en la misma estructura, esto genera cambios en la hidrodinámica de la unidad, ya que en las modelos orthoflow el catalizador ahora es transferido del agotador al regenerador por gravedad y de esta forma la presión en el reactor es menor que en una side by side, en la cual el catalizador fluye gracias a la diferencia de presión entre el reactor y el regenerador, por lo que el reactor debe operar a una mayor presión. Por ejemplo las unidades FCC-I y FCC-II de la Refinería Miguel Hidalgo de PEMEX las cuales son unidades orthoflow y orthoflow-F, operan a presiones de 18.9 y 22.7 psig respectivamente, mientras que la unidad side by side de TALARA opera a 32.7 psig.

Además de la hidrodinámica, las unidades pueden diferir en el balance energético, ya que las unidades orthoflow al estar el regenerador dentro del recipiente del reactor puede generar menos pérdidas de calor que en las unidades disgregadas que tienen el regenerador fuera del reactor.

1.6 Esquema integrado Hidrotratamiento-FCC.

1.7 Proceso de hidrotratamiento.

La creciente necesidad de extracción de crudos más pesados, ha traído como consecuencia llevar a cabo ajustes en los esquemas de procesamiento es decir procesar gasóleos y residuales de menor calidad. Existen procesos, para aumentar la calidad de las cargas pesadas, tales como tratamientos ácidos, tratamientos cáusticos, concentración de coque durante la coquización e hidroprocesamiento; siendo este último el de mayor uso alrededor del mundo [2].

El hidrotratamiento es un proceso de refinación en el cual la carga es tratada con hidrogeno a unas condiciones de temperatura y presión en presencia de un catalizador con el objetivo de hidrogenar olefinas, saturar aromáticos y remover contaminantes, tales como metales, azufre y nitrógeno. De manera que el hidrotratamiento catalítico o hidroprocesamiento es una hidrogenación para

remover cerca del 90 % de contaminantes tales como nitrógeno, azufre, metales y carbón residual [2].

El proceso de hidrotratamiento consiste en poner en contacto la carga con el catalizador en un reactor de lecho fijo gas-sólido, a condiciones de temperatura y presión intermedias de 350-440°C y 45-140 kg/cm², valores de espacio velocidad 0.1 y 1.0 y los consumos de hidrogeno varían de 350 - 2500 ft³/barril [3]. La severidad del HDT depende del tipo de carga y de las condiciones de operación del proceso, especialmente la presión ya que las reacciones presentes en el HDT dependen de la presión parcial del hidrogeno, así que para realizar un grado de hidrotratamiento más severo se requieren presiones altas de operación alrededor de 200 kg/cm² [2].

1.7.1 Química del hidrotratamiento.

Las principales reacciones en el proceso de hidrotratamiento de gasóleos son la hidrodemetalización, hidrodesulfuración, hidrogenación y la hidrogenación de aromáticos. Pero además existen reacciones de hidrocraqueo, el cual es una desintegración en presencia de hidrogeno, además de la hidrogenación de otras moléculas, tales como las olefinas, para formar parafinas. A continuación se listan las principales reacciones involucradas en el proceso de hidrotratamiento de gasóleos.

Hidrodemetalización: los metales como níquel y vanadio se encuentran concentrados de forma significativa en los asfáltenos, los cuales por su alto peso molecular forman parte de los crudos pesados. Estos metales forman estructuras porfirinicas compuestas de estructuras aromáticas rodeando los centros metálicos [10]. En la figura 1.9 y 1.10, se muestra un posible mecanismo de reacción una hidrodemetalización de níquel y vanadio respectivamente.

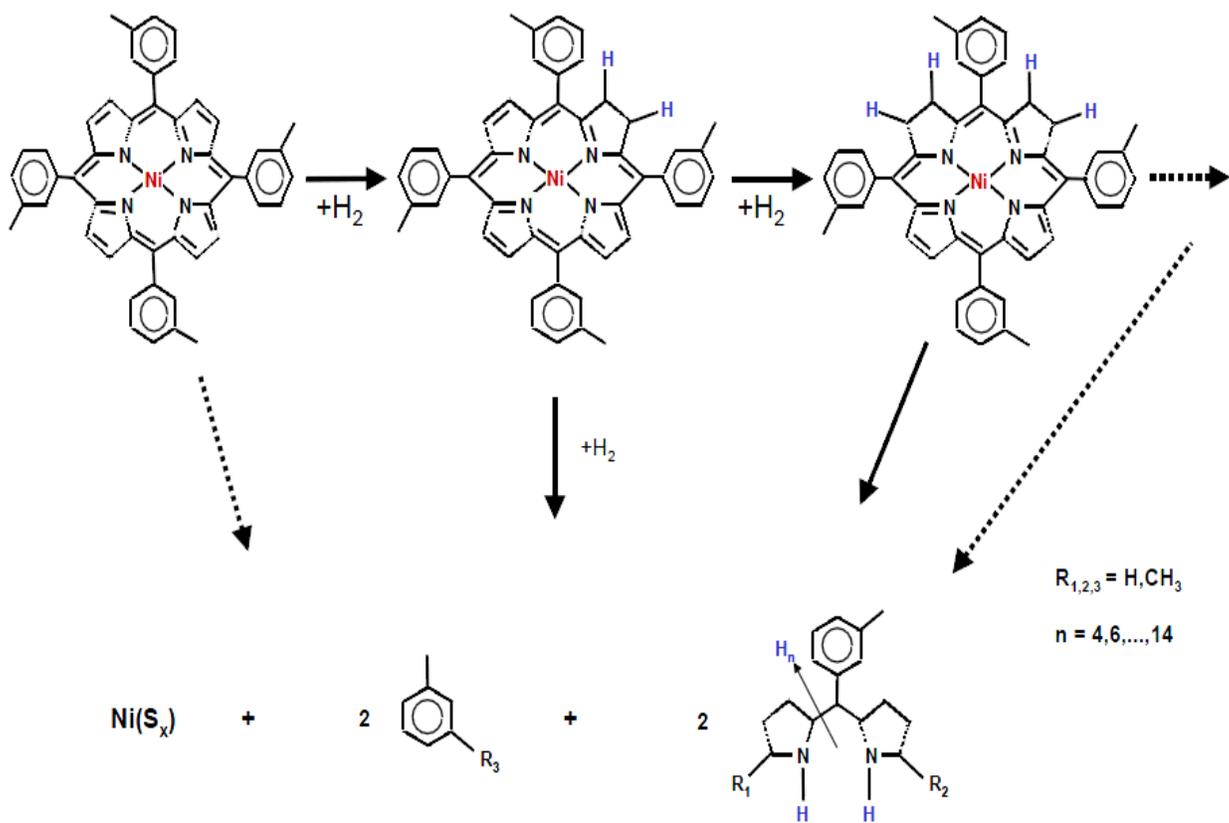


Figura 1.9. Hidrodemetalización del níquel.

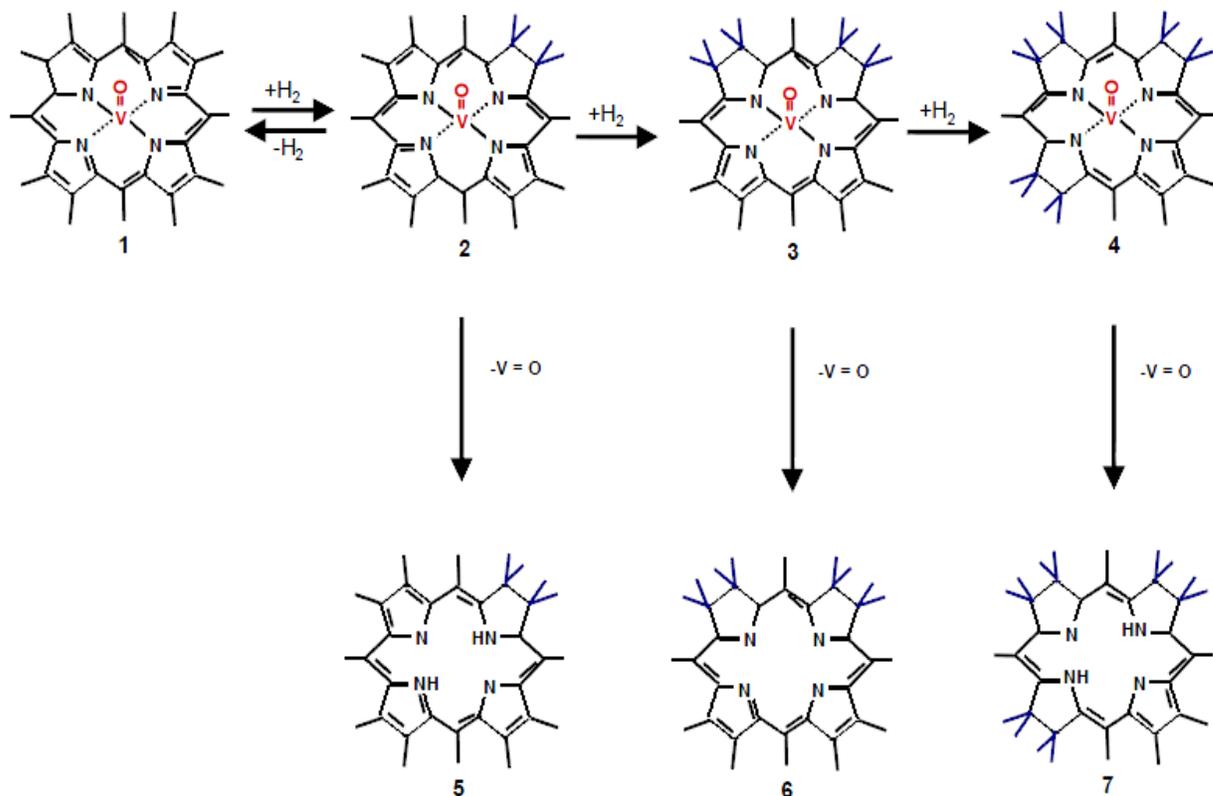


Figura 1.10. Hidrodemetalización del vanadio.

Debido a que existe un átomo de oxígeno perpendicular al átomo de vanadio en la estructura tipo porfirina, este forma una enlace fuerte en la superficie del catalizador, por lo que la remoción de vanadio es más fácil que la de níquel.

Hidrodesulfuración: El azufre presente en el gasóleo, no se encuentra como azufre elemental sino como moléculas orgánicas en cuya estructura está presente el azufre; estos compuestos pueden ser de cadena sencilla como los tioles R-SH, tiofenos, alquiltiofenos R-SR', los cuales son removidos con relativa facilidad en

comparación con los compuesto azufrados aromáticos derivados del dibenzotiofenos, los cuales presentan una mayor oposición a la desulfuración debido al impedimento estérico. En la figura1.11 se muestra el mecanismo de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno [10].

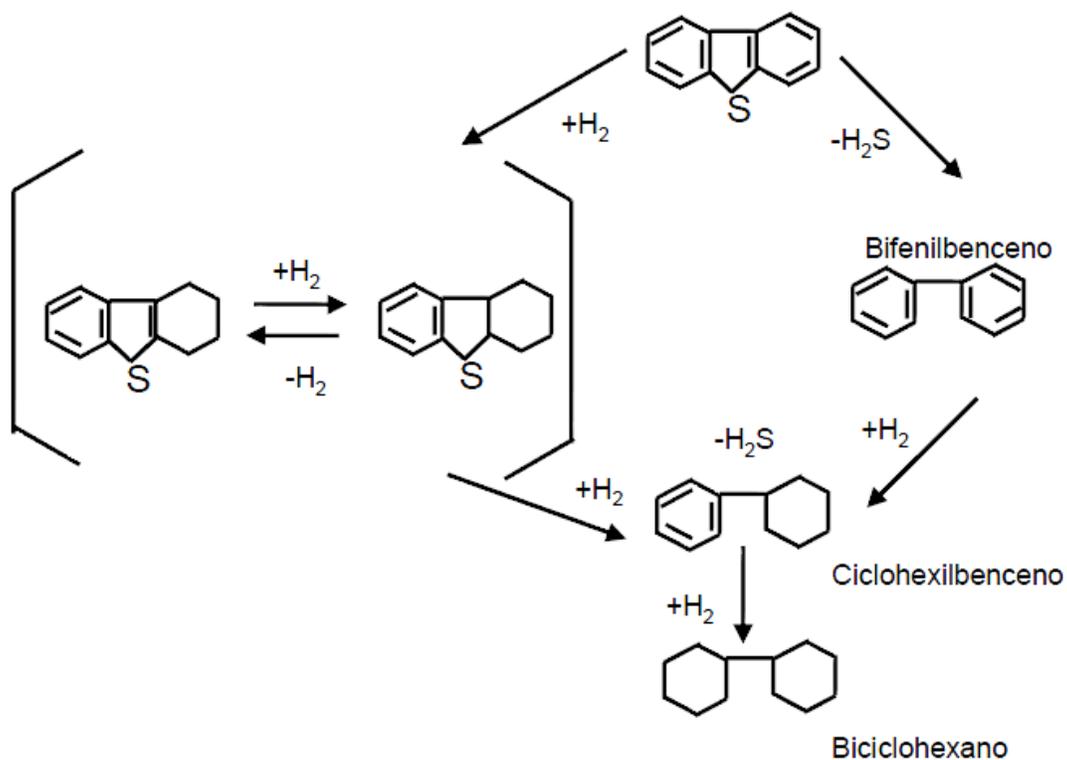


Figura 1.11. Mecanismo de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

Como se muestra en la figura 1.11 existen dos rutas que compiten simultáneamente y mediante las cuales se lleva a cabo la eliminación del azufre: (1) el proceso de hidrogenólisis, en el cual se ataca directamente el enlace entre el azufre y el carbono y conduce a la formación de bifenilbenceno, y (2) el de hidrogenación, en el cual los dobles enlaces de las moléculas se hidrogenan y posteriormente el azufre se separa de la molécula.

Hidrogenitrogrenación: En nitrógeno presente en los gasóleos se encuentra como compuestos orgánicos de carácter básico, tales como piridinas, quinolinas, acridinas, etc. Las cuales por su carácter básico, neutralizan los sitios ácidos de los catalizadores FCC, por lo que es importante su remoción. Un ejemplo de hidrogenitrogrenación se muestra en la figura 1.12, hidrogenitrogrenación de acridina.

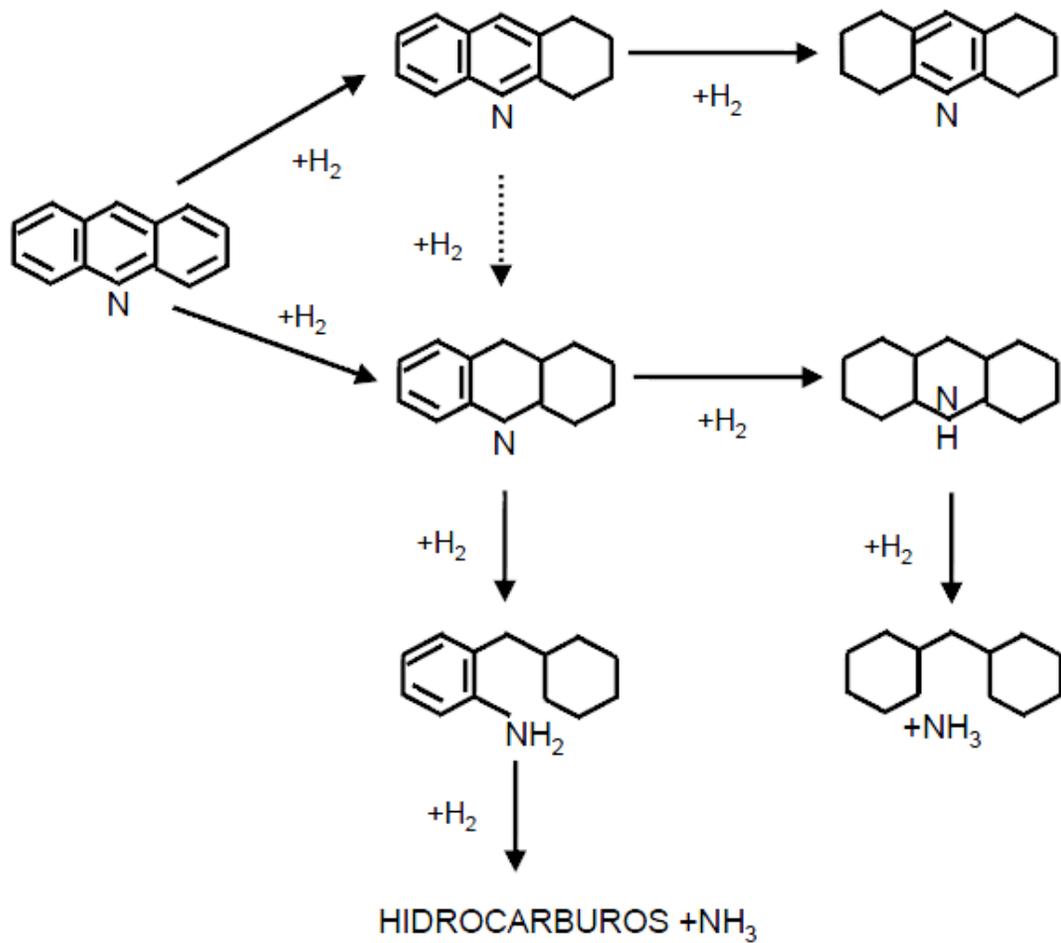
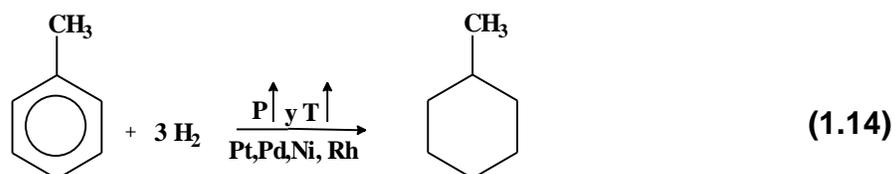
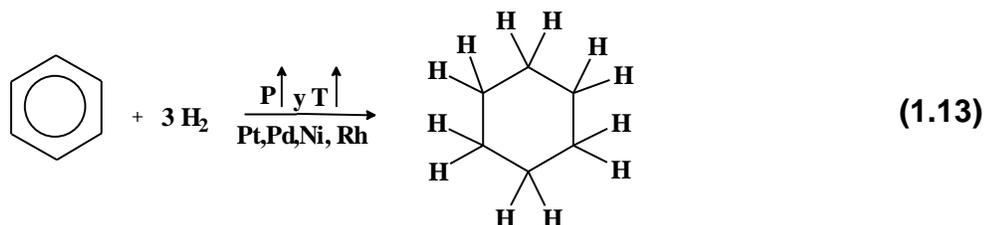


Figura 1.12. Denitrogenación de una molécula orgánica nitrogenada.

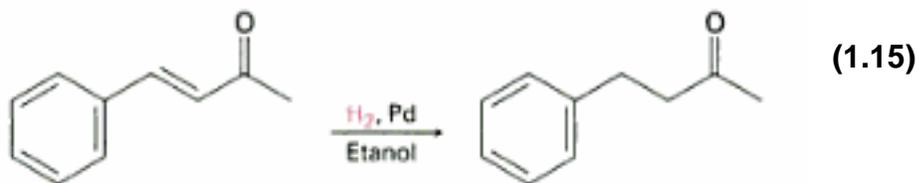
Para el caso de la remoción de nitrógeno, se requiere la hidrogenación del anillo que contiene el nitrógeno, antes de que se realice la hidrogenólisis para la ruptura de la unión C-N.

Reducción de aromáticos: Los compuestos aromáticos polinucleares CAP tienden a ser inertes en las unidades FCC y permanecer en las fracciones pesadas, pasando a formar parte del coque. La tendencia a coquizar aumenta con el tamaño de las moléculas. La adición de hidrogeno a los CAP hace estos

compuestos más reactivos y menos propensos a formar coque. Las reacciones de hidrogenación proceden de acuerdo a las ecuaciones 1.13 y 1.14.



Los anillos aromáticos son inertes a la hidrogenación catalítica cuando está presente una ramificación de cadena de alquenos. Como resultado es posible reducir selectivamente un enlace doble de alqueno en presencia de un anillo aromático como el caso de la ecuación 1.15.



Para reducir un anillo aromático, se necesitan presiones altas de operación, ya que estas reacciones dependen de la presión parcial de hidrogeno

1.7.2 Catalizador para hidrotratamiento.

Consiste en metales dispersados en un soporte de alúmina (200-300 m²/g). Los metales más utilizados son el cobalto, molibdeno y níquel, cuya fase activa son los sulfuros de dichos metales.

Para HDS el catalizador común es Cobalto-Molibdeno, pero en los años recientes ha venido en aumento el contenido de nitrógeno en las cargas y cuya remoción es más complicada que la de azufre.

Para cargas cuyos contenidos de nitrógeno y azufre son apreciables, se utilizan catalizadores de sulfuro de molibdeno y sulfuro de tungsteno, con promotores de sulfuro de níquel, soportados en alúmina [2].

1.7.3 Cambios en las propiedades de un gasóleo hidrotratado.

Para ejemplificar los cambios en las propiedades de un gasóleo, al ser sometido a hidrotratamiento, en la tabla 1.7 se compara la caracterización de un gasóleo sin hidrotratamiento con respecto a ese mismo gasóleo después de ser sometido a un alto grado de hidrotratamiento.

Tabla 1.7. Comparación de las propiedades un gasóleo antes y después de hidrotratamiento.

Tipo de Gasóleo	Gasóleo TULA sin HDT	Gasóleo TULA HDT
SG. 20/4 °C	0.916	0.871
°API	22.45	30.53
Destilación ASTM D-1160		
TIE, °C	244	251
5 % vol. °C	323	334
10 % vol. °C	351	360
30 % vol. °C	406	407
50 % vol. °C	437	437
70 % vol. °C	467	466
90 % vol. °C	506	507
TFE, °C	539	557
Peso Molecular, g/gmol	389	430
Carbón Conradson, % peso	0.22	0.03
Índice de refracción, 0/20	1.5157	1.4832
Fierro, ppm	0.9	0.1
Vanadio, ppm	0.7	0.2
Níquel, ppm	0.3	0.1
Azufre, % peso	2.06	0.06
Nitrógeno Básico, ppm	320	150
Nitrógeno Total, ppm	1140	500
Distribución de carbonos		

Aromáticos, %Peso	25.21	9.62
Naftenos, %Peso	10.57	24.84
Parafinas, %Peso	64.22	65.54

El cambio más evidente observado en la tabla 1.7, es la gravedad API la cual disminuye al tratarse de un gasóleo HDT, esto es un indicativo de que el gasóleo se convirtió en uno más ligero, aunque esto puede contraponerse con el aumento del peso molecular y de las temperaturas iniciales y finales de ebullición. Para la justificación de estos cambios que a simple vista parezcan contradecirse, basta con observar la distribución de carbonos. La hidrogenación de anillos aromáticos y de olefinas, tiene como consecuencia el aumento del contenido de parafinas y de naftenos (cicloparafinas); al haber más moléculas saturadas de hidrogeno, el peso molecular y las temperaturas de ebullición aumentan, pero estas moléculas al ser de menor tamaño que los aromáticos convierte al gasóleo más ligero, lo cual se ve reflejado en el aumento de la gravedad API. Este cambio en la distribución de carbonos convierte al gasóleo HDT en una carga con mayor craqueabilidad o más fácil de desintegrar, por lo que el rendimiento a productos ligeros y gasolina, se verá beneficiado al procesar este tipo de carga.

Los aromáticos son moléculas promotoras para la formación de coque, al reducirse el contenido de dichas moléculas, la tendencia a la formación del coque por parte de la carga disminuye, lo cual se ve reflejado en la reducción del contenido de carbón residual (carbón conradson).

Las reacciones de hidrodesulfuración, hidrodemetalización e hidrogenitrogenación presentes en el hidrot ratamiento, tienen como efecto la remoción de azufre, metales y nitrógeno básico. Esto ayudara a prolongar la actividad del catalizador, así como tener productos de mejor calidad.

Es importante mencionar que éste gasóleo convencional de la refinería Miguel Hidalgo Pemex fue sometido a un hidrot ratamiento severo, es por eso que se logró modificar la distribución de carbonos, ya que para lograr la hidrogenación de

aromáticos, se requieren condiciones severas de operación en el hidrotratamiento; en cuanto a los contaminantes el nitrógeno es el más difícil de remover, mientras que metales y azufre se remueven con facilidad. Quedando en el siguiente orden las reacciones involucradas en el hidrotratamiento:



Así que es importante conocer la infraestructura de la refinería, para determinar el grado de hidrotratamiento de los gasóleos, ya que de acuerdo al grado de remoción de contaminantes y al cambio en distribución de carbonos, será el efecto que provocara en las UFCC.

1.8 Planteamiento del problema a resolver.

La desintegración de gasóleos en lecho fluido (FCC) constituye un proceso estratégico y relevante en los esquemas de refinación de todo el mundo. Dentro de este contexto, el incremento paulatino de la proporción de crudos cada vez más pesados en los esquemas de proceso que se ha presentado en las operaciones de refinación, ha provocado un deterioro significativo en la calidad de las cargas que son alimentadas al proceso FCC.

Este deterioro obedece a una mayor concentración de compuestos poliaromáticos, carbón residual, venenos contaminantes los cuales inciden de manera negativa sobre la conversión, el rendimiento, la selectividad y la calidad de los productos obtenidos, incrementando de esta manera la emisión de contaminantes a la atmósfera además de causarle severo deterioro a los catalizadores. En su conjunto se trata en última instancia de factores que disminuyen la rentabilidad y producción de las unidades FCC. De manera estratégica para incidir positivamente en las operaciones de las unidades FCC, se plantea un esquema integrado HDT-FCC es decir procesamiento de carga hidrotratada con los beneficios que ello conlleva.

La integración del hidrotratamiento de gasóleos con las UFCC además de tener ventajas ambientales en la remoción de azufre, también disminuye drásticamente

los contaminantes presentes en la carga y proporciona gasóleos más desintegrables, mejorando con ello de manera significativa los rendimientos de productos de mayor interés en la cadena de valor tales como la gasolina, además de mejorar la calidad de esta, obteniendo un muy bajo contenido de azufre Gasolina UBA (Ultra bajo Azufre con > 30 ppm de azufre en el pool de gasolinas).

Cuando las unidades FCC procesan carga hidrotratada las contribuciones relativas al Δ coque cambian como se muestra en la figura 1.13. El carbón residual de la carga y el coque generado por metales contaminantes se reducen drásticamente, se asume que el coque de despojamiento se mantiene prácticamente constante, de manera que la unidad tiene una deficiencia de coque por lo tanto la mayoría del coque provendría del coque catalítico. Si el catalizador no tiene suficiente actividad para aumentar la conversión y por ende el rendimiento a coque, el Δ coque disminuye, esto consecuentemente origina la descompensación de las siguientes variables de operación:

- Enfriamiento del regenerador, debido al menor quemado de coque.
- Incremento súbito de la circulación de catalizador y de la relación catalizador/aceite para compensar el déficit de coque.
- Al haber un mayor contacto de catalizador con la carga, esto origina un incremento en la conversión y por lo tanto un aumento significativo en los rendimientos a gases y gasolina (Es decir una expansión volumétrica) que puede sobrepasar la capacidad de diseño de la sección de separación de productos y a la vez una disminución en el rendimiento a ACL y fondos.

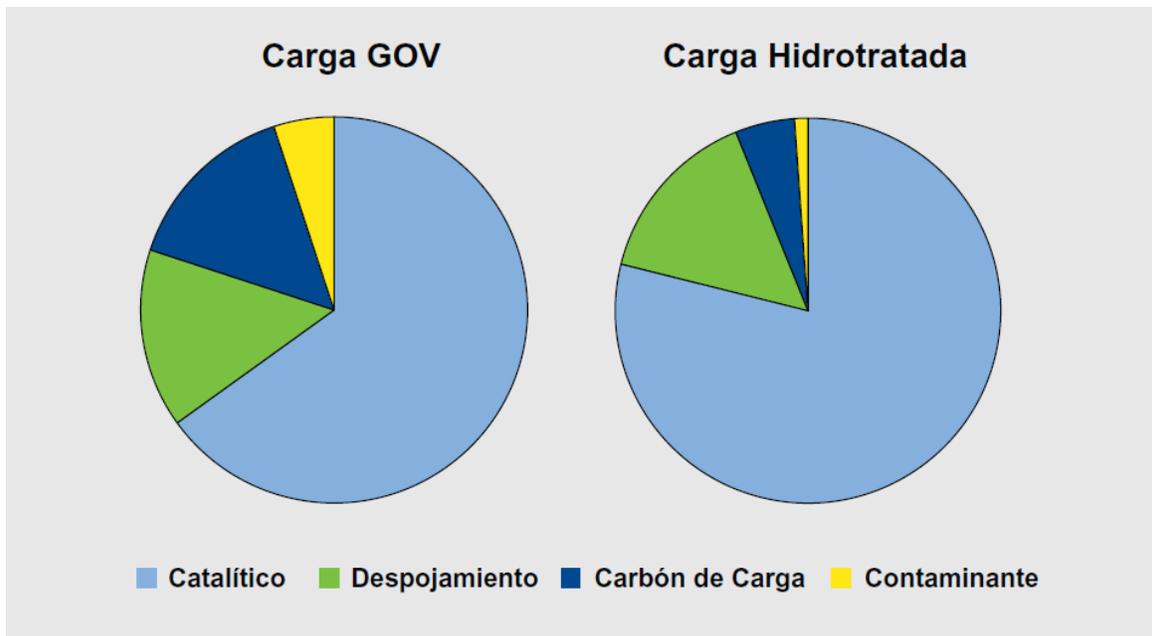


Figura 1.13. Contribuciones al Δ coque con carga hidrotratada.

Las variables antes mencionadas son las que rigen la operatividad de la unidad, por lo que al rebasar sus límites con el procesamiento de cargas hidrotratadas, se tienen escenarios inestables de operación e incluso puede originar un paro o disparo de planta. En este estudio, se realizaron simulaciones utilizando una carga hidrotratada con alto contenido de parafinas, bajo contenido de aromáticos y de contaminantes, para predecir el comportamiento industrial y los cambios operativos para poder procesar gasóleos hidrotratados.

1.8.1 Definición de los objetivos y alcances.

Objetivo general

Generar la información necesaria para garantizar las condiciones de operación estable de la planta catalítica FCC modelo UOP de la Refinería de Talara de Petróleos del Perú, al sustituir cargas provenientes de gasóleos pesados de vacío y residuos atmosféricos con alto contenido en metales y azufre que se procesa actualmente, por el procesamiento al 100 % de carga HDT que permita incrementar la producción de gasolina catalítica con bajo contenido de azufre y

con un RON como mínimo de 93 unidades; sin cambiar el catalizador de uso actual.

Objetivos particulares.

- Realizar el estudio por medio de un simulador comercial ASPEN HYSYS FCC V.7.3, el cual en previos estudios reprodujo con mayor precisión la operación de una Unidad FCC debido a su riguroso sistema de reacción de lumps múltiples y a sus muy completas bases de datos y correlaciones.
- Evidenciar la importancia que tiene una carga de proceso sobre la operabilidad de la UFCC.
- Análisis de las variables de operación para ulteriormente ajustarlas de tal manera que permitan la operación estable de la UFCC.

Alcances.

El presente estudio está enfocado principalmente sobre los equipos mayores del sistema de reacción de la UFCC, tales como riser, agotador y regenerador. El comportamiento de la fraccionadora principal, la operabilidad de la unidad recuperadora de vapores URV, la hidrodinámica del riser, así como la factibilidad técnica de la operación de las bombas de alimentación de carga debido al cambio drástico en las propiedades de la misma, boquillas de inyección, válvulas tapón de circulación de catalizador y válvulas deslizantes; se llevarán a cabo por la unidad de ingeniería de procesos de la refinería de Talara Petróleos del Perú.

Una vez establecido el marco teórico del proceso FCC y de los objetivos de esta tesis, se procede a discutir de manera general el modelo del simulador empleado, así como una breve discusión de un caso de estudio de referencia.

2 Capítulo II. Simulador comercial ASPEN-HYSYS FCC y caso de referencia.

En este capítulo se dan a conocer los modelos que utiliza el simulador para el modelamiento de las reacciones de desintegración, así como la manera en que representa las secciones de riser, reactor, agotador y regenerador. Además para justificar la confiabilidad de los resultados del simulador, se expone el caso de éxito en las unidades de la refinería Miguel Hidalgo como caso de referencia.

2.1 Simulador HYSYS FCC V7.3.

El simulador utilizado en el presente estudio para realizar la simulación del convertidor FCC de la refinería de Talara Petroperú caso de estudio fue HYSYS FCC V7.3, este programa incluye un sistema con una amplia gama de tipos de cargas y rutinas de cálculo rigurosas basadas en modelos cinéticos para el riser, reactor y regenerador. En las secciones posteriores se dará una breve descripción del funcionamiento de las secciones del simulador.

2.1.1 Sistema de caracterización de carga en HYSYS FCC.

El sistema de caracterización tiene como objetivo dividir la carga en 21 grupos de componentes hipotéticos llamados lumps cinéticos y proveer una composición detallada de estos últimos. Para ello usa dos tipos de datos: La “huella digital” de una carga de referencia o base y las propiedades físicas de la carga problema.

La huella digital de una carga de referencia está constituida por las propiedades físicas de una base de datos previamente cargada y por datos analíticos que proporcionan información más detallada acerca del tipo de moléculas presentes en la carga, dicha información proviene de un análisis de espectrometría de masas (NOISE), ¹³C NMR y de cromatografía líquida (HPLC). El simulador contiene una librería de diferentes cargas de referencia tales como gasóleo de vacío, gasóleo hidrotratado, residuo atmosférico, gasóleo de coquizadora, etc. Se debe seleccionar la huella digital correcta de acuerdo al tipo de carga que se desea utilizar.

Una vez que se ha seleccionado la carga de referencia correcta, el sistema de caracterización de carga ajusta la carga de referencia a la carga problema, por medio de las propiedades físicas introducidas por el usuario y con ello genera la composición de los 21 lumps cinéticos de la carga actual o problema.

Las propiedades físicas de la carga actual o problema, necesaria para el sistema de caracterización de carga, son las siguientes:

- Gravedad API.
- Curvas de destilación de los siguientes tipos D86, D2887, D1160 o TBP.
- Índice de refracción y temperatura de medición (opcional pero recomendado).
- Viscosidad (opcional pero recomendado).
- Contenido de Azufre.
- Contenido de nitrógeno básico.
- Carbón residual (Ramsbottom o Conradson).
- Contenido de metales (Cu, Fe, Na, Ni, V).

Los datos de destilación son utilizados para determinar la masa del material presente en los lumps con puntos de ebullición en el intervalo de gasolina, ACL, ACP y residuos. Los datos de destilación también sirven para ajustar la cantidad relativa de aromáticos de uno, dos o tres anillos, basado en el cambio del peso molecular de los anillos con respecto a los puntos de ebullición. La gravedad API, azufre, viscosidad e índice de refracción sirven para determinar la aromaticidad de la carga. El contenido de carbón residual es utilizado como parte del cálculo del coque en el riser, reactor y regenerador. El contenido de nitrógeno y metales permite el cálculo de la actividad del catalizador.

2.1.2 Concepto de Lump Cinético.

En el gasóleo que es la carga del proceso de desintegración catalítica así como en el producto desintegrado existe un gran número de especies presentes. En una carga típica para el proceso FCC, normalmente se tienen hidrocarburos con rangos de ebullición que varían de 493K a 803K (210°C a 600°C), en donde

están presentes miles de especies moleculares lo que hace difícil la caracterización y descripción cinética rigurosa de la desintegración a nivel molecular. Dicha diversidad de moléculas, hace necesario agrupar especies en pseudocomponentes, para obtener un sistema de ecuaciones cinéticas de rapidez de reacción más simplificado [7]. En general hay dos criterios para el agrupamiento de los componentes de gasóleo. El primer criterio consiste en agrupar las moléculas por su punto de ebullición y considerar reacciones químicas entre estos agrupamientos; a estos agrupamientos se les conoce como lumps. Con este criterio se generan los lumps de gasóleos, gasolina, gases, ACL y coque. El segundo criterio es agrupar los productos con base en su estructura química, tales como parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos; este segundo criterio puede ser usado para describir las rutas de reacción.

Con lo anterior, el primer modelo de lumps fue el de tres lumps por Weekman y Nace (1970) [7]. El cual se muestra en la figura 2.1.

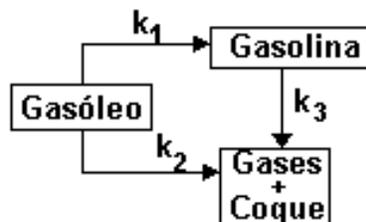


Figura 2.1. Modelo cinético de 3 agrupamientos.

Este modelo considera cinéticas de segundo orden para la desintegración del gasóleo, mientras que la desintegración de la gasolina hacia gases y coque se considera como de primer orden. Las expresiones cinéticas para cada una de los agrupamientos, se muestran a continuación [7]:

$$\frac{dy_A}{dt} = (-k_1 y_A^2 - k_3 y_A^2) \phi = -(k_1 + k_3) y_A^2 \phi = k_0 y_A^2 \phi \quad (2.1)$$

$$\frac{dy_G}{dt} = (k_1 y_A^2 - k_2 y_G) \varphi \quad (2.2)$$

$$\frac{dy_E}{dt} = (k_3 y_A^2 - k_2 y_G) \varphi \quad (2.3)$$

Se toma en cuenta también una expresión (ecuación 2.4) para la desactivación, en donde φ como función del tiempo de contacto (t_c), se obtiene una expresión para la producción de coque en función del tiempo de contacto (ecuación 2.5) [7].

$$\varphi = e^{-\alpha t_c} \quad (2.4)$$

$$C_c = A t_c^n \quad (2.5)$$

Donde A y n son constantes las cuales son función de la temperatura, del tipo de carga y catalizador empleados.

El modelo presentado anteriormente como ejemplo, al ser uno de los primeros modelos empleados para el modelamiento del proceso FCC; este presenta muchas dificultades como la de agrupar el coque con los gases y que evidentemente tres agrupamientos no son suficientes para el modelamiento de un proceso tan complejo. Es por eso que a lo largo del tiempo con el desarrollo de sistemas de cómputo más robustos, se han desarrollado modelos más complejos hasta llegar al modelo de 10 lumps el cual realiza los agrupamientos desde los dos criterios mencionados anteriormente [8]. Este modelo ha sido la base para la construcción de nuevos modelos más robustos, tal como el modelo de 21 lumps utilizado por el simulador HYSYS FCC, el cual es el que más lumps maneja y el que mejor representa las reacciones FCC.

2.1.3 Modelo de 21 Lumps cinéticos.

La cinética en el riser deriva del mecanismo “Mobil 10-lump”, el cual HYSYS FCC ha expandido el número de reactantes/productos a 21 y ha cambiado la funcionalidad de varios lumps clave. Las reacciones son descritas por una cinética de primer orden que ocurre en la fase vapor; la expresión cinética es integrada a lo largo del riser y es dependiente de los siguientes parámetros; densidad del catalizador, coque en catalizador, actividad MAT, contenido de nitrógeno básico y contenido de metales.

Como se mencionó en la sección 1.1.3 en el proceso FCC, ocurren diferentes reacciones paralelas, dichas reacciones son: Desintegración de parafinas, apertura de anillos aromáticos, desintegración de las cadenas alquil-aromáticas, condensación de anillos, formación de coque cinético por reacciones de condensación, formación de coque por deshidrogenación en presencia de metales; esto solo por mencionar algunas ya que son alrededor de 50 reacciones. Estas reacciones son agrupadas de acuerdo al tipo de productos que forman, así las reacciones que forman gas se agrupan en una clase, las de formación de gasolina conforman otra clase y así sucesivamente.

El sistema divide reactantes y productos en conjuntos (lumps) de material clasificado por estructura química y estos a su vez se dividen en tres rangos de puntos de ebullición. Quedando las divisiones como se muestra en la figura 2.2.

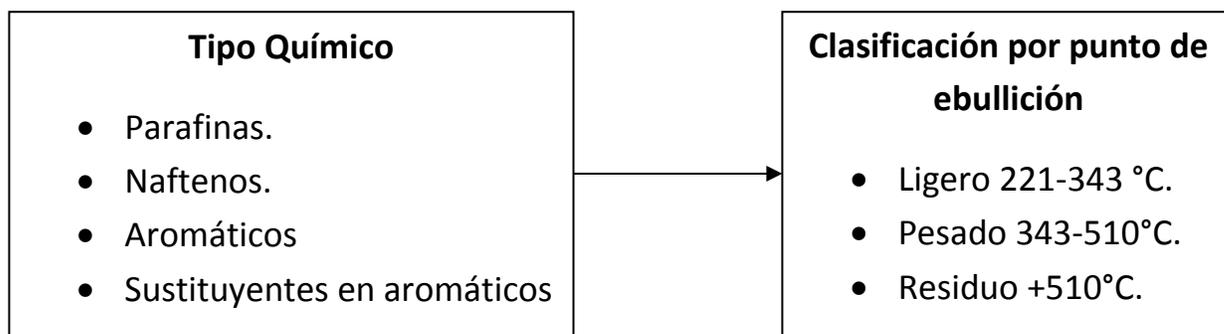


Figura 2.2. Clasificación química de los 21 lumps cinéticos.

Esta clasificación permite originar los 21 agrupamientos utilizados en el modelo cinético del simulador, los lumps se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. 21 lumps cinéticos y una breve descripción.

N°	Lump	Rango de punto de ebullición	Descripción
1	C		Produce gases ligeros
2	G	<221 °C	Moléculas de C ₅
3	Pl	221 – 343 °C	Parafinas ligeras
4	Nl		Naftenos ligeros
5	Ar1l		Aromáticos ligeros con 1 anillo
6	Ar2l		Aromáticos ligeros con 2 anillos
7	Asl		Aromático ligero con sustituyentes parafínicos
8	Ph	343 – 510 °C	Parafinas pesadas
9	Nh		Naftenos pesados
10	Ar1h		Aromáticos pesados con 1 anillo
11	Ar2h		Aromáticos pesados con 2 anillos
12	Ar3h		Aromáticos pesados con 3 anillos
13	Ash		Aromático pesado con sustituyentes parafínicos
14	Rp	>510°C	Parafinas residuales
15	Rn		Naftenos residuales
16	Ra1		Aromáticos residuales con 1 anillo
17	Ra2		Aromáticos residuales con 2 anillos
18	Ra3		Aromáticos residuales con 3 anillos
19	Ras		Aromático residual con sustituyentes parafínicos
20	Kcoque	N/A	Coque cinético
21	Mcoque		Coque metálico

La agrupación de la figura 2.2 en realidad solo genera 18 lumps, existen 3 lumps que salen de esta clasificación tales como: el lump C, lump Kcoque y lump Mcoque. El lump C es utilizado para calcular los gases ligeros de C₁ a C₄. El Kcoque es el referente al coque cinético el cual se produce por las reacciones de condensación y ciclación. El lump Mcoque calcula el coque producido por las reacciones de hidrogenación promovidas por el níquel contenido en la carga y en el catalizador de equilibrio. Con la adición de estos 3 lumps se generan los 21 lumps.

Los 21 lumps participan en una red de reacciones heterogéneas, las cuales son representadas por cinéticas tipo Arrhenius. El diagrama de reacciones se muestra en la figura 2.3.

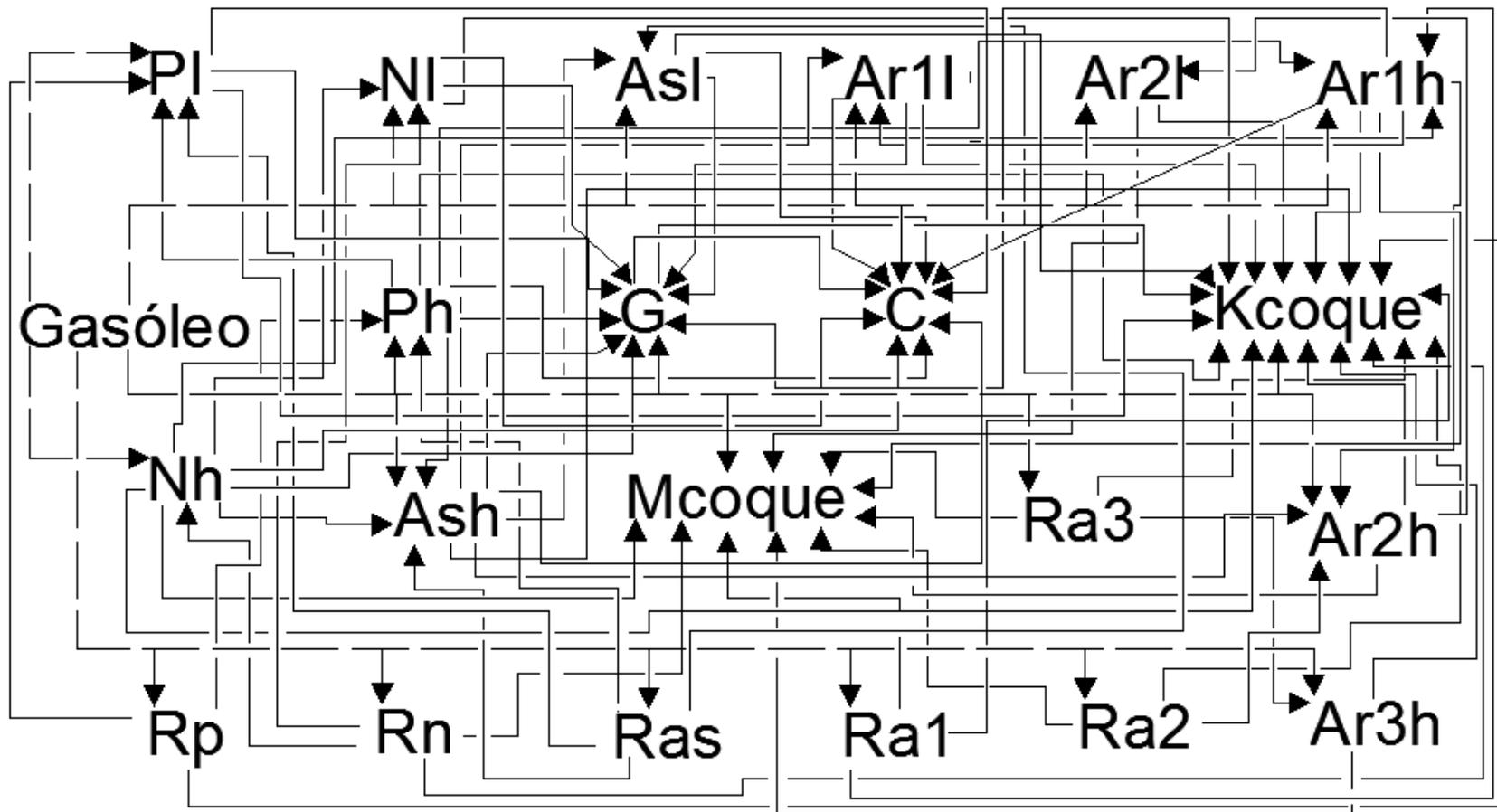


Figura 2.3. Diagrama de reacciones para el modelo de 21 lumps.

Cada flecha de la figura 2.3 representa una reacción, salvo las líneas punteadas que provienen del gasóleo, estas únicamente representan que del gasóleo nacen los 21 lumps. Para dejar más claro la figura 2.3, la tabla 2.2 muestra a los 21 lumps y las conexiones que hay entre estos.

Tabla 2.2. Conexiones entre los 21 lumps.

	Lump	Entradas	Salidas
G A S O L E O	C	G,NI,Nh,PI,Ph,Asl Ash,Ar1l,Ar1h	
	G	PI,Ph,NI,Nh,Asl Ash,Ar1l,Ar1h	C,Kcoque
	PI	Ph,Rp,Ras	C,G,Kcoque
	NI	Nh,Rn	C,G,Kcoque
	Ph	Rp,Ras	C,G,PI,Ash,Ar1h,Kcoque
	Nh	Rn	C,G,NI,Ash,Ar1h,Kcoque,Mcoque
	Rp		PI, Ph, Kcoque
	Rn		NI, Nh, Kcoque, Mcoque
	Asl	Ash,Ras	C,G,Kcoque
	Ash	Ph,Nh,Ras	C,G,Asl,Ar1l,Ar2h,Kcoque
	Ras		PI,Ph,Ash,Asl,Kcoque,Mcoque
	Ar1l	Ash,Ar1h	C,G,Kcoque
	Ar2l	Ar2h	Kcoque,Mcoque
	Ar1h	Ph,Nh,Ra1	C,G, Ar1l,Ar2h,Kcoque,Mcoque
	Ar2h	Ash,Ar1h,Ra2	Ar2l, Kcoque, Mcoque
	Ar3h	Ra3	Kcoque, Mcoque
	Ra1		Ar1h,Kcoque,Mcoque
	Ra2		Ar2h,Kcoque,Mcoque
	Ra3		Ar3h,Kcoque,Mcoque

Kcoque	G,PI,Ph,NI,Nh,Asl Ash,Ar1l,Ar2l,Ar2h,Ar2h Rp,Rn,Ra1,Ra2,Ra3,Ras	
Mcoque	Nh,Ar2l,Ar2h,Ar2h,Ar3h Rn,Ra2,Ra2,Ra3,Ras	

Las entradas de cada lump se refieren a los agrupamientos que forman el lump correspondiente, mientras que las salidas se refieren a los lumps que forma como producto de reacción. Por el ejemplo el coque cinético (kcoque) es formado por todos los componentes; gasolina, parafina ligera, parafina pesada, etc. (entradas), y no produce ningún producto (salidas nulas).

Con lo anterior se puede observar que los productos ligeros como gases y gasolina son formados por parafinas y naftenos ligeros y pesados, aromáticos de un anillo y aromáticos con sustituyente parafínico. Las parafinas y naftenos ligeros son producidos por parafinas y naftenos pesados. Las parafinas y naftenos pesados son formados por parafinas y naftenos residuales. Los aromáticos ligeros son formados por los aromáticos pesados y estos a su vez son formados por los aromáticos residuales. El coque cinético es producido por todos los pseudocomponentes, mientras que el coque metálico lo forman los naftenos pesados, los di y tri aromáticos y todos los residuos, exceptuando a los residuos parafínicos.

El modelo también incluye funciones de desactivación del catalizador, dependientes del tipo de carga, la temperatura y la formación de coque.

Una vez resuelto del modelo cinético, este es ajustado por una serie de correlaciones, para calibrar el modelo de acuerdo a los datos de caracterización de productos proporcionados por el usuario. Dichos datos se obtienen de los análisis de laboratorio, es por esto, que es muy importante contar con datos de cromatografía de gases para productos ligeros (gas seco y GLP) y una caracterización para los productos líquidos (Gasolina, ACL, ACP y fondos).

2.1.4 Calibración del Simulador.

La parte medular del simulador, radica en convertir los 21 lumps cinéticos en el efluente del reactor en un ensayo de componentes hipotéticos a partir de los datos de rendimiento y caracterización de productos obtenidos de planta, esto con el fin de determinar la composición de los 21 lumps. Esto lo hace en dos modos: modo de calibración y modo de simulación.

En el modo de calibración la curva de composición se construye a partir de:

Convertir la destilación de cada producto líquido en una curva de componentes hipotéticos con su respectiva composición.

Agrupar la composición de los componentes hipotéticos provenientes de los diferentes productos líquidos.

El modo de calibración utiliza un conjunto curvas patrón de diferentes propiedades en función de los puntos normales de ebullición de los componentes hipotéticos, dichas curvas patrón son ajustadas con los datos de rendimientos de productos para formar una curva base de propiedades, la cual es utilizada para calcular las propiedades de los cortes de los productos de FCC, dichos cortes son:

- C₅-221°C
- 221-343°C
- 343-510°C
- 510°C⁺

Una vez que se tienen los cortes de productos con sus determinadas propiedades, dichos cortes son utilizados para calcular unos factores que van a ser utilizados en las correlaciones de los modelos FCC. Dichos factores reciben el nombre de factores de calibración. Los cuáles serán utilizados para realizar las simulaciones.

2.1.5 Modelamiento del riser en HYSYS-FCC.

El modelamiento del riser resuelve dos submodelos, uno para modelar el comportamiento de la hidrodinámica de la mezcla a lo largo del riser y otro que consiste en la resolución del modelo cinético. El modelo hidrodinámico realiza cálculos de caídas de presión a dos fases a lo largo del riser considerando tres efectos:

- Aceleración (energía cinética).
- Efectos de fricción.
- Efectos gravitacionales.

Para realizar un seguimiento del comportamiento hidrodinámico y de las caídas de presión a lo largo del riser, el modelo contempla los cambios de densidad local debido a la formación del coque catalítico, es aquí donde el modelo hidrodinámico se complementa con el modelo cinético, ya que es en el riser donde se resuelven las ecuaciones cinéticas de los 21 lumps así como las funciones de desactivación por la formación de coque y contaminantes de la carga.

2.1.6 Modelamiento del reactor.

El modelamiento del reactor consiste en describir la sección de separación de la mezcla de vapores de hidrocarburos-catalizador proveniente del riser. Para ello se divide en tres rutinas: (1) modelamiento del ciclón, (2) modelamiento de la fase densa, (3) modelamiento de la fase diluida.

El modelo del ciclón y de la fase densa se resuelven de manera simultánea, ya que el ciclón calcula la cantidad de catalizador que es arrastrada a la fase densa, así como la fracción de hidrocarburos que pasan a la zona de apagado de la fraccionadora. Por su parte el modelo de fase densa, toma la cantidad de catalizador calculada por el modelo anterior y simula reacciones de desintegración para la baja concentración de hidrocarburos remanentes, así como cálculo de caída de presión.

Por su parte el modelo de fase diluida realiza cálculos de balance de materia, de energía y caída de presión en el espacio comprendido entre la terminación del riser y la entrada al ciclón. El modelo considera un tiempo de residencia menor a un segundo, pero este valor puede ser ajustado por el usuario.

2.1.7 Modelado de la zona de agotamiento.

El modelo de esta sección consiste en realizar el balance de masa, energía y presión en la zona de agotamiento. El modelo tiene como datos de entrada vapor de agotamiento, coque cinético y catalizador gastado, estos últimos provenientes de la fase densa del reactor.

Para cuantificar la cantidad de hidrocarburos removidos del catalizador, el modelo utiliza una correlación de eficiencia de agotamiento en función de la relación de masa de catalizador que fluye al flujo de vapor de agotamiento; una menor relación de masa da como resultado una mayor eficiencia de agotamiento y por lo tanto una mayor remoción de hidrocarburos.

2.1.8 Modelado del Regenerador.

El regenerador es donde se lleva a cabo la combustión del coque depositado en el catalizador agotado. Al regenerador entran los siguientes componentes:

- Catalizador gastado
- Aire de levantamiento (para algunas unidades)
- Aire de regeneración (proveniente del soplador principal)
- Catalizador recuperado por los ciclones del regenerador

Produciendo las siguientes salidas.

- Catalizador regenerado
- Catalizador arrastrado a la fase dispersa
- Gases de combustión

Para el modelamiento del regenerador se utilizan tres submodelos:(1) submodelo de fase densa, (2) submodelo de fase diluida, (3) submodelo de los ciclones de recuperación. En cada submodelo se realizan cálculos de balance de materia, energía y caídas de presión.

La fase densa es donde se concentra la mayor cantidad de catalizador y se modela como un reactor ebullente donde se llevan a cabo reacciones de oxidación de carbón a CO y CO₂, hidrogeno a H₂O y azufre SO_x. Por su parte la fase diluida es la sección del regenerador comprendida entre la fase densa y la entrada a los ciclones del regenerador, es simulada por un reactor flujo pistón en donde la única reacción es la oxidación de CO a CO₂, esto debido a la menor cantidad de catalizador presente en esta zona.

El modelamiento de los ciclones del regenerador consiste en un cálculo de caída de presión en un flujo a dos fases y resuelve una recirculación de catalizador hacia la fase densa del regenerador.

2.2 Simulación Caso de referencia.

Como se puede apreciar en la sección 2.1, los modelos que maneja el simulador son bastante robustos y se requiere experiencia operativa para utilizar el simulador, pues dependiendo de la calidad de la información de las operaciones de la unidad FCC, será la calidad de los resultados que arroje el simulador, para éste caso de estudio en específico de la unidad FCC de la refinería de Talara de Petróleos del Perú se utilizó como caso de referencia el estudio en el cambio de carga de gasóleos realizado en la Refinería Miguel Hidalgo, elaborado por el IMP. En la reconfiguración de la refinería de Tula con la finalidad de producir gasolina de ultrabajo azufre (UBA) con menos de 30 ppm, la unidad H-Oil originalmente diseñada para procesamiento de residuales fue transformada a una unidad hidrodesulfuradora de gasóleos que serían alimentados a las unidades FCC, la cual se le atribuye la mayor contribución en cuanto a volumen y a azufre a la mezcla final de gasolinas. La desulfuración de gasóleos lleva a cargas con propiedades diferentes que los gasóleos convencionales, es decir mayor contenido de parafinas y naftenos y por consiguiente menor contenido de aromáticos que son los precursores de coque el cual es necesario para el balance térmico.

Para el caso de referencia con el fin de asimilar el funcionamiento del simulador, y de cómo seleccionar los datos operativos necesarios para el caso de estudio Talara, se llevó a cabo un análisis de sensibilidad de las variables operativas más importantes en el convertidor.

En una primera etapa es necesario recopilar la información de forma estadística de al menos tres meses de operación estable de la unidad, la cual consiste de propiedades de la carga, condiciones de operación y rendimientos y caracterización de productos de reacción, así como dimensiones de los principales equipos, posteriormente se realiza una selección de la información y con ésta se lleva a cabo una calibración del simulador, la metodología general se muestra en la figura 2.4.

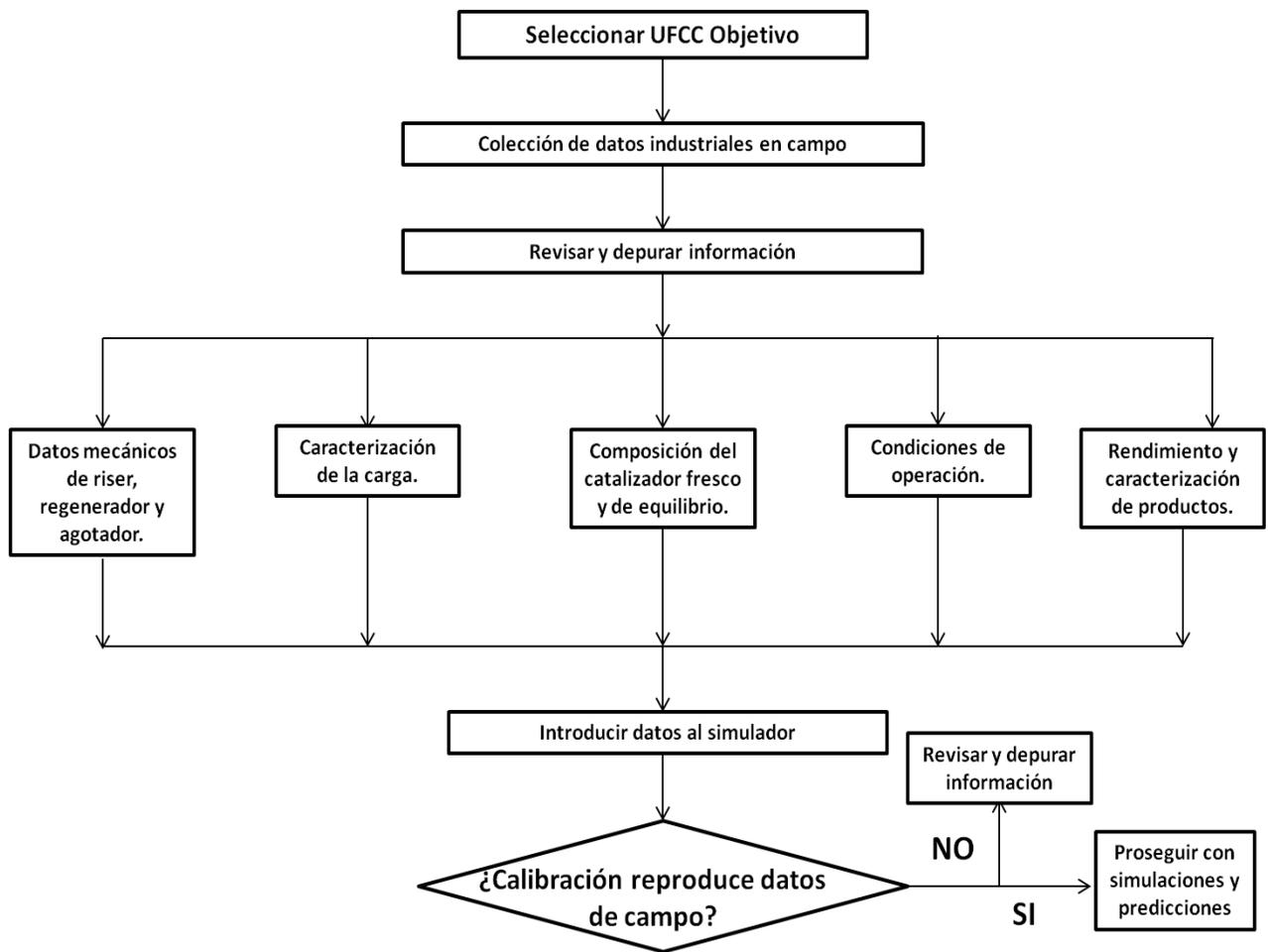


Figura 2.4. Datos necesarios para la calibración del simulador.

Con la información seleccionada e ingresada al simulador se generaron los factores de calibración necesarios para poder llevar a cabo la simulación; inicialmente se reprodujeron en el simulador las condiciones de operación de la unidad con carga convencional sin incorporar gasóleo hidrotratado, una vez que se estableció la línea base entonces se procedió a la sustitución gradual por gasóleo hidrotratado hasta llegar a un 100% de procesamiento. Al hacer la sustitución gradual de carga, se observó que algunas de las variables y parámetros más importantes para mantener estable la operación de la unidad FCC, se alejaban de sus rangos de diseño entonces fue necesario hacer un análisis minucioso de las variables tales como temperatura de reacción, temperatura de precalentamiento de carga, recirculación de fondos, flujo de aire al regenerador para poder encontrar la convergencia de los parámetros en casos

operables y garantizar la operación estable que no excedieran las condiciones de diseño de la unidad, ya que con un cambio drástico de carga se esperaba un desajuste en la FCC.

2.3 Resultados obtenidos de la simulación del caso de referencia.

Los resultados de la calibración del simulador, es decir, el ajuste del simulador a las condiciones de operación y de rendimientos de productos de campo de la unidad sin procesar gasóleo hidrotratado fueron comparados con los datos de operación y rendimientos de productos de la refinería antes del cambio de carga. En la tabla 2.3 se muestra el comparativo del simulador con la operación real de la UFCC.

Tabla 2.3. Comparación de los resultados de simulación con datos de campo, del caso de referencia UFCC Tula II antes del cambio de carga HDT.

	Datos de campo	Calibración simulador
Flujo de carga fresca, B/D	32,183	32,183
Recirculación B/D	676	676
Temp. precalentamiento de carga, °C	169	169
Temperatura Reacción, °C	522	522
Temp. Fase Densa Regenerador, °C	703	703
Flujo de aire al regenerador, m ³ /h	142,597	142,597
Vapor de agotamiento, ton/h	4.54	4.54
Circulación de catalizador Ton/min	28.2	30.3
Relación catalizador/Aceite	8.47	9.07
Rendimientos		
Coque % peso	6.12	6.07
Propanos %vol.	11.62	11.58
Butanos %vol.	14.66	13.78
Gas LP %vol.	26.28	25.36
Gasolina %vol.	64.31	63.08
ACL % vol.	14.65	14.69
Fondos %vol.	5.46	5.44
Conversión total % vol.	79.9	79.42
RON	91.6	92.2

De la tabla 2.3 Se observa un buen acercamiento de la calibración a los datos de campo, la diferencia más significativa se encuentra en la relación catalizador/aceite y en la circulación de catalizador, estas diferencias se deben a que el simulador realiza un balance energético muy rigurosos en el regenerador, el cual depende fuertemente del flujo de aire al regenerador, la composición de los gases de combustión y del carbón en catalizador regenerado, siendo estos dos últimos parámetros los que presentan mayor incidencia en el balance energético y un pequeño cambio en uno de estos valores tienen un gran efecto en la simulación, además de que estos parámetros son difíciles de determinar con precisión en campo.

Esta comparación permite demostrar lo riguroso y robusto que es el simulador y saber que los resultados que esté arroje serán bastante confiables siempre y cuando los datos introducidos sean concisos y de calidad.

Una vez realizada la calibración, se analizó el efecto del cambio de carga a gasóleo HDT, dejando todas las demás variables constantes (flujo de carga, flujo de recirculación, temperatura de precalentamiento, temperatura de reacción, actividad MAT del catalizador, etc). Generando los resultados presentados en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Resultados de la simulación del efecto de procesar gasóleo HDT, manteniendo las otras variables.

	Gasóleo convencional	Gasóleo HDT
Flujo de carga fresca, B/D	32,183	32,183
Recirculación B/D	676	676
Temperatura de precalentamiento de carga, °C	169	169
Temperatura Reacción, °C	522	522
Temperatura Fase Densa Regenerador, °C	703	657
Flujo de aire al regenerador, m ³ /h	142,597	142,597
Vapor de agotamiento, ton/h	4.54	4.54
Circulación de catalizador Ton/min	30.3	42.12
Relación catalizador/Aceite	9.07	12.01
Rendimientos		
Coque % peso	6.07	5.7
Propanos %vol.	11.58	12.16
Butanos 5vol.	13.78	15.92
Gas LP %vol.	25.36	28.08
Gasolina %vol.	63.08	72.2
ACL % vol.	14.69	8.08
Fondos %vol.	5.44	0.95
Conversión total % Vol.	79.42	90.97
RON	92.2	91.2

Los resultados que se presentan en la tabla 2.4 muestran que al cambiar la carga sustituyendo un gasóleo convencional por uno sometido a hidrotratamiento, la unidad FCC tendrá un impacto significativo en cuanto a su operación. Los cambios más importantes que se observan son un incremento súbito de la velocidad de circulación de catalizador lo cual repercute en un incremento significativo en la relación catalizador/aceite; estos resultados sobrepasan la capacidad de diseño de la unidad FCC, provocando una situación de riesgo e inoperabilidad de la planta. En la temperatura del regenerador también se observa un descenso de más de 40 °C sacando de balance térmico a la unidad, esta temperatura tan baja del regenerador demanda calor en el sistema, por lo que se necesitaría un ajuste completo en las variables de operación.

Además de los cambios en las condiciones de operación, los rendimientos de productos se modifican notablemente, disminuyendo drásticamente la producción de ACL y aumentando sustancialmente el rendimiento a gasolina. Esta integración del sistema hidrotratamiento-FCC, generaría una mayor rentabilidad económica; pero es necesario garantizar la operabilidad con las acciones necesarias de ingeniería de procesos además de que será necesario determinar el impacto que tendría éste cambio de carga en la fraccionadora principal pues un incremento desproporcionado en el volumen de productos provocaría inundamiento de platos provocando problemas de operación en la sección de separación.

Con estas observaciones se corrobora la importancia de realizar estudio previo a una sustitución de carga en las UFCC específico para cada unidad con su propia configuración, diseño y dimensionamiento, ya que de no tener una predicción del comportamiento de la unidad podría provocar accidentes o paro. Como resultado de un estudio de variables de operación y sus respectivos ajustes tales como (temperaturas, flujos, recirculaciones, etc) para poder llevar a la unidad a condiciones estables de operación procesando 100% de carga hidrotratada. Que en el caso de referencia de la unidad FCC-II de la refinería Miguel Hidalgo, se llevó a cabo dicho estudio y se encontraron las condiciones óptimas de operación y funcionalidad de los equipos mayores sin cambios en el diseño mecánico de los

equipos, sin cambio de catalizador por un catalizador específico para cargas hidrotratadas, o la instalación de un calentador de gas natural para incrementar la temperatura de las camas del regenerador.

En el estudio realizado para el caso de referencia, se encontraron diferentes casos operables dentro de los parámetros y especificaciones de diseño a diferentes flujos de carga fresca y condiciones de operación además de un protocolo de cambio de carga el cual es específico para cada unidad FCC de acuerdo a su configuración y diseño. En éste caso de estudio, una vez que se hizo el cambio de carga, se ajustaron las variables de operación y se reprodujo el caso de referencia con el objetivo de conocer la sensibilidad de variables de la unidad FCC y así poder realizar el caso de la unidad FCC de la Refinería de Talara de Petróleos del Perú.

El caso de la refinería Miguel Hidalgo fue un caso de éxito al procesar por primera vez en México carga hidrotratada para obtener gasolina con menos de 30 ppm de azufre, actualmente las unidades FCC operan con 100% de carga HDT gracias al estudio realizado, por lo que los resultados de predicción de comportamiento industrial del simulador demostraron certidumbre y confiabilidad siempre y cuando se haga una adecuada selección de la información operativa y por consiguiente una correcta calibración. A continuación se procederá a presentar los resultados del estudio para la unidad de Talara, la cual es el caso de estudio del presente trabajo.

3 Capítulo III. Caso de estudio Unidad FCC de la Refinería Talara.

La unidad FCC de la refinería de TALARA es una unidad del tipo disgregada side-by-side con capacidad de procesamiento de diseño de 19,000 BPD, que actualmente procesa una mezcla de gasóleos pesados, sin hidrotatar (17,800 BPD), dicha mezcla está compuesta en un 75% de gasóleo pesado de vacío GOPV y un 25% por residuo de las unidades primarias, la cual opera en modo de combustión parcial. La refinería de Talara actualmente se encuentra en una reconfiguración, por lo que Petróleos del Perú solicitó al IMP un estudio de la factibilidad técnica de procesamiento de gasóleos hidrotatados, dicho estudio permitirá la toma de decisiones en cuanto al mejor esquema de procesamiento para incrementar el volumen de producción de gasolina FCC además de cumplir con restricciones ambientales hacia combustibles con muy bajo contenido de azufre. El tipo de UFCC se muestra en la figura 1.8 A.

3.1 Selección y diagnóstico de datos operativos.

3.1.1 Datos mecánicos de la unidad.

Para la calibración del simulador, son necesarios datos mecánicos de la unidad, condiciones de operación, información sobre el catalizador, rendimiento y caracterización de productos, tal como se presentó en la figura 2.4. Dichos datos fueron proporcionados por personal de la refinería. En esta sección se analizará la información necesaria, en una primera etapa los datos mecánicos de la unidad los cuales se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Principales datos mecánicos de unidad.

Regenerador		Riser		Agotador	
Altura de la fase densa	6.5	Longitud total, m	33.22	Altura	7.49
Diámetro de la cama densa	5.73	Diámetro, m	1.07	Diámetro	2.29
Diámetro de la fase diluida	5.73	Longitud de la zona de terminación, m	8.23		
Diámetro interfacial	5.73	Diámetro de la zona de terminación, m	1.04		
Diámetro a la entrada del ciclón	6.4				
Diámetro a la salida del ciclón	0.71				
Altura del ciclón	14.02				

Las dimensiones del riser, sirven para calcular las caídas de presión, velocidades del sólido, velocidades de los vapores, así como tiempo de residencia del sólido y gas, por parte del agotador las dimensiones son utilizadas para realizar el cálculo del tiempo de residencia del vapor de agotamiento. En cuanto al regenerador, las dimensiones son requeridas junto con la densidad de la fase densa para realizar el cálculo del inventario de catalizador en la fase densa.

3.1.2 Caracterización de la carga de proceso actual.

Antes de iniciar con el análisis de las características de la carga de Talara, se muestra la tabla 3.2, donde presenta una caracterización básica de diferentes gasóleos, esto con el fin de mostrar el amplio rango de posibilidades que puede haber en cuanto a las propiedades de los gasóleos [9].

Tabla 3.2. Propiedades de diferentes Gasóleos.

	WTGO*	Tula GO	California GO	Gachsaran (residuo atmosférico)	Gaschsaran (residuo vacío)
°API	27.2	22.45	18.8	16.05	5.9
Carbón residual, %peso	0.45	0.22	0.21	9.4	22.2
Azufre, %peso	0.3	2.06	0.88	2.6	2.66
Nitrógeno total, %peso	0.05	0.11	0.38	-	-
Ni+V, ppm	<3	1	<3	170	492
T.I.E, °C	363	244	329	-	>538

*West Texas Gasoil

Las refinerías en el mundo, procesan muy diferentes tipos y calidad de crudos de acuerdo a las condiciones del mercado de manera que las cargas a las unidades FCC cambian continuamente, esto provoca una variedad en las propiedades de los gasóleos. La caracterización de las cargas FCC es el proceso de determinar sus propiedades físicas y químicas por ejemplo dos cargas con similares rangos de puntos de ebullición pueden presentar diferencias muy significativas en el comportamiento de las unidades FCC así como de los rendimientos. La caracterización de la carga es uno de los más importantes aspectos para monitorear una unidad FCC, entender las propiedades de la carga y el impacto sobre la operación es muy importante, la caracterización de las cargas también se relacionan directamente con el rendimiento y calidad de productos de la desintegración catalítica.

Como se mencionó anteriormente, la carga de actual de la UFCC de Talara está compuesta en 75% de gasóleo de vacío y 25% de residuo; el procesamiento de gasóleo éste contenido de residuo repercute en las condiciones de operación de la unidad, debido a las características de y a los tipos de hidrocarburos que contiene

el residuo, que como se muestra en la tabla 3.2 los residuos atmosféricos contienen un alto contenido de metales y de carbón residual, lo que provoca una fuerte desactivación del catalizador, un aumento en la temperatura de regenerador y una baja relación catalizador/aceite.

Los gasóleos residuales provienen de los fondos de las torres de vacío y atmosféricas, por lo que se incrementa la concentración de moléculas aromáticas y de metales, este tipo de moléculas provocan la disminución de la gravedad API. En cuanto al azufre, su concentración aumenta ligeramente en los residuos, este aumento no es tan drástico como en los metales, debido a que las moléculas de azufre se distribuyen a lo largo de las diferentes fracciones de la destilación del petróleo, no así en los metales que únicamente se concentran en las fracciones pesadas. En la tabla 3.3 se presentan las propiedades de la carga combinada de alimentación al proceso para la unidad de FCC de Talara.

Tabla 3.3. Propiedades de la carga de proceso actual de Talara.

Tipo de Gasóleo	Gasóleo Talara
SG. 20/4 °C	0.925
°API	21.5
Destilación ASTM D-1160	
TIE, °C	242
5 % vol. °C	313
10 % vol. °C	361
30 % vol. °C	413
50 % vol. °C	447
70 % vol. °C	476
90 % vol. °C	518
TFE, °C	680.8

Peso Molecular, g/gmol	315
Carbón Conradson, % peso	2.38
Índice de refracción, 0/20	1.5126
Fierro, ppm	1.1
Vanadio, ppm	6.2
Níquel, ppm	3.6
Azufre, % peso	0.772
Nitrógeno Básico, ppm	421.5
Nitrógeno Total, ppm	1405
Distribución de carbonos	
Aromáticos, %Peso	25.02
Naftenos, %Peso	30.87
Parafinas, %Peso	44.11

Una prueba simple como la gravedad API, nos da información valiosa sobre la calidad de la carga, por ejemplo para un mismo rango de destilación en una carga, una carga con 26 °API es más desintegrable que una carga de 24 °API debido a que la carga con 26 °API contiene moléculas parafínicas de cadenas más larga. La carga actual de la unidad FCC de la refinería de Talara es una carga con una baja gravedad API, esto es un indicativo de que es un gasóleo pesado pues se encuentra por debajo de 22°API valor en el cual se considera una carga pesada, esto se debe a que la mezcla está compuesta por residuo cuya fracción tiene un alto contenido de aromáticos; esto se puede ver en la distribución de carbonos, la cual está compuesta en una cuarta parte por aromáticos y menos de la mitad de parafinas, dicho contenido de parafinas es relativamente bajo ya que por ejemplo un gasóleo de vacío convencional contiene alrededor del 55-60% de parafinas, en cuanto al contenido de naftenos en un gasóleo convencional, éste oscila en un

rango de 10-15%, con esto se puede decir que la carga de Talara en cuanto a contenido de naftenos, está por arriba de un gasóleo convencional, esto debido a que la carga contiene un 75% de gasóleo de vacío. De acuerdo a su composición de carbonos y aún con el contenido de residuo la carga es desintegrable, ya que a pesar de que su contenido de parafinas es bajo, esto se compensa con el contenido de naftenos, los cuales también contribuyen a la desintegrabilidad de una carga.

La desventaja de procesar gasóleos que contienen residuos atmosférico o de vacío no radica en su desintegrabilidad, sino en su alto contenido de metales específicamente níquel, vanadio y de nitrógeno básico siendo estos los venenos que reducen de manera significativa la actividad del catalizador y consecuentemente los rendimientos de productos, un alto contenido de vanadio provoca una tasa mayor de reposición de catalizador, mientras que el nitrógeno además de desactivar temporalmente el catalizador, aumenta significativamente la emisión de NO_x; por otro lado un alto contenido de níquel provoca un mayor rendimiento de coque debido a las reacciones de deshidrogenación excesiva y por lo tanto una mayor temperatura de regenerador, por ende una caída en la conversión.

Otra característica de la carga importante es el alto contenido de carbón residual (Carbón conradson), la carga Talara contiene 2.38%, este alto contenido de carbón es característico de aquellas cargas que contienen residuos (ver tabla 3.2), debido al contenido de aromáticos que contribuyen de manera directa a la formación de carbón, dicho carbón se convertirá directamente en coque, esta es una contribución al coque total además del coque por efecto del níquel.

En cuanto al contenido de azufre, esto es indicativo de que se obtienen gasolinas con un contenido de entre 700 a 1000 ppm de azufre, las cargas a la UFCC contienen azufre orgánico tales como mercaptanos, sulfuros y tiofenos y generalmente el incremento del contenido de residuo como es el caso de la carga Talara es proporcional al contenido de azufre, el contenido de azufre depende de la naturaleza del crudo así como la distribución del mismo en las diferentes

fracciones, este contenido de azufre en la gasolina catalítica, está muy por arriba de las especificaciones ambientales de gasolinas de bajo azufre (menos de 60ppm). En cuanto a la operación de la UFCC el contenido de azufre, no tiene ningún efecto.

3.1.3 Propiedades del catalizador FCC.

Información adicional requerida por el simulador es la referente a la composición del catalizador fresco y al contenido de metales en el catalizador de equilibrio; el simulador usa esta información para emular la desactivación del catalizador por metales contenidos en la carga de proceso y por los metales contenidos en el catalizador de equilibrio. En la tabla 3.4 se muestran las propiedades del catalizador fresco y de equilibrio con el que opera actualmente la unidad.

Tabla 3.4. Propiedades de catalizador fresco y equilibrio de uso actual.

	Eq. Cat.	Fresco
Propiedad Catalizador		
Metales, ppm		
Vanadio	5838	
Níquel	3046	
Sodio	0.38	
Hierro	0.53	
% Alúmina		29.2
%zeolita		30
Tierras raras %peso		1.53
ZSM 5, % peso		1.5
%MAT	71	
Tasa de reposición, TM/día		4
Inventario de Catalizador, Ton. Métrica.		95
Cp, Btu/ lb °F		0.274

Como se puede observar, se trata de un catalizador con alta actividad de matriz por el contenido alto de alúmina, esto es por la función que tiene incorporadas de trampa de metales para contrarrestar el alto contenido de vanadio, el contenido de tierras raras tiene la función de incrementar la producción de gasolina además de conferirle estabilidad a la zeolita, se tiene también la función de un aditivo para incrementar el octano con el contenido de 1.5 % peso de zeolita ZSM-5. Con respecto al catalizador de equilibrio se observa un alto contenido de níquel y vanadio, lo cual es consecuencia de los metales presentes en la carga y esto

afecta la tasa de reposición de catalizador para esta unidad, así como rendimientos de productos.

3.1.4 Condiciones de operación.

En la tabla 3.5 se muestran las condiciones de operación de la unidad.

Tabla 3.5. Datos operativos de la UFCC de Talara.

Carga	
Carga fresca, B/D	17800
Recirculación de fondos, B/D	0
Pre-calentamiento de Carga, °C	210
Flujo másico del vapor de dispersión*, kg/hr	1589
Flujo de vapor de dispersión de catalizador*, kg/hr	3405
Sección de Riser	
Temperatura a la salida del riser, °C	524
Circulación de catalizador, Ton/min	12.7
Presión en el reactor, psig	32.2
Rel. cat/aceite	6.37
Sección de agotamiento	
Vapor de agotamiento*, kg/hr	1998
Sección del regenerador	
Temp. fase densa, °C	710-721
Temp. Gases de combustión, °C	721-735
% mol O ₂ en el gas de combustión (base seca)	0.39
% mol CO en el gas de combustión (base seca)	9.2
% mol CO ₂ en el gas de combustión (base seca)	11.4

%Peso de carbón en el cat. regenerado	0.07
Flujo volumétrico Aire, SCFM	42,350
Temp. Aire a la descarga del soplador, °C	214
Densidad de la fase densa, Kg/m ³	480.6
Presión Regenerador, Psig	35.7

*Vapor de media presión 19 Kg/cm² y 280°C

En cuanto a la operación actual de la planta UFCC, no recirculan fondos, pues en lo general las UFCC circulan de 300-800BPD de fondos, dependiendo del tipo carga y la capacidad de la unidad, esto con el fin de elevar la temperatura del regenerador, pero la unidad de Talara no es necesaria dicha recirculación (aunque por diseño puede recircular hasta 2% en peso de la carga fresca) debido a que el contenido de níquel en la carga así como el carbón residual de la misma mantienen el delta coque de manera que se mantiene una operación estable. En cuanto al procesamiento de carga la unidad opera a un 94% de su capacidad, siendo la capacidad de diseño 19,000BPD.

El procesamiento de cargas pesadas, provoca un aumento en el Δ coque debido alto contenido de coque en el catalizador gastado, por lo que la unidad demanda una menor cantidad de circulación de catalizador, esto se ve reflejado en una menor relación catalizador/aceite respecto a los valores normales de operación, ya que dicho parámetro típicamente oscila en valores de 8-10.

La operación del regenerador se lleva a cabo en modo de combustión parcial, esto se observa en la composición de los gases de combustión, en el cual los valores de CO y CO₂ son típicos de operación en combustión parcial, por lo que esto supondría tener una temperatura baja en el regenerador (en intervalo de 650 -690 °C), ya que una combustión incompleta libera menos calor que una completa, pero se observa lo contrario, ya que se tiene una temperatura equivalente o superior

que una operación completa. Este aumento en la temperatura deriva del exceso de coque en el catalizador gastado.

La combustión parcial, está asociada a una regeneración de catalizador no muy eficiente; esto aunado con una alta formación de coque catalítico (aumento de Δ coque); en cuanto a esta unidad en específico se tiene un contenido de carbón en catalizador regenerado (CCR) alrededor de 0.1 % peso.

3.1.5 Rendimientos y caracterización de productos.

Para realizar la calibración del simulador y generar los factores de calibración, son necesarios los datos de cromatografía de gases, así como de una caracterización de los productos líquidos, además de los respectivos rendimientos. En la tabla 3.6 y 3.7 se muestran los resultados de análisis cromatográficos y de caracterización respectivamente.

Tabla 3.6. Análisis cromatográficos de productos ligeros.

	% Peso.	% Volumen.
Hidrogeno	0.14	
Metano	1.26	
Etano + Etileno	2.87	
Gas seco	4.26	
Propano	2.27	4.11
Propileno	7.62	13.41
Total Propano-Propileno	9.88	17.51
Isobutano	4.16	6.79
N-Butano	0.87	1.37
Butenos	4.52	6.84
Total butanos-butilenos	9.54	14.98
Total GLP	19.42	32.49
Coque	7.46	

Tabla 3.7. Caracterización y rendimiento de productos líquidos.

	Nafta	ACL	Fondos
Flujo Volumétrico BPD	9,952	1,780	2,095
Rend. % Vol.	55.91	10.02	11.77
API	58.4	20.2	5.1
Tipo de Destilación	D86	D86	D1160
TIE °C	33	215	223
5 % vol °C	54	225	304
10 % vol, °C	62	232	320
30 % vol, °C	79	246	355
50 % vol, °C	108	256	372
70 % vol. °C	142	265	403
90 % vol, °C	184	279	426
95 % vol °C	198	289	468
TFE, °C	215	304	496
% Azufre	0.06	1.13	1.46
RON	94		
MON	82		
Olefinas LV%	23.6		
Naftenos LV%	10.2		
Aromáticos LV%	29.4		
Cloud Point		-39.2	
Carbón residual %peso		0.016	0.78
Nitrógeno Básico ppm		140	820

Con la información anterior, datos mecánicos de la unidad, caracterización de carga, propiedades del catalizador, condiciones de operación así como los rendimientos y caracterización de productos de reacción son incorporados al simulador en el ambiente de calibración para generar los factores de calibración y posteriormente pasar al ambiente de simulación y llevar a cabo la proyección industrial.

3.2 Calibración y simulación base.

Una vez obtenidos los factores de calibración, estos se utilizaron para realizar la simulación base a las condiciones actuales de operación cuyo objetivo es reproducir los datos operativos y de rendimiento de productos de la UFCC de la refinería de Talara, es decir, datos de campo.

La tabla 3.8 contiene los resultados más importantes de la simulación, tales como condiciones de operación y rendimientos de productos.

Tabla 3.8. Comparación de resultados de la simulación base con datos de campo para el caso de estudio.

	Dato Campo	Sim. Base
Flujo Carga, BPD	17,800	17,800
Recirculación, BPD	0	0
Temperatura. Calent. Carga, °C	210	210
Rel. Cat/Aceite	6.37	7.90
Circulación de Cat, ton/min	12.70	14.31
Temperatura. Riser, °C	524	524
Temperatura. Regenerador, °C	715	715
%CCR*	0.07	0.15
Vapor de Agotamiento, kg/hr	1,998	1,998
Flujo aire, MMSCFD	60.98	60.98
O ₂ %mol en gas de comb.	0.39	0.40
CO %mol en gas de comb.	9.2	9.18
CO ₂ % mol en gas de comb.	11.1	11.41
Gas Seco %peso	4.26	4.30
Propanos %vol.	17.51	18.96
Butanos %vol.	14.98	13.46
GLP % vol.	32.49	32.42
Gasolina % vol.	55.91	56.30
ACL % vol.	10.02	10.21
Fondos % vol.	11.77	9.69
Coque % peso	7.46	7.28
Conversión. % vol.	81.17	80.09
RON	94.00	93.45
Azufre en gasolina % peso	0.06	0.07

* % de carbón en el catalizador regenerado CCR.

De los resultados obtenidos en la tabla 3.8, se observa que los resultados de la simulación base en lo general, son muy cercanos a los datos industriales. La mayor diferencia se observa en las variables referentes al balance térmico de la unidad tal como la relación catalizador/aceite y la circulación de catalizador. Esta diferencia se debe a lo riguroso que es el modelo en el balance térmico, el cual es muy sensible a la composición de los gases de combustión y al % CCR; este último es un tanto bajo para la composición de gases de combustión reportados por la refinería, los cuales presentan un alto contenido de CO es decir un modo de combustión parcial, es por esto que el simulador hace un ajuste en el %CCR, dejando una composición de gases similar a la reportada (ver tabla 3.8), con este ajuste el simulador calcula un contenido de carbón en el catalizador de 0.15, el cual que es el valor más cercano posible al reportado por la refinería (0.07); ya que valores inferiores de 0.15 con la composición de gas antes mencionada, desajusta la temperatura del regenerador o en su defecto provoca la divergencia del método numérico.

En cuanto al rendimiento de productos, se tienen valores calculados muy cercanos a los rendimientos reales de la planta, se puede observar una diferencia de alrededor de dos unidades porcentuales en los fondos, mientras que el rendimiento a gas seco, GLP, gasolina, ACL y coque prácticamente se está reproduciendo la operación de la UFCC. Es importante tener en cuenta las ligeras diferencias existentes entre los datos simulados y los datos reportados, para que al hacer las proyecciones de los escenarios con carga HDT, se consideren esas desviaciones en la operación real al llevar a cabo el cambio de carga.

3.3 Simulación de la sustitución gradual de la carga HDT.

Una vez que se obtuvo la simulación base, se procedió a la simulación de la sustitución gradual de carga HDT. La carga hidrotratada que se utilizó fue la caracterización de un gasóleo hidrotratado de la refinería de Miguel Hidalgo, ya que la refinería de Talara aún no cuenta con la infraestructura instalada para el

procesamiento de gasóleos hidrotratados, las propiedades de la carga HDT utilizada en las simulaciones se muestra en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Comparación de la carga HDT de Tula y la carga actual de Talara.

Tipo de Gasóleo	Carga Talara	Carga HDT
SG. 20/4 °C	0.925	0.871
°API	21.5	30.53
Destilación ASTM D-1160		
TIE, °C	242	251
5 % vol. °C	313	334
10 % vol. °C	361	360
30 % vol. °C	413	407
50 % vol. °C	447	437
70 % vol. °C	476	466
90 % vol. °C	518	507
TFE, °C	680.8	557
Peso Molecular, g/gmol	315	430
Carbón Conradson, % peso	2.38	0.03
Índice de refracción, 0/20	1.5126	1.4832
Fierro, ppm	1.1	0.1
Vanadio, ppm	6.2	0.2
Níquel, ppm	3.6	0.1
Azufre, % peso	0.772	0.06
Nitrógeno Básico, ppm	421.5	150
Nitrógeno Total, ppm	1405	500

Distribución de carbonos		
Aromáticos, %Peso	25.02	9.62
Naftenos, %Peso	30.87	24.84
Parafinas, %Peso	44.11	65.54

Comparando las cargas de la tabla 3.10, es notable la disminución drástica en la cantidad de los metales contaminantes. Es bien conocido que la disminución de metales prolonga la vida útil del catalizador y el bajo contenido de metales en la carga conlleva a mucho menor concentración de metales en el catalizador de equilibrio mejorando así su actividad, provocando un a.

Al disminuir la mayor cantidad de níquel y de carbón residual, provocara que haya una menor contribución de coque en la unidad en específico menor depósito de coque en el catalizador gastado, por lo que la carga térmica proveniente de la combustión de coque en el regenerador, disminuye drásticamente, provocando un enfriamiento en la fase densa del regenerador y consecuentemente una mayor circulación de catalizador para balancear esa pérdida de energía.

El incremento sustancial en la gravedad API es provocado por el aumento de la cantidad de moléculas parafínicas de cadena larga, esto se observa en la distribución de carbonos, donde las parafinas aumentan en un 20%, los naftenos prácticamente se mantienen constante y los aromáticos se reducen en un 15%, con esta nueva distribución de carbonos da como resultado una carga más desintegrable que aumenta el rendimiento de ligeros y gasolina, y por otra parte disminuye el rendimiento de fondos y ACL.

El cambio en la distribución de carbonos depende de la severidad de hidrotratamiento. Por ejemplo, un gasóleo proveniente de una H-Oil es menos parafínico y contiene una mayor cantidad de contaminantes en comparación con un gasóleo hidrodesulfurado de vacío GOHV. Aunque ambos el contenido de azufre es igual o menor a 600ppm, el impacto que va a tener sobre la UFCC será

diferente procesando una carga tipo H-Oil o un GOHV. Para el presente estudio referente al impacto del cambio de carga en Talara, se utilizó una carga tipo GOHV pues éste tipo de carga tiene un mayor impacto sobre la UFCC.

Una vez introducido en el simulador la caracterización de la carga HDT, se realizó la sustitución gradual, disminuyendo un porcentaje de la carga normal y aumentando dicho porcentaje en HDT, hasta llegar al 100% manteniendo fijas las otras variables de operación, esto con la finalidad de ir monitoreando los cambios de manera paulatina en las condiciones de operación. En la tabla 3.10 se presentan los resultados de las simulaciones de la sustitución gradual y el cambio en las condiciones de operación que se tienen así como de los rendimientos de productos.

Tabla 3.10. Efecto de sustitución gradual de carga HDT en la UFCC Talara.

	Datos Planta	Sim. Base					100% HDT
Flujo Carga, BPD	17,800	17800	17800	17800	17800	17800	17800
% Carga Normal	100	100	80	60	40	20	0
% Carga HDT	0	0	20	40	60	80	100
Recirculación, BPD	0	0	0	0	0	0	0
Temp. Carga, °C	210	210	210	210	210	210	210
Rel. Cat/aceite	6.37	7.90	8.22	8.66	9.22	9.8	10.64
CC* ,ton/min	12.70	14.31	14.73	15.36	16.17	17.15	18.28
Temp. riser, °C	524	524	524	524	524	524	524
Temp. regenerador	715	715	708	698.5	687.4	675.6	663.7
%CCR	0.07	0.15	0.14	0.14	0.15	0.16	0.17
Flujo aire MMSCFD	60.98	60.98	60.98	60.98	60.98	60.98	60.98
Vapor agotamiento, kg/hr	1,998	1,998	1,998	1,998	1,998	1,998	1,998
O ₂ %mol en gas de comb.	0.39	0.40	0.78	1.18	1.60	2.05	2.52
CO %mol en gas de comb.	9.2	9.18	8.00	7.28	6.81	6.46	6.17
CO ₂ %mol en gas de comb.	11.1	11.41	11.79	11.82	11.61	11.26	10.81
Gas Seco % peso.	4.26	4.30	4.43	4.43	4.39	4.31	4.2
Total Propanos % vol.	17.51	18.96	19.40	19.56	19.48	19.22	18.84
Total Butanos %vol.	14.98	13.46	14.13	14.64	15.01	15.28	15.46
GLP % vol.	32.49	32.42	33.53	34.20	34.50	34.50	34.30
Gasolina % vol.	55.91	56.30	59.26	61.77	63.93	65.77	67.33
ACL % vol.	10.02	10.21	9.03	7.87	6.78	5.79	4.94
Fondo	11.77	9.69	7.22	5.35	3.97	2.94	2.16
Coque % peso	7.46	7.28	7.05	6.86	6.71	6.53	6.35
Conv. % vol.	81.17	80.09	83.75	86.72	89.26	91.26	92.9
RON	94.00	93.45	93.5	93.52	93.5	93.47	93.41
Azufre en gasolina % peso	0.0600	0.0720	0.058	0.044	0.031	0.018	0.0048

*CC. Circulación de Catalizador

Para esta etapa de simulación, se mantuvieron constantes las condiciones de operación originales tales como flujo de carga, temperatura del riser, temperatura de precalentamiento de carga, flujo de vapor de agotamiento y flujo de aire al regenerador.

En la tabla 3.10 se puede apreciar claramente que al procesar mayor cantidad de gasóleo HDT el regenerador está demandando más energía debido a la menor cantidad de coque en el catalizador gastado, por lo que el simulador ajusta la composición del gas de combustión hacia una combustión mayor con un incremento en la cantidad de O_2 y CO_2 , obteniendo por ende una menor cantidad de CO. Una combustión completa libera más calor que una combustión parcial. Más aún estos efectos de demanda energética de la unidad FCC en el simulador provocan el incremento de la circulación del catalizador y por tanto un incremento correspondiente de la relación catalizador/aceite, todo esto se desencadena debido a la menor cantidad de coque que genera la carga hidrotratada, es muy importante hacer notar que **las unidades FCC trabajan a coque constante** y por eso ocurre la descompensación de las variables al procesar éste tipo de cargas.

Para visualizar de manera gráfica el efecto del cambio de carga se construyeron las siguientes graficas en donde se presentan los cambios en las condiciones de operación y en los rendimientos de productos conforme se va incrementando la sustitución gradual por gasóleo hidrotratado.

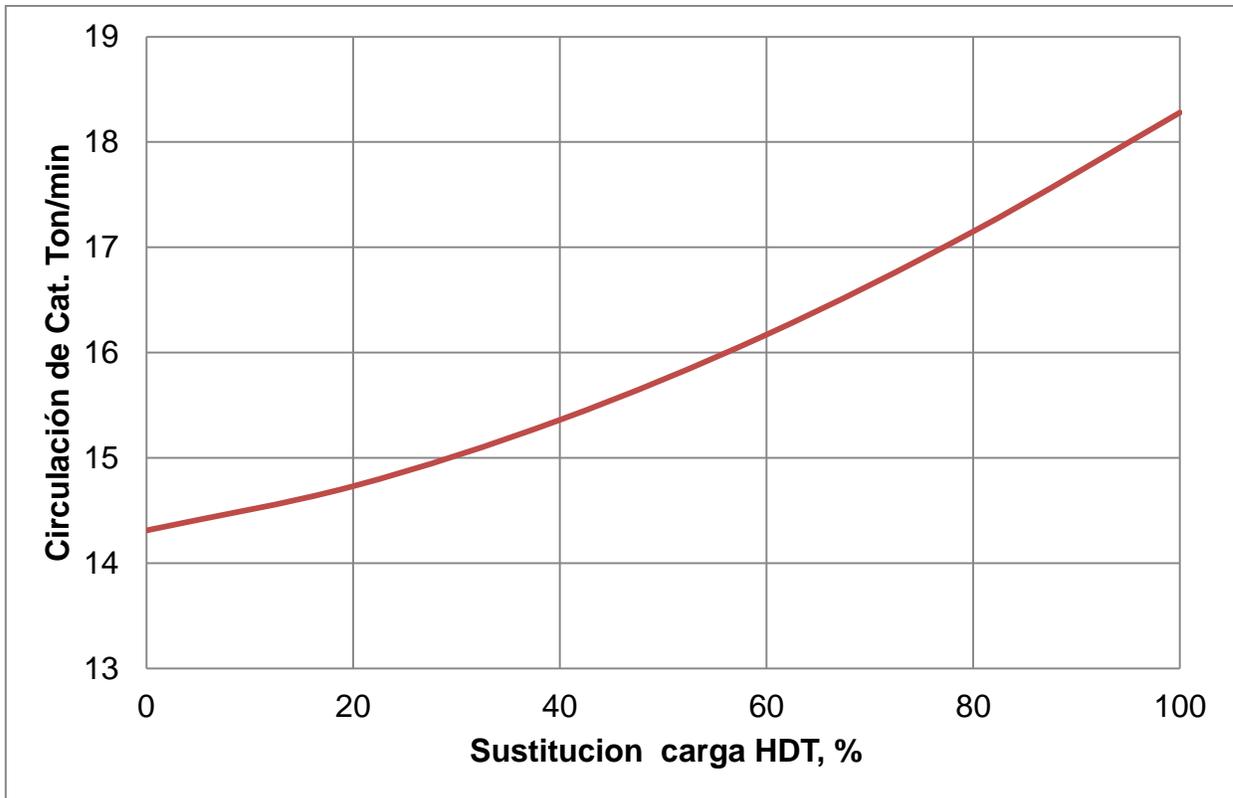


Figura 3.1. Comportamiento de la circulación de catalizador al aumentar el procesamiento de gasóleo HDT.

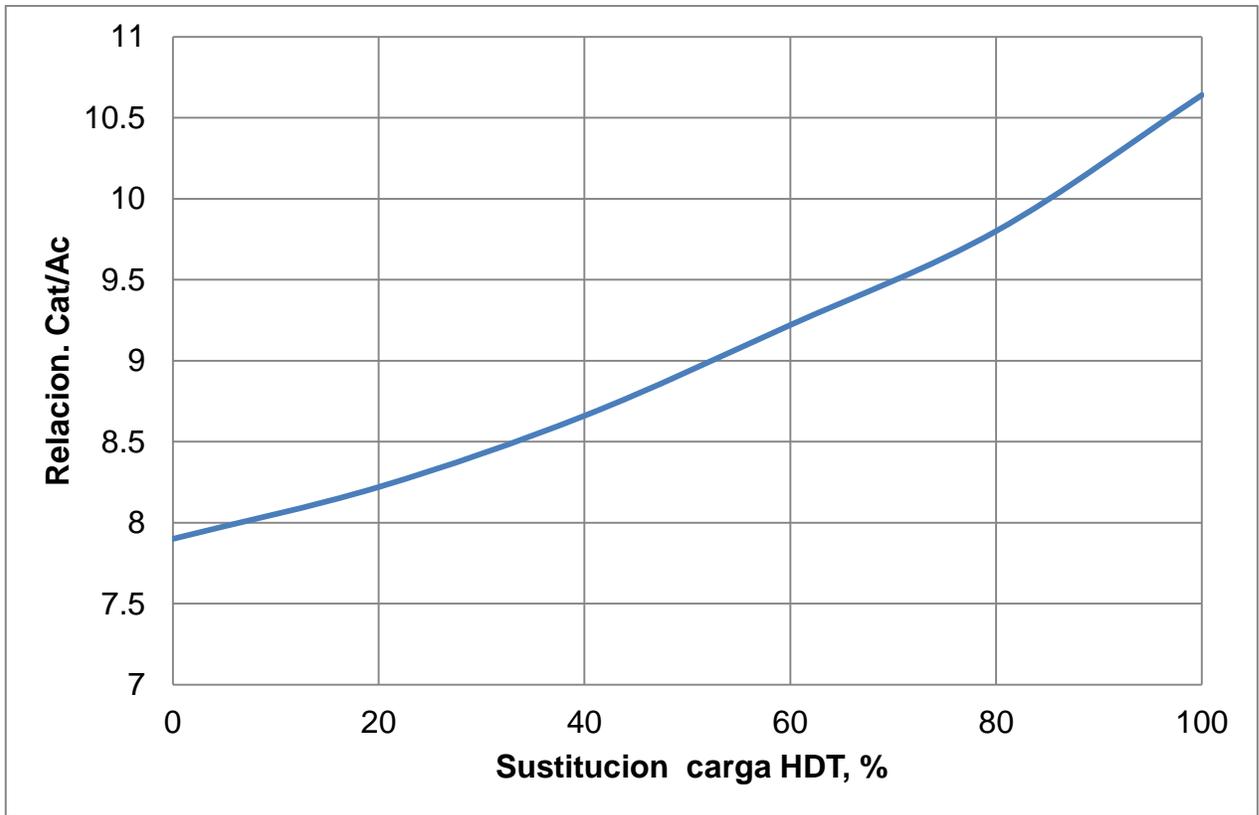


Figura 3.2. Comportamiento de la relación catalizador/aceite al aumentar el procesamiento de gasóleo HDT.

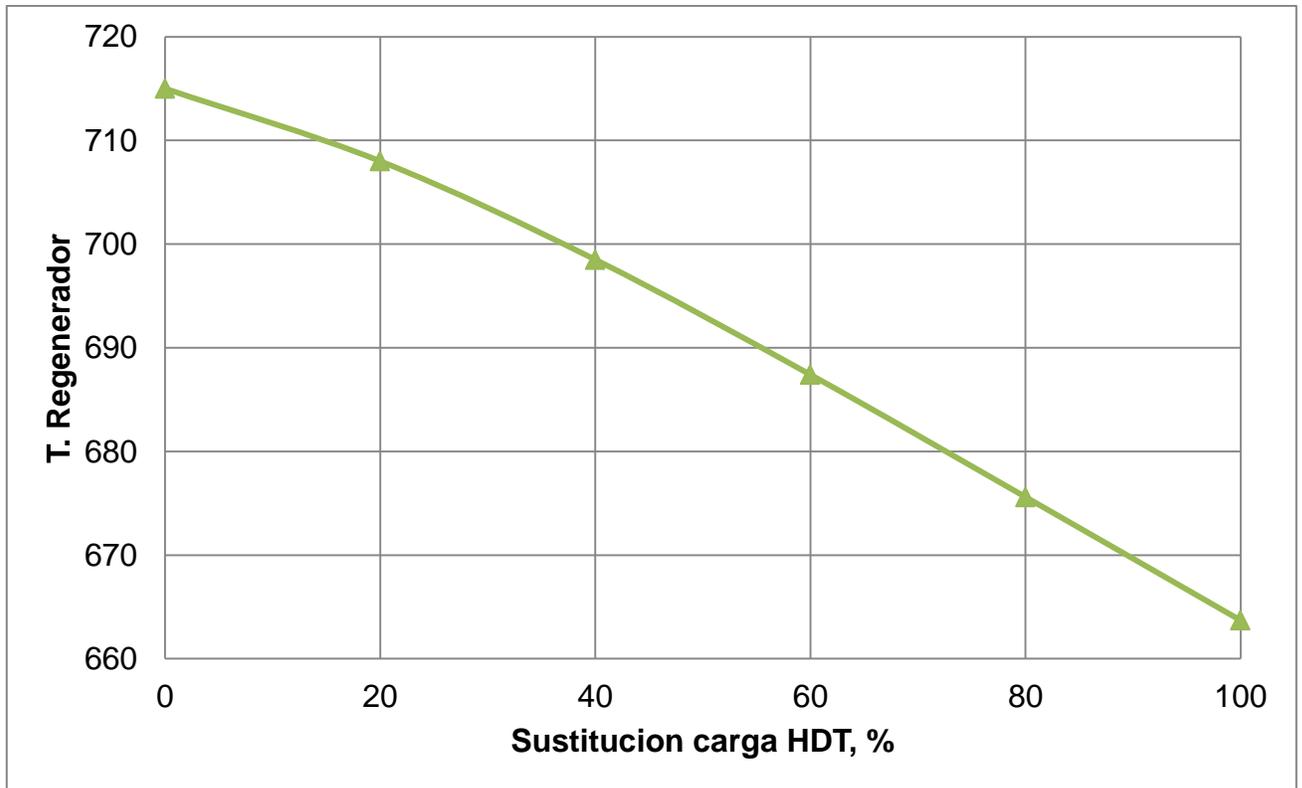


Figura 3.3. Comportamiento de la temperatura del regenerador al aumentar el procesamiento de gasóleo HDT.

El Δ_{coque} es un parámetro muy importante en el balance energético de la unidad y está definido de acuerdo a la ecuación 3.1.

$$\Delta_{\text{coque}} = \frac{\text{Rendimiento a coque}}{\text{Relacion } \frac{\text{Cat.}}{\text{Aceite}}} \quad (3.1)$$

Las UFCC operan a un régimen de Δ_{coque} constante, es decir, que siempre se debe de mantener una diferencia entre el coque en el catalizador gastado y el coque en el catalizador regenerado. Una carga HDT al generar un menor rendimiento a coque, la unidad aumentara la relación catalizador aceite, para mantener ese Δ_{coque} constante. Esto tiene como consecuencia los aumentos sustanciales en la circulación de catalizador y en la relación catalizador/aceite, como se muestra en la figura 3.1 y 3.2 respectivamente.

Al haber una menor cantidad de coque en el catalizador gastado, el calor por la combustión del mismo disminuye drásticamente, provocando el enfriamiento del regenerador mostrado en la figura3.3.

El procesamiento de carga HDT provoca cambios en las condiciones de operación y en los rendimientos a productos, en la figura3.4 se muestra el cambio en el rendimiento de cada producto

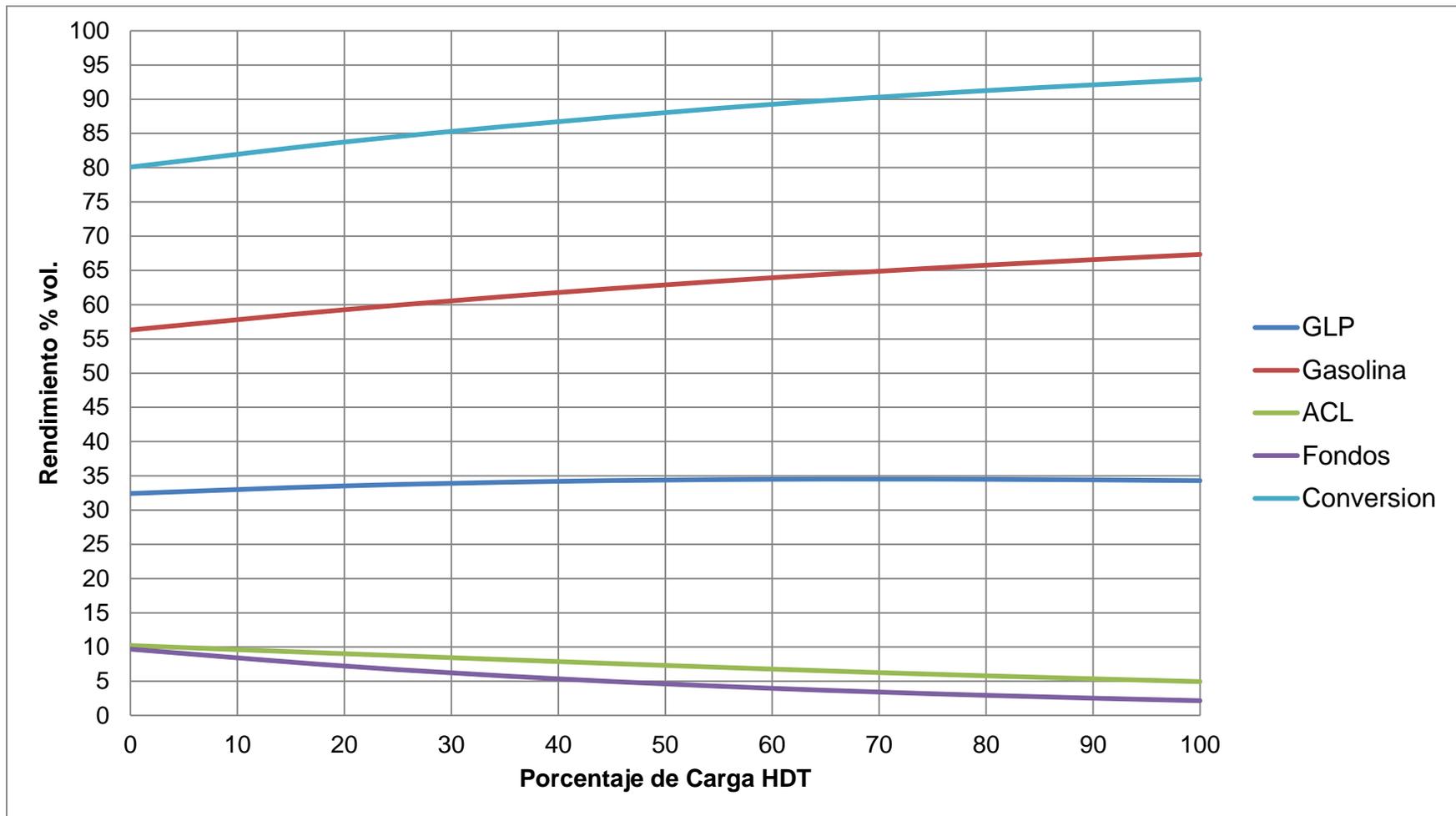


Figura3.4. Cambio en los rendimientos de los productos FCC al aumentar el procesamiento de carga HDT.

Al aumentar la relación catalizador/aceite, hay un mayor contacto entre el catalizador y la carga, esto, aunado con la mayor desintegrabilidad de la carga por la nueva distribución de carbones (ver tabla 3.10) se ve un incremento del 1.5% vol. en el GLP y 11% vol. en gasolina. Con la carga HDT se obtiene mayor rendimiento en productos ligeros y gasolina y mucho menor rendimiento a ACL y fondos como se muestra en la figura 3.4, el ACL y fondos disminuyen 5% vol. y 7.5 % vol respectivamente. Esto tiene sustento dado la menor cantidad de moléculas de carbones aromáticos en la carga HDT, dichos aromáticos son moléculas refractarias es decir que no reaccionan las cuales conforman el ACL.

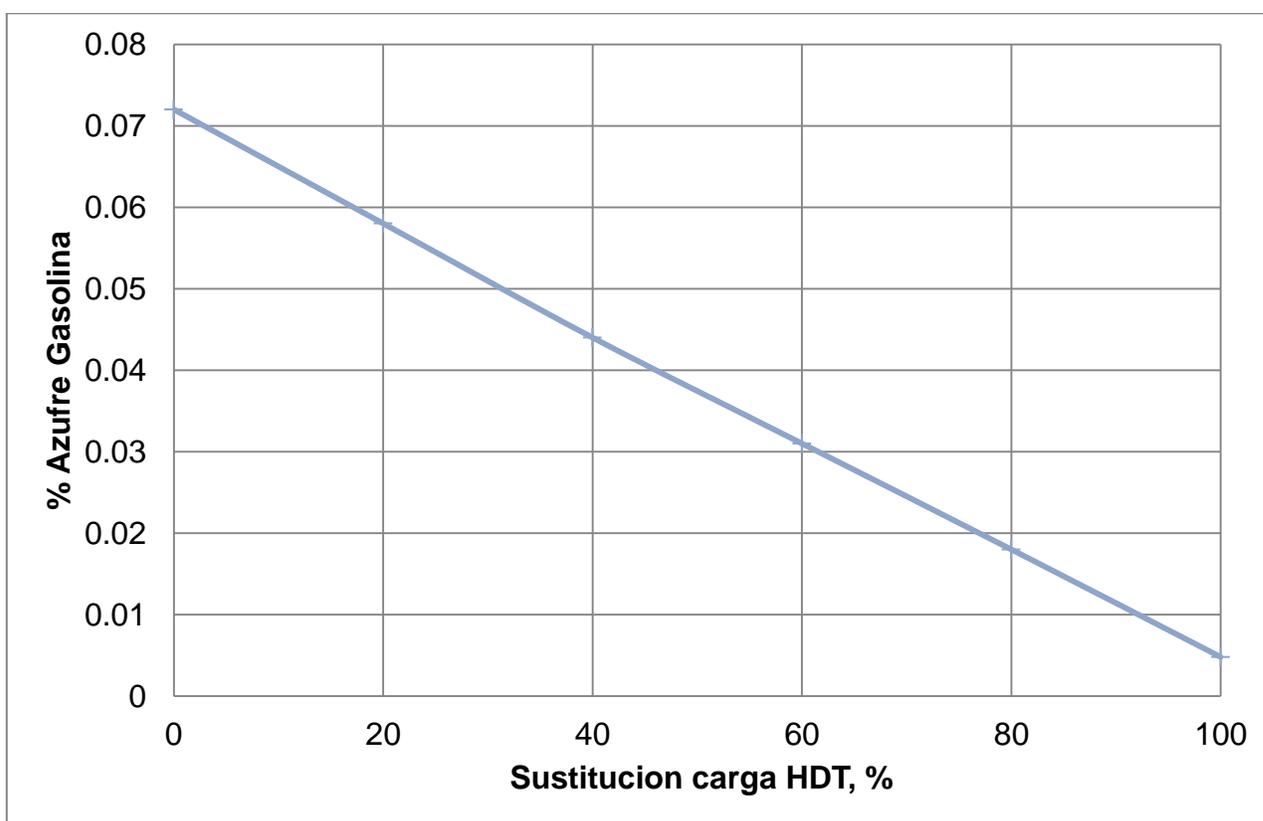


Figura 3.5. Reducción del contenido de azufre en gasolina catalítica al aumentar el procesamiento de gasóleo HDT.

En cuanto a la calidad de productos el RON de la gasolina disminuye una unidad, debido a una mayor cantidad de parafinas, las cuales no contribuyen al número de octano, por otro lado la cantidad de azufre es inferior a 60ppm. Debido al menor contenido de azufre en la carga HDT.

3.4 Análisis del impacto de las variables de operación.

A partir de los resultados obtenidos de la sustitución gradual de la carga convencional por el gasóleo HDT, se observan grandes cambios en las siguientes variables:

- Drástico enfriamiento de la temperatura del regenerador
- Disparo de la circulación de catalizador
- Aumento considerable en la relación catalizador/aceite
- Incremento sustancial en la conversión (Gasolina, GLP)
- Disminución del rendimiento de ACL y Fondos

Con estos cambios, se observó una desestabilización de la unidad desde el punto de vista operativo, por lo que fue necesario modificar las variables de operación para ajustar la unidad a condiciones de operación estables de acuerdo a como se fuera incorporando la carga hidrotratada.

De los resultados de simulación presentados en la sección anterior, se pudo poner en evidencia que la operación de la unidad FCC no era factible conservando las condiciones de operación que se utilizan para el procesamiento de una carga convencional. Las simulaciones del proceso han ofrecido elementos para proponer los lineamientos de operación específicos encaminados a garantizar el procesamiento de cargas hidrotratadas en la unidad catalítica sin tener que efectuar cambios significativos, en principio, en equipos mayores.

Estas simulaciones también han sido efectuadas conservando las propiedades del catalizador actual, aunque un cambio en la formulación del catalizador a mediano plazo sería recomendable, sobre todo considerando un catalizador diseñado para producir más coque catalítico, es decir con un incremento en el contenido de tierras raras, así como la actividad y configuración estructural de la matriz podría incrementar la flexibilidad de la unidad sabiendo de antemano que las tierras raras incrementan el delta coque del catalizador (variable que disminuye con la carga hidrotratada) y que pueden reducir ligeramente el azufre de la gasolina a través de evitar el mecanismo de la recombinación de olefinas con el ácido sulfhídrico.

A partir de los resultados obtenidos de la primera etapa de simulación, las variables a analizar fueron las siguientes:

- Vapor de Agotamiento.
- Recirculación de fondos.
- Temperatura de reacción.
- Temperatura de precalentamiento de carga.
- Flujo de aire al regenerador.

Las variables se analizaron procesando 100% carga HDT con el fin de monitorear el efecto de dichas variables sobre los parámetros operativos que más se vieron afectados: circulación de catalizador, relación catalizador/aceite y la temperatura del regenerador; al procesar este tipo de carga. A continuación se muestra el análisis de las variables, iniciando con el vapor de agotamiento.

Vapor de agotamiento.

El vapor de agotamiento es el encargado de remover los hidrocarburos ocluidos en la estructura porosa del catalizador, actualmente la unidad opera con un flujo de vapor de 1,998 Kg/hr. En las figuras 3.6, 3.7 y 3.8 se muestra el efecto del flujo de vapor de agotamiento sobre la circulación de catalizador, la relación catalizador/aceite y la temperatura del regenerador.

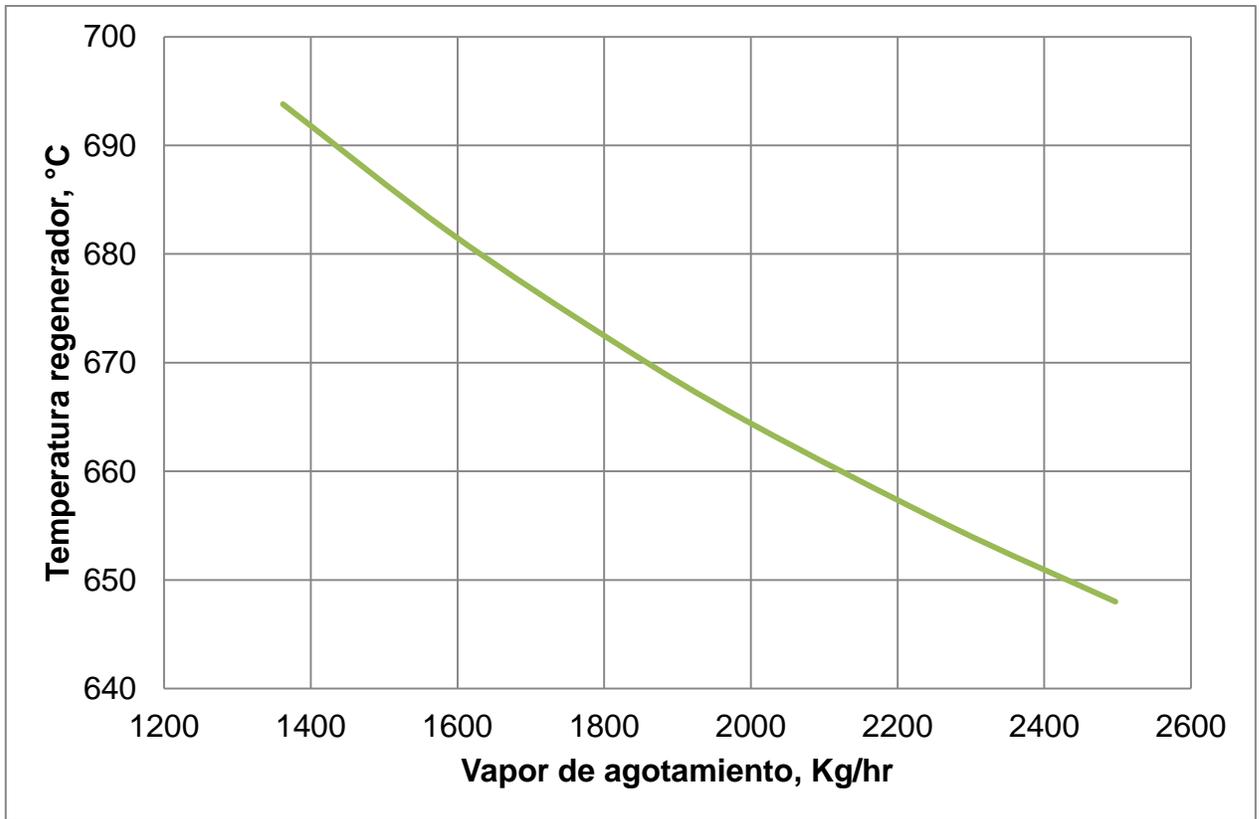


Figura 3.6. Dependencia de la temperatura del regenerador con respecto al flujo de vapor de agotamiento.

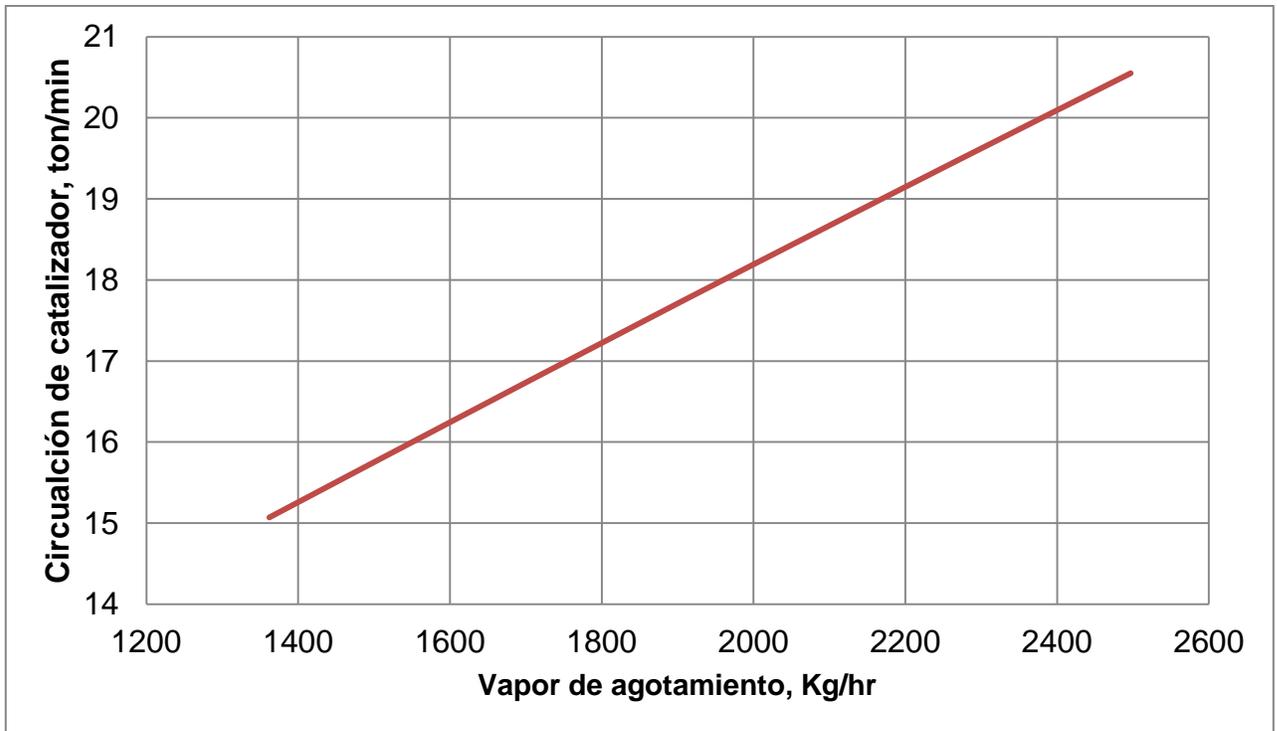


Figura 3.7. Dependencia de la circulación de catalizador con respecto al flujo de vapor de agotamiento.

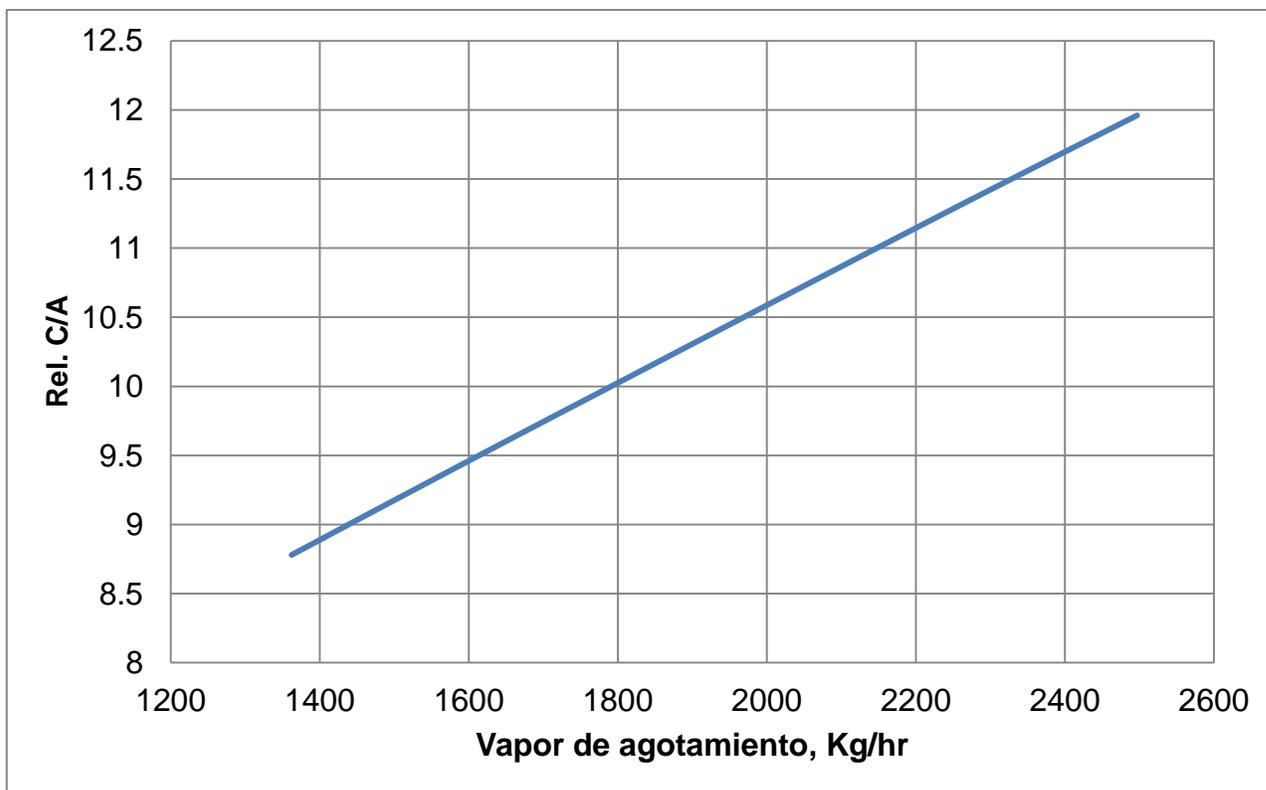


Figura 3.8. Dependencia de la relación catalizador/aceite con respecto a el flujo de vapor de agotamiento.

Al hacer el análisis de esta variable, se encontraron resultados muy sobresalientes sobre el efecto que tiene el vapor de agotamiento para estabilizar la planta, al reducir el vapor de agotamiento, el despojamiento de los hidrocarburos ocluidos en el catalizador se ve disminuido y estos al quedar atrapados en los poros del catalizador, tienden a condensar y propiciar la formación de coque, esto conlleva a que se eleve la temperatura del regenerador como se muestra en la figura3.6. Al haber más energía en el regenerador, la unidad demanda menos cantidad de catalizador circulante, por lo que la circulación de catalizador y la relación catalizador/aceite se ven disminuidas, como se muestra en la figura3.7 y 3.8 respectivamente. El flujo de vapor de agotamiento tiene un fuerte impacto sobre la circulación de catalizador, ya que una disminución de 200Kg/hr de vapor provoca un decremento de 1 ton/min de acuerdo a la figura3.7 en la circulación de catalizador; el impacto es también significativo para la relación catalizador/aceite, la cual también disminuye.

Recirculación de fondos.

La siguiente variable a analizar es la recirculación de fondos. Actualmente la unidad opera sin recircular fondos, pero esta puede recircular hasta 2% en masa de la carga fresca, lo que equivale aproximadamente a 350 BPD. A continuación se muestran los resultados del efecto de la recirculación de fondos hasta un valor máximo de 350 BPD.

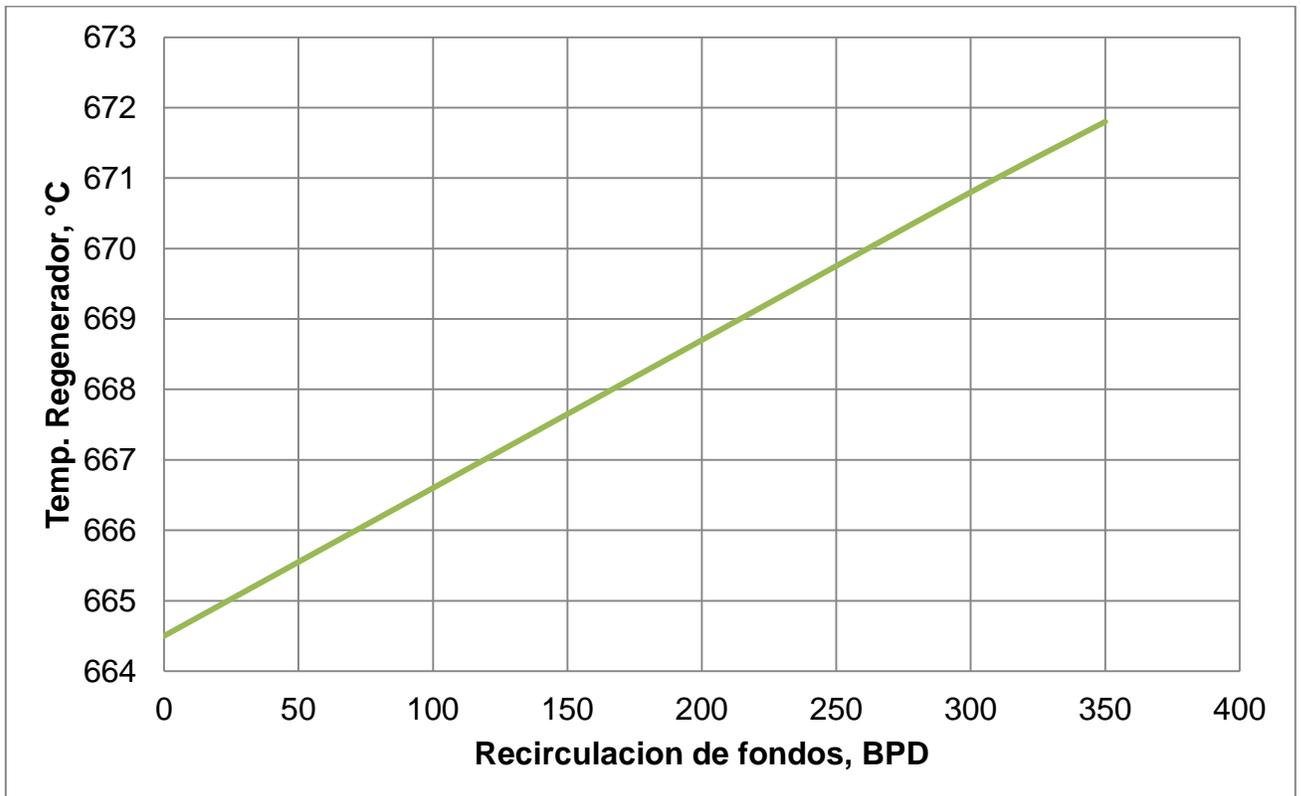


Figura 3.9. Dependencia de la temperatura del regenerador con respecto a la recirculación de fondos.

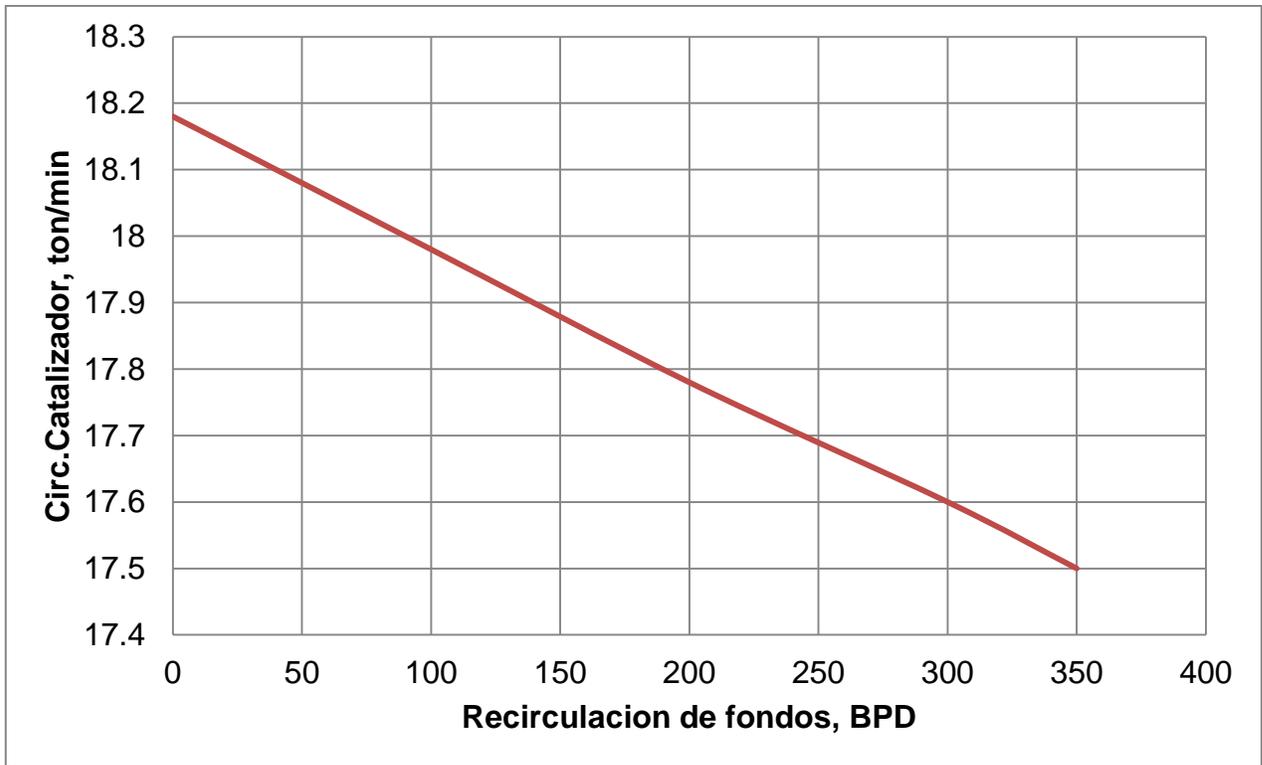


Figura 3.10. Dependencia de la circulación de catalizador con respecto a la recirculación de fondos.

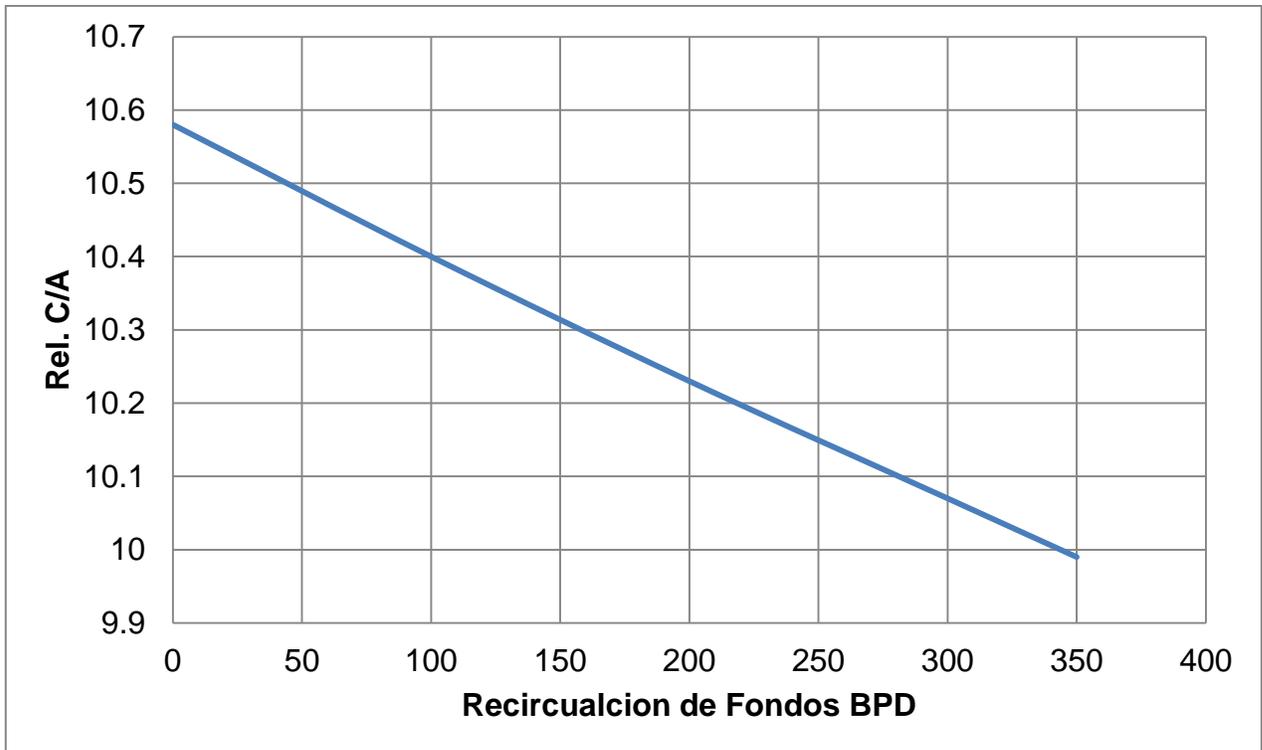


Figura 3.11. Dependencia de la relación catalizador/aceite con respecto a la recirculación de fondos.

Los fondos de la fraccionadora, es el producto FCC con mayor contenido de carbón residual, los cuales al ser recirculados al riser, incrementan el carbón residual en la carga, por lo que esto suministra una mayor cantidad de coque, el cual al ser quemado en el regenerador eleva la temperatura del mismo y disminuye la circulación de catalizador.

El reciclo de fondos es una opción viable para compensar el déficit de coque que se tiene al procesar una carga HDT, aunque esta acción no tenga un impacto tan importante desde el punto de vista operativo como la disminución del vapor de agotamiento, ya que recircular 350 BPD únicamente disminuye 0.7ton/min la circulación de catalizador, de acuerdo a la figura3.10, incrementando la temperatura del regenerador únicamente en 8 °C de acuerdo a la figura3.9.

Temperatura de reacción.

La temperatura de reacción es la variable técnicamente más factible de cambiar por el operador de la unidad. La temperatura de reacción se alcanza al ponerse en contacto el catalizador regenerado con la carga en el riser. La temperatura de reacción en el riser se puede establecer de manera manual o con control en cascada, que abre o cierra la válvula tapón del catalizador regenerado para regular la cantidad de catalizador caliente que entra en el riser y elevar así la transferencia de calor hacia la carga.

Esta manera de cambiar la temperatura de reacción cambia la velocidad de circulación de catalizador y por lo tanto la relación catalizador/aceite, tal como se muestra en la figura 3.12 y 3.13 respectivamente. Actualmente la unidad opera a 524°C a la salida del riser.

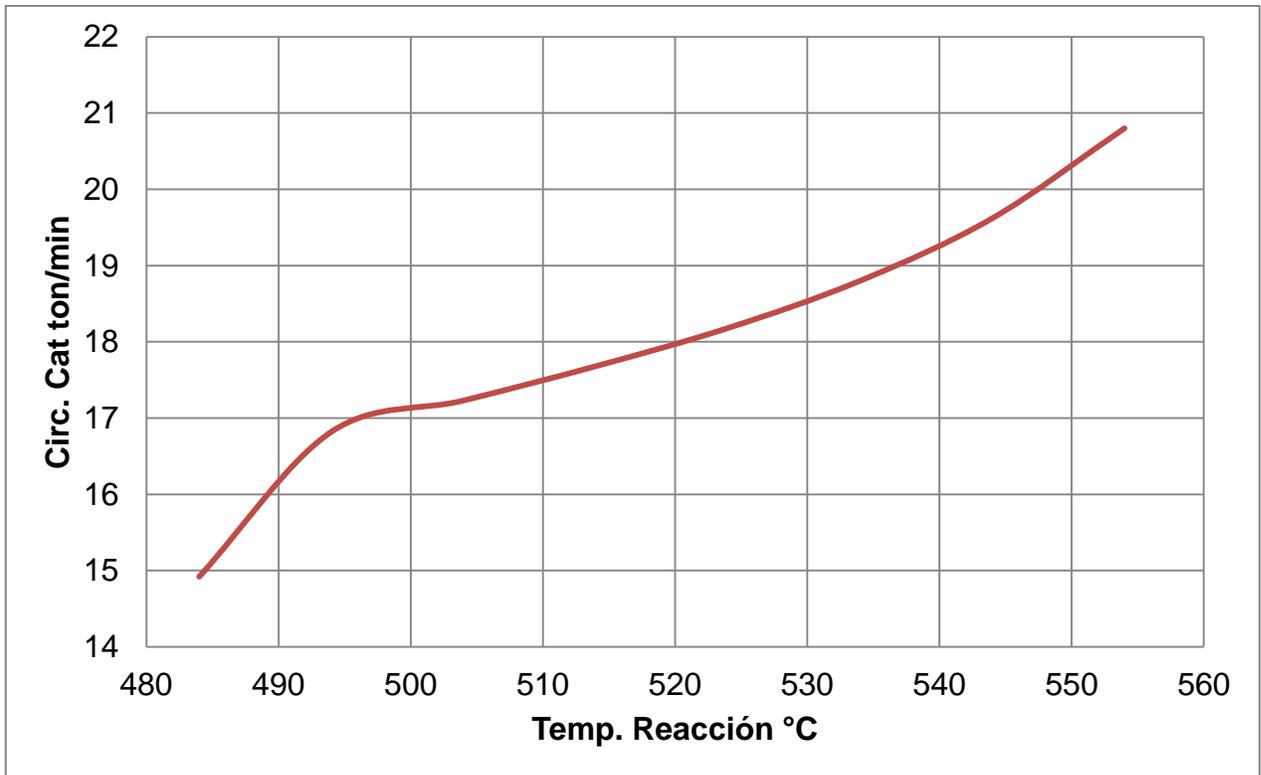


Figura 3.12. Dependencia de la circulación de catalizador con respecto la temperatura de reacción.

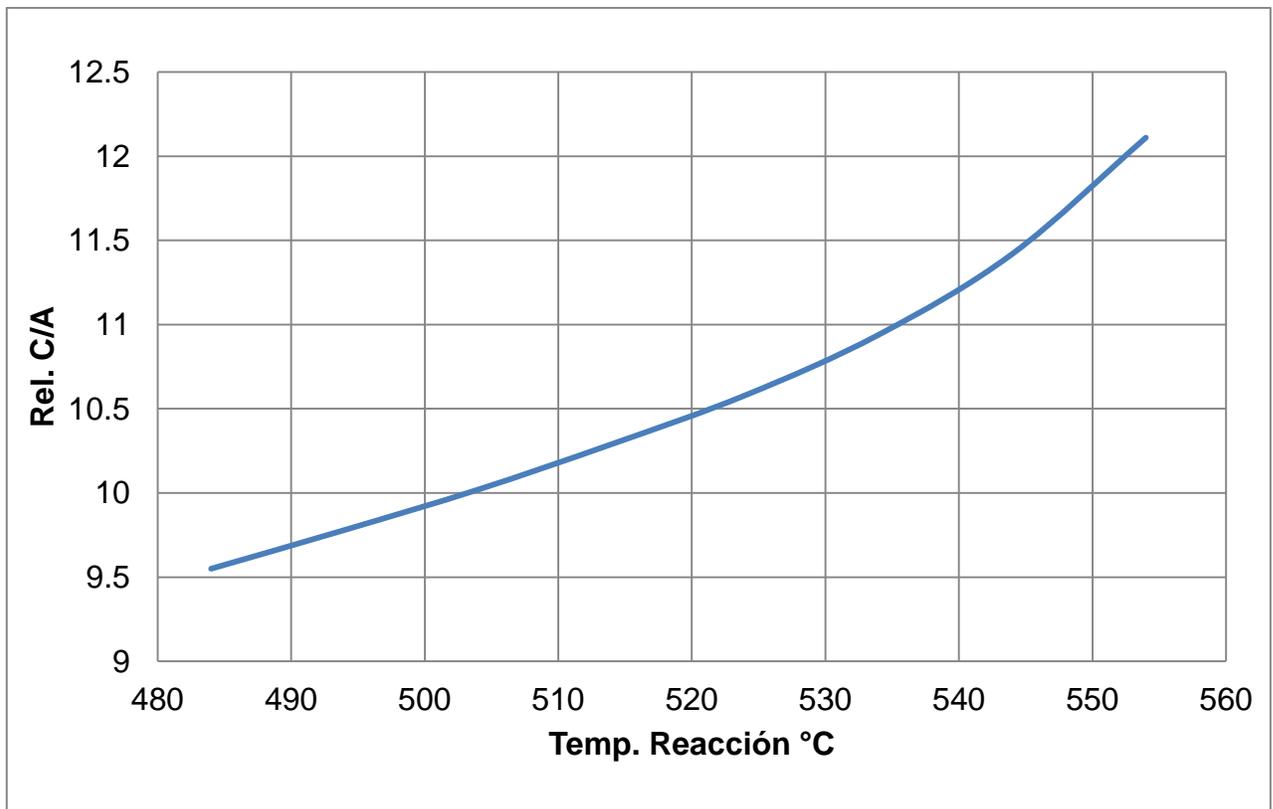


Figura 3.13. Dependencia de la relación catalizador/aceite con respecto a la temperatura de reacción.

Al incrementar la temperatura del riser, favorece la conversión, ya que las reacciones de desintegración son endotérmicas y estas se ven favorecidas al incrementarse la temperatura de reacción, esto aunado con una mayor circulación de catalizador el cual genera un mayor contacto de catalizador con la carga, incrementan la conversión y con ello incrementa la formación de coque catalítico. Esto provoca el aumento de la temperatura del regenerador como se muestra en la figura 3.14.

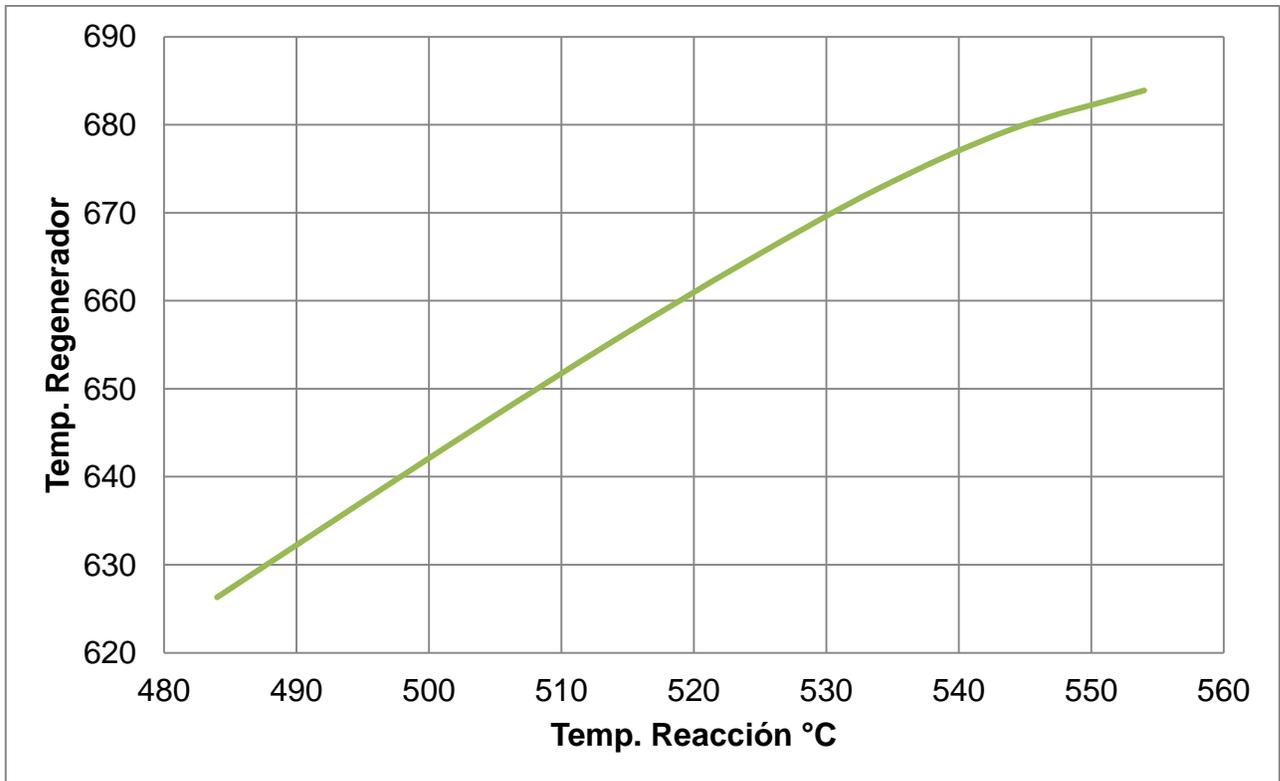


Figura 3.14. Dependencia de la temperatura del regenerador con respecto la temperatura de reacción.

Temperatura de precalentamiento de carga.

El precalentamiento de la carga depende de la configuración del tren de calentamiento de la unidad; la principal fuente del calentamiento de la carga proviene de las corrientes de fondos de la fraccionadora (ACL y fondos), así como de equipos auxiliares, tales como intercambiadores de calor con otras corrientes de proceso o calentadores a fuego directo. Actualmente la unidad opera con una temperatura de precalentamiento de 210°C, siendo esta su temperatura mínima y como temperatura máxima de 221°C. A continuación se muestran los resultados obtenidos del análisis de la temperatura de carga.

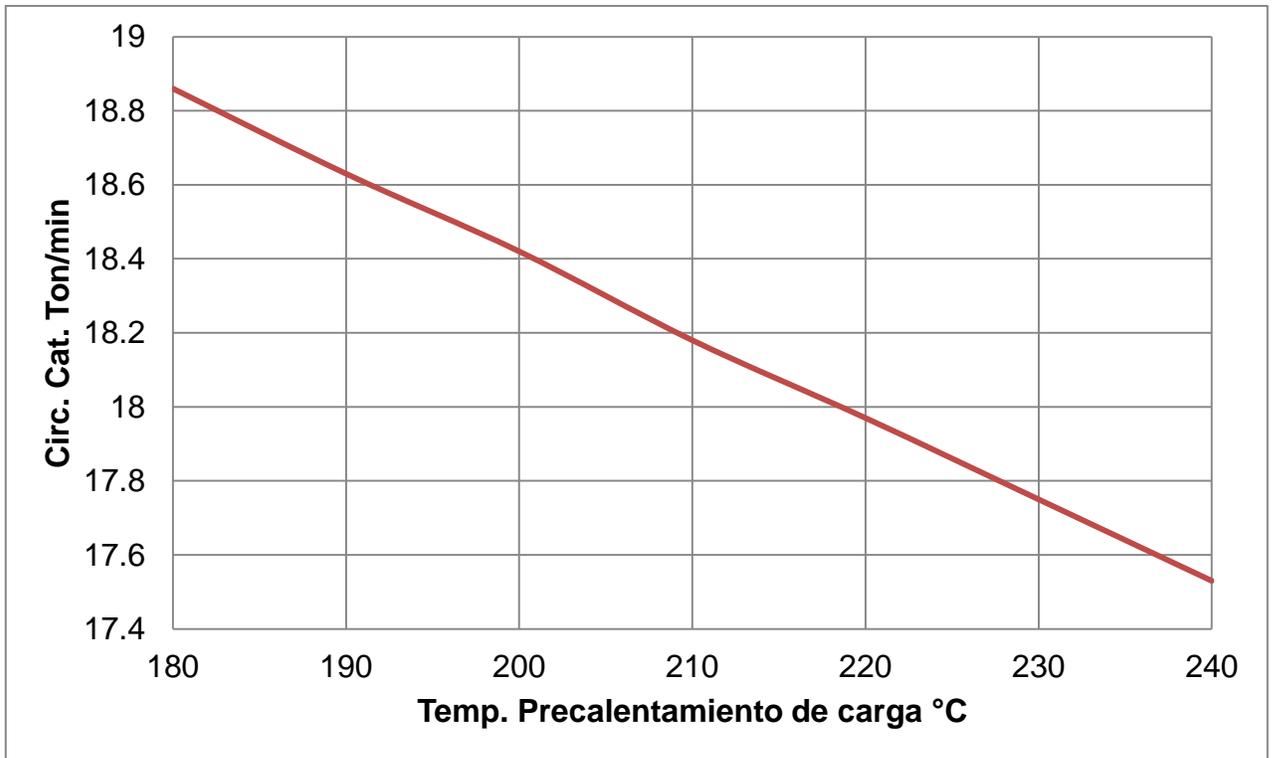


Figura 3.15. Efecto de la temperatura de pre calentamiento de carga sobre de la circulación de catalizador.

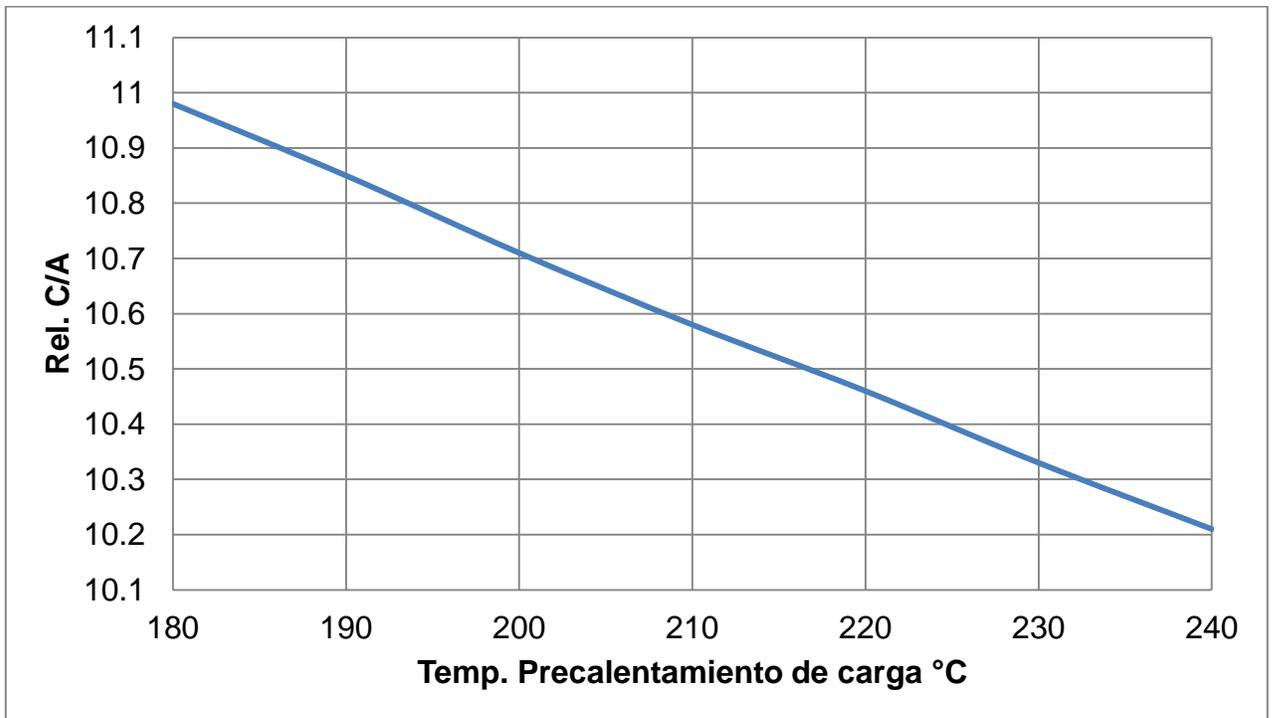


Figura 3.16. Efecto de la temperatura de pre calentamiento de carga sobre la relación catalizador/aceite.

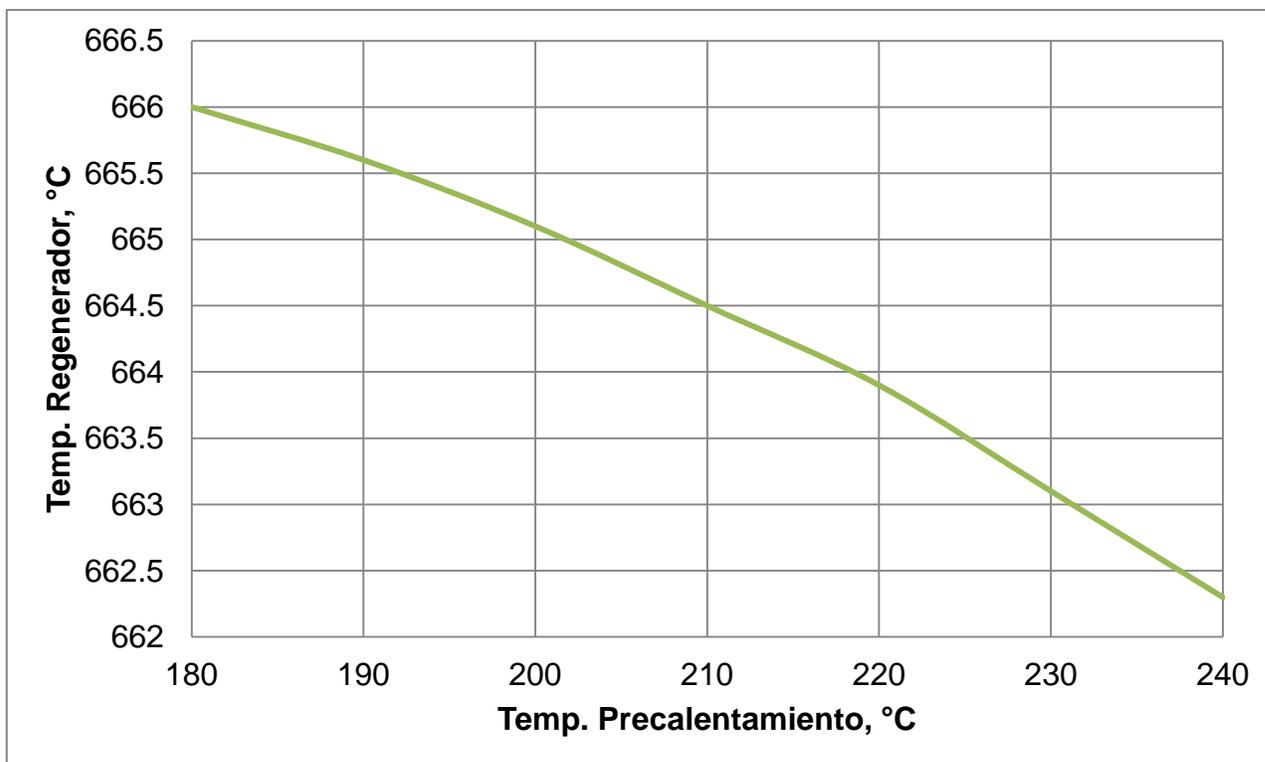


Figura 3.17. Efecto de la temperatura de precalentamiento de carga sobre de la temperatura del regenerador.

Al incrementar la energía suministrada por el aumento del precalentamiento de carga, la unidad disminuye la cantidad de catalizador circulante para contrarrestar dicho efecto; al haber una menor cantidad de catalizador circulante la temperatura del regenerador disminuye ligeramente, ya que el efecto del aumento de la temperatura de precalentamiento no es muy importante para este caso de estudio, ya que al aumentar de 210°C a 240°C (30°C), el catalizador circulante disminuye únicamente 0.8 ton/min y la temperatura del regenerador disminuye solamente 2.5°C, de acuerdo a las figuras 3.15 y 3.17.

Flujo de aire al regenerador.

El procesamiento de carga hidrotratada demanda una combustión más completa en el regenerador, es decir, con menor cantidad de CO y mayor cantidad de O₂ y CO₂ en los gases de combustión, esta demanda en la combustión es debido a

requerimientos energéticos en el regenerador. Para ello es necesario un mayor flujo de aire en el regenerador. Actualmente el soplador del regenerador opera a 60.98 MMSCFD (42,350 SCFM), lo que equivale al 94% de su capacidad máxima de 64.8 MMSCFD (45,000 SCFM), por lo que el rango de maniobra para dicha variable es reducido. Por ello solo se realizó una simulación operando a su máxima capacidad, pero este cambio en el flujo de aire prácticamente no genero ningún efecto en la circulación de catalizador ni en la temperatura del regenerador. Por lo que esta variable para el caso de Talara no tiene un efecto significativo.

Con lo observado en los resultados de las variables de operación, es necesario realizar las siguientes acciones operativas para estabilizar la unidad FCC y garantizar la operación con gasóleos hidrotratados:

- Disminución del flujo de vapor de agotamiento.
- Disminuir la temperatura del riser.
- Incrementar la recirculación de fondos al riser.
- Aumentar la temperatura de precalentamiento de la carga.

Con el objetivo de disminuir la circulación de catalizador y aumentar la temperatura del regenerador dentro de valores factibles de operación. Para encontrar la combinación de las variables anteriores que permita dicha factibilidad operativa, se construyó la tabla 3.11, donde se muestra de forma esquemática el efecto de las variables de operación sobre los parámetros antes mencionados, para así conocer el rango de valores en donde deberá ser operada la unidad.

Tabla 3.11. Resumen del análisis de las variables de operación.

Caso/variable	Vapor agot. kg/hr	T. Riser °C	Rec. Fondos BPD	T. Carga. °C	CC. Ton/min	Cat/Ac	T. Reg. °C
Real 0% HDT	1,998	524	0	210	12.7	6.37	715
Sim. 0% HDT	1,998	524	0	210	14.31	7.9	715
Sim. 100% HDT	1,998	524	0	210	18.28	10.64	663.7
Vapor de Agotamiento kg/hr							
V1	1,816	524	0	210	17.3	10.07	671.8
V2	1,589	524	0	210	16.19	9.43	682
V3	1,362	524	0	210	15.07	8.78	693.8
Temperatura de riser, °C							
TR1	1,998	514	0	210	17.68	10.29	655.5
TR2	1,998	504	0	210	17.23	10.02	646
TR3	1,998	494	0	210	16.82	9.78	636.2
TR4	1,998	484	0	210	14.92	9.55	626
Reciclo de fondos, BPD							
RF1	1,998	524	100	210	17.98	10.4	666.6
RF2	1,998	524	200	210	17.8	10.23	668.7
RF3	1,998	524	300	210	17.6	10.07	670.8
RF4	1,998	524	350	210	17.5	9.99	671.8
T. Precalentamiento, °C							
TP1	1,998	524	0	220	17.97	10.46	663.1
TP2	1,998	524	0	230	17.75	10.33	662.3
TP3	1,998	524	0	240	17.53	10.21	661.5

3.5 Simulación de casos operables procesando 100% gasóleos HDT.

La tabla 3.11 permite conocer los rangos en que las variables de operación generan casos viables de operación, es decir, en donde no se rebasan las condiciones de diseño de los equipos mayores, así como las limitaciones operativas de la unidad, las cuales se muestran en la tabla 3.12.

Tabla 3.12. Limitaciones operativas de la UFCC Talara.

Variable	Valor mínimo	Valor máximo
Flujo de Carga Fresca, BPD	12,000	19,000
Temperatura de Precalentamiento, °C	210	221
Temperatura de Reacción, °C	487.7	524 a 50 psig
Circulación de Catalizador, Ton/min	12	14.8
Relación catalizador/aceite	6.0	8.5
Vapor de Agotamiento, Kg/hr	1,000	4,000
Temperatura del regenerador, °C	650	732.2 a 50 psig

Además de cumplir con las limitaciones operativas de la tabla 3.12, la refinería tiene como objetivos de producción las prioridades mostradas en la tabla 3.13.

Tabla 3.13. Limitaciones operativas de la UFCC Talara.

Prioridad	Descripción	Valor Objetivo
1	Octanaje de la nafta	93.0 RON mínimo
1 A	Rendimiento de la nafta	58.0 % vol. mínimo
2	Rendimiento de ACL	Libre
3	Rendimiento de GLP	Libre
3 A	Contenido de propanos en la corriente C3+C4	45% vol. min

Mediante la simulación del proceso FCC se obtuvieron las nuevas condiciones de operación y el rendimiento de productos del convertidor de la unidad FCC, para que pueda ser operable dentro, o cercanamente de las limitaciones mostradas en la tabla 3.12 y cumpliendo los objetivos de la tabla 3.13, los casos operables son

los mostrados en la tabla 3.14, donde se muestran las condiciones actuales de operación y las proyecciones de los cambios en la unidad al procesar carga 100% HDT.

Tabla 3.14. Casos con factibilidad técnica (operables) procesando 100% carga HDT.

	Op. Actual	Sim. Base	Sim. 1	Sim.2	Sim.3	Sim.4
Flujo Carga, BPD	17,800	17,800	17,800	17,800	17,800	19,000
Recirculación, BPD	0	0	350	350	350	350
Temp. Carga, °C	210	210	220	220	220	220
Rel. Cat/aceite	6.37	7.90	7.59	7.95	8.05	8.11
CC ,ton/min	12.70	14.31	13.3	13.93	14.11	15.15
Temp. riser, °C	524	524	494	510	520	520
Temp. regenerador	715	715	673	687.3	699.1	697.6
%CCR	0.07	0.15	0.12	0.11	0.09	0.13
Vapor agotamiento, kg/hr	1,998	1,998	1,362	1,362	1,300	1,300
Flujo aire MMSCFD	60.98	60.98	61	61	61	61
O ₂ %mol en gas de combustión.	0.39	0.40	3.56	2.93	2.52	1.36
CO %mol en gas de combustión.	9.2	9.18	4.65	4.65	4.53	6.68
CO ₂ %mol en gas de combustión.	11.1	11.41	11.06	11.52	11.85	11.24
Gas Seco % peso.	4.26	4.30	3.44	3.73	4.02	3.99
Total Propanos % vol.	17.51	18.96	16.76	17.51	18.18	18.07
Total Butanos %vol.	14.98	13.46	14.22	14.60	14.91	14.84
GLP % vol.	32.49	32.42	34.42	35.84	37.11	36.9
Propanos en C ₃ +C ₄ %vol.	53.89	58.48	54.10	54.52	54.93	54.91
Gasolina % vol.	55.91	56.30	67.28	66.86	66.09	65.83
ACL % vol.	10.02	10.21	6.71	6.23	6.03	6.12
Fondo %vol.	11.77	9.69	3.65	3.37	3.29	3.37
Coque % peso	7.46	7.28	5.73	5.89	5.98	5.98
Conv. % vol.	81.17	80.09	89.64	90.39	90.68	90.51
RON	94.00	93.45	89.57	91.7	92.85	92.85
Azufre en gasolina ppm	600	720	54	51	50	50

La simulación 1, muestra el resultado de la combinación de las variables señaladas en la tabla 3.11, con esta combinación se obtiene un caso operable de la unidad, ya que las condiciones se encuentran dentro de los límites de operación de la tabla 3.12, pero en cuanto a los objetivos operacionales de la tabla 3.13, el RON se encuentra 3.5 unidades por debajo de los objetivos. Este decremento en el RON se debe a la disminución en la temperatura de reacción, lo que dio origen a la simulación 2, en el cual únicamente se aumentó la temperatura de reacción a 510°C, esto mejoro 2.2 unidades de RON, por lo que opto por aumentar la temperatura de reacción 10 grados más dando lugar a la simulación 3, en donde se tiene un RON de 92.85, únicamente 0.15 unidades debajo del RON solicitado. Este aumento en la temperatura de reacción provoca un cambio en la temperatura del regenerador y de la circulación de catalizador, así como la relación catalizador/aceite, para que estas aun cayeran dentro del rango operativo se disminuyó el flujo de vapor de agotamiento a 1,300 Kg/hr dando como resultado una circulación de catalizador y una relación catalizador 0.7 y 0.5 unidades por debajo de los límites de la unidad respectivamente, por lo que lo convierte en el caso más factible, ya que es el que mejor cumple los objetivos operacionales, sin exceder los límites operativos.

El aumento de la temperatura de reacción de la simulación 1 a la simulación 3 con el objetivo de aumentar el RON, se tiene un efecto adverso en donde se sacrifica el rendimiento a gasolina, ya que este disminuye 1% vol., mientras que el rendimiento a GLP aumenta 2% vol., esto debido a que al aumentar la temperatura de reacción y a que la carga HDT es más desintegrable, hay una sobredesintegración de una fracción de la nafta para dar un mayor rendimiento a GLP y disminuyendo consecuentemente el de gasolina, los rendimientos de ACL y fondos disminuyen menos de 1 % vol. por efecto de la dependencia que existe de la conversión con la temperatura de reacción.

La simulación 4 es el caso en donde la unidad se encuentra operando a su máxima capacidad en de procesamiento (19,000 BPD) procesando 100% de carga HDT; este escenario es factible ya que la temperatura del regenerador y la

relación catalizador/aceite se logran mantener dentro de los límites de operación, aunque la circulación de catalizador se encuentre 0.3 ton/min arriba del límite de operación estable, este ligero incremento lo podría absorber la unidad FCC para una operación estable. En cuanto a la conversión y los rendimientos con el incremento del volumen de carga, estos se mantienen, pero el rendimiento volumétrico real de los productos de reacción aumenta por el procesamiento de un mayor volumen de carga.

Con los resultados de las simulaciones en los casos técnicamente factibles para garantizar la operación estable de la unidad con el incremento volumétrico de los rendimientos a ligero y gasolina, la UFCC de la Talara tendrá un margen de rentabilidad mayor al hacer un balance técnico-económico por la refinería.

3.6 Protocolo de Cambio de carga y recomendaciones operativas.

En la figura 3.18 se muestra la secuencia de pasos que se debe realizar para la sustitución gradual de carga y los ajustes operacionales que se deben realizar a la unidad para mantenerla operando de manera estable durante el cambio de carga.

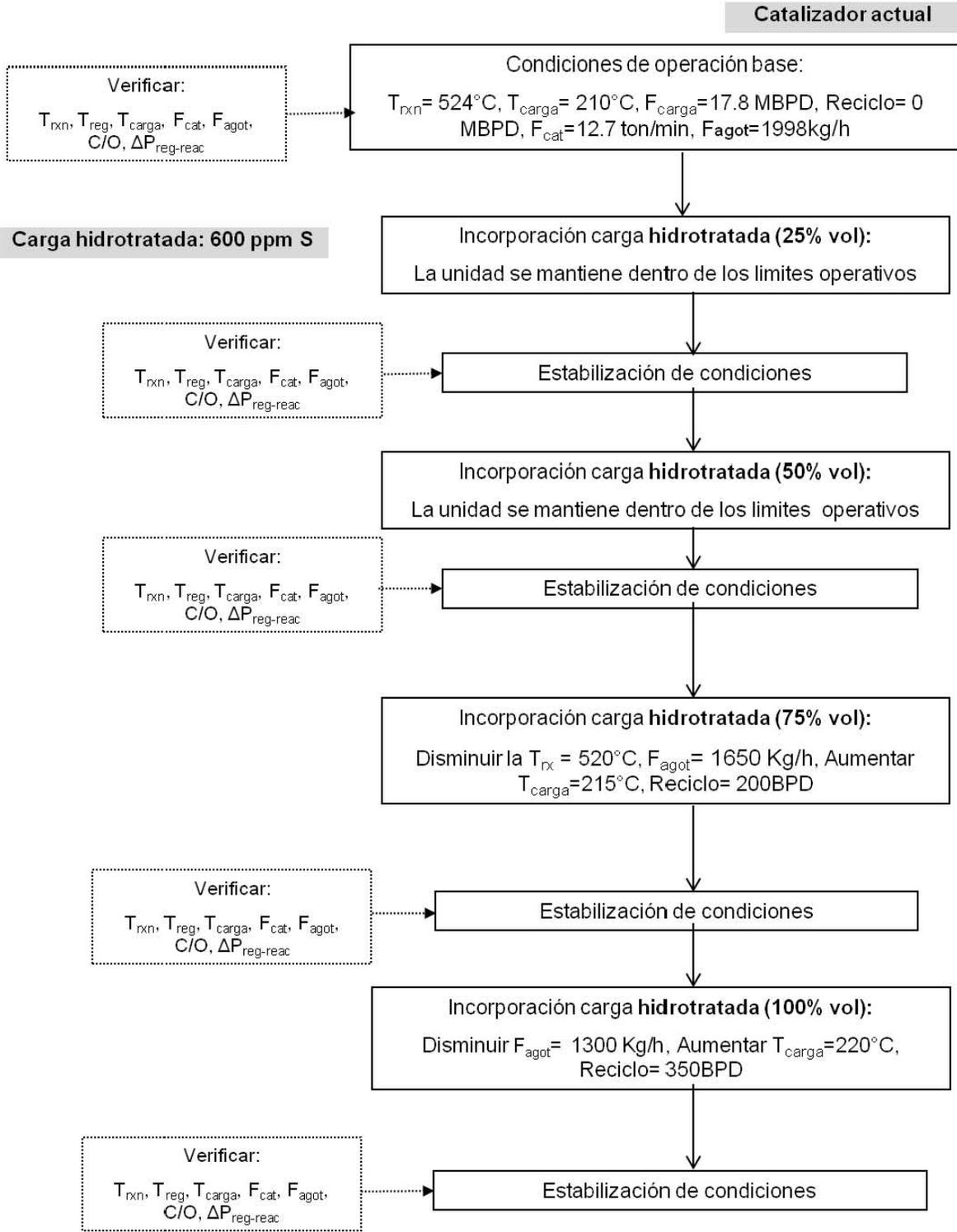


Figura 3.18. Protocolo de cambio de carga.

En la figura 3.18 se observa que la unidad se mantiene dentro de los límites establecidos en la tabla 3.12 hasta cuando se ha sustituido un 50% en volumen de carga HDT, debido a que la carga actual al contener residuos, tiene un aporte significativo en el Δ coque, por lo que la descompensación térmica no es tan notoria hasta procesar el 75 % de carga HDT, en donde se debe comenzar la reducción del vapor de agotamiento y comenzar a recircular fondos, con el fin de incrementar la temperatura del regenerador y disminuir la circulación de catalizador.

A continuación se muestran recomendaciones de operación adicionales.

- Se puede disminuir la temperatura del riser por debajo de 520°C al realizar el cambio de carga, pero esto tendrá como consecuencia la disminución del octano de la gasolina, dicho efecto puede ser resuelto con la adición de un aditivo para incrementar el octano, pero desde el punto de vista operativo se recomienda mantener esta temperatura y modificar en su lugar el vapor de agotamiento, el reciclo de fondos y la temperatura del precalentamiento de carga.
- Aumentar el vapor de dispersión de carga, ya que con esto se disminuye la circulación de catalizador y esto permite aumentar la diferencial de presión, en caso de que se vea modificada debido a la expansión volumétrica producida por el mayor rendimiento de ligeros.
- Se recomienda aumentar la capacidad de precalentamiento de carga, siempre y cuando no se rebase la temperatura de 360°C, en donde se puede producir coquización de la carga. Este aumento se puede lograr intercambiando más energía con las corrientes de fondo y ACL o en su defecto instalar un calentador a fuego directo que suministre dicha carga. Aumentar más de 220°C el calentamiento de la carga ayudara a disminuir la temperatura de reacción un poco más o disminuir en menor medida el flujo de vapor de agotamiento
- El estudio se llevó a cabo sin cambiar la formulación al catalizador actual, pero como recomendación con respecto a éste punto sería reformular el

catalizador por uno que produzca más coque es decir con mayor actividad de matriz, otro aspecto importante es adicionar un promotor de combustión al inventario de catalizador con aproximadamente 1ppm de platino en el catalizador, ya que como se puede observar en la tabla 3.10 el procesamiento de cargas hidrotratadas demanda energía la cual provendrá de la combustión completa.

- Verificar la capacidad de las bombas de alimentación ya que debido al cambio de las propiedades de la carga por una más ligera puede provocar que estas caviten o se vea afectada su eficiencia.
- En cuanto a la fraccionadora principal aunque no fue uno de los alcances de este estudio, se deberá verificar la funcionalidad de la misma pues con el incremento en el volumen del efluente del reactor, esto podría sobrepasar la capacidad de diseño y se podría tener inundamiento de platos lo cual este desajuste estaría relacionado al desequilibrio en el perfil de temperaturas y consecuentemente afectar todas las demás torres de la sección de recuperación de vapores.

4 Capítulo IV. Conclusiones.

- A partir de los resultados del estudio realizado se logró demostrar la factibilidad técnica de que la UFCC de la refinería de Talara de Petróleos del Perú **puede operar de manera estable dentro de los límites operativos de la planta procesando 100% gasóleos HDT, más aún se podrá cumplir con los objetivos de producción de la refinería (ver tabla 3.13) y sin modificar la formulación del catalizador actual o adquirir un nuevo catalizador puesto esto implica altos costos por una reformulación y problemas en la logística de sustitución del inventario de catalizador FCC;** bajo las siguientes condiciones de operación: Flujo de carga fresca de 17,800 BPD, temperatura de precalentamiento de carga de 220°C, temperatura de reacción de 520°C, recirculación de fondos de 350 BPD, flujo de vapor de agotamiento de 1,300 Kg/hr.
- El rendimiento actual de gasolina se logró incrementar hasta en un 10% vol., pues tan solo un incremento de 1%vol., procesando 17,800 BPD equivale a 178 BPD de gasolina, de manera que el volumen incrementado en **10% vol., equivale a incrementar la producción en 1,780 BPD de gasolina catalítica** con lo que esto conlleva a una mejora en la rentabilidad de la planta y de la refinería en general.
- En cuanto a la calidad de los productos de la UFCC con el procesamiento de carga hidrotratada, se logró obtener gasolina catalítica con 50 ppm de azufre, y tomando en cuenta la contribución al pool de gasolinas (Reformación y alquilado), la mezcla final tendrá menos de 30 ppm de azufre. Referente a las emisiones SO_x al medio ambiente estas se ven reducidas significativamente.

- Al procesar cargas con mucho menor concentración de metales contaminantes (V, Ni, Fe, Cu), se esperan menores tasas de reposición de catalizador fresco de hasta 1 tonelada menos para mantener la actividad MAT del catalizador.

Referencias Bibliográficas.

- [1]. Reza Sadeghbeigi. "Cracking Catalytic Handbook". Segunda Edición. Gulf Professional Publishing. Houston Texas. 2000.
- [2] James G. Speight. "The Chemistry and Technology of Petroleum". Cuarta Edición. CRC Press. 2007.
- [3] Sotelo Salazar Daniel. "Beneficios del proceso de hidrotratamiento de gasóleos de carga a FCC". Revista del centro de investigación de la Universidad La Salle. México Distrito Federal. Año 2000.
- [4]. John S. Magee. "Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology". Ed. Elsevier. Holanda 1993.
- [5]. Avelino Corma, Wojciechowski Bohdan. "Catalytic Cracking: Catalyst, Chemistry and Kinetics". New York 1986.
- [6]. Paul B. Venuto. "Fluid Catalytic Cracking with zeolite catalysts". Marcel Dekker, Inc. Texas 1979.
- [7]. Moreno Montiel Miriam. Tesis "Modelamiento de un reactor de microactividad para la evaluación de catalizadores del proceso de desintegración catalítica: modelos de desintegración y desactivación". UAM Iztapalapa. 2004.
- [8]. Sauvanaud Laurent. Tesis "Desarrollo de un micro-reactor de lecho transportado y su aplicación al estudio del craqueo catalítico". Universidad Politécnica de Valencia. 2004.
- [9]. Hernández Barajas José Roberto. Tesis "Simulación dinámica del proceso FCC". Instituto Tecnológico de Celaya. 2003.
- [10]. Aguilar Pérez Gabriel. Tesis "Optimización energética de una planta de hidrotratamiento de crudo pesado, usando información experimental obtenida a escala piloto". Instituto Politécnico Nacional. 2004.

Anexo I Lista de Tablas

Tabla 1.1. El crudo y sus fracciones.....	1
Tabla 1.2.Reacciones que ocurren en el proceso FCC.....	10
Tabla 1.3. Composición de un catalizador FCC.	13
Tabla 1.4. Calor liberado por reacciones de combustión.	17
Tabla 1.5. Características de una carga para producir máxima gasolina.	36
Tabla 1.6. Clasificación de las variables de operación del proceso FCC.	37
Tabla 1.7. Comparación de las propiedades un gasóleo antes y después de hidrotratamiento.	50
Tabla 2.1. 21 lumps cinéticos y una breve descripción.	61
Tabla 2.2. Conexiones entre los 21 lumps.	64
Tabla 2.3. Comparación de los resultados de simulación con datos de campo, del caso de referencia UFCC Tula II antes del cambio de carga HDT.....	73
Tabla 2.4. Resultados de la simulación del efecto de procesar gasóleo HDT, manteniendo las otras variables.....	75
Tabla 3.1. Principales datos mecánicos de unidad.	79
Tabla 3.2. Propiedades de diferentes Gasóleos.....	80
Tabla 3.3. Propiedades de la carga de proceso actual de Talara.	81
Tabla 3.4. Propiedades de catalizador fresco y equilibrio de uso actual.	85
Tabla 3.5. Datos operativos de la UFCC de Talara.....	86
Tabla 3.6. Análisis cromatográficos de productos ligeros.	89
Tabla 3.7. Caracterización y rendimiento de productos líquidos.	90
Tabla 3.8. Comparación de resultados de la simulación base con datos de campo para el caso de estudio.	92
Tabla 3.10. Efecto de sustitución gradual de carga HDT en la UFCC Talara.....	97
Tabla 3.11. Resumen del análisis de las variables de operación.....	120
Tabla 3.12. Limitaciones operativas de la UFCC Talara.	121
Tabla 3.13. Limitaciones operativas de la UFCC Talara.	121
Tabla 3.14. Casos con factibilidad técnica (operables) procesando 100% carga HDT.....	122

Anexo II Lista de Ilustraciones

Figura 1.1. Configuración General de una refinería.	5
Figura 1.2. Diagrama general de precalentamiento de carga.....	6
Figura 1.3. Contribuciones energéticas al balance energético en agotador-regenerador.....	21
Figura 1.4. Diagrama general del fraccionador principal.	23
Figura 1.5. Diagrama típico de una unidad recuperadora de vapores URV.	27
Figura 1.6. Esquema típico de una unidad de endulzamiento con aminas.	28
Figura 1.7. Proceso Merichem (endulzamiento y extracción).....	29
Figura 1.8. Tipos de arreglos mecánicos en UFCC. A. Unidad disgregada. B. Unidad aglomerada.	40
Figura 1.9. Hidrodesmetalización del níquel.....	43
Figura 1.10. Hidrodesmetalización del vanadio.....	44
Figura 1.11. Mecanismo de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.....	45
Figura 1.12. Desnitrogenación de una molécula orgánica nitrogenada.....	47
Figura 1.13. Contribuciones al Δ coque con carga hidrotratada.....	54
Figura 2.1. Modelo cinético de 3 agrupamientos.....	58
Figura 2.2. Clasificación química de los 21 lumps cinéticos.....	60
Figura 2.3. Diagrama de reacciones para el modelo de 21 lumps.	63
Figura 2.4. Datos necesarios para la calibración del simulador.	71
Figura 3.1. Comportamiento de la circulación de catalizador al aumentar el procesamiento de gasóleo HDT.	99
Figura 3.2. Comportamiento de la relación catalizador/aceite al aumentar el procesamiento de gasóleo HDT.....	100
Figura 3.3. Comportamiento de la temperatura del regenerador al aumentar el procesamiento de gasóleo HDT.....	101
Figura 3.4. Cambio en los rendimientos de los productos FCC al aumentar el procesamiento de carga HDT.....	103
Figura 3.5. Reducción del contenido de azufre en gasolina catalítica al aumentar el procesamiento de gasóleo HDT.....	104

Figura 3.6. Dependencia de la temperatura del regenerador con respecto al flujo de vapor de agotamiento.....	107
Figura 3.7. Dependencia de la circulación de catalizador con respecto al flujo de vapor de agotamiento.....	108
Figura 3.8. Dependencia de la relación catalizador/aceite con respecto a el flujo de vapor de agotamiento.....	109
Figura 3.9. Dependencia de la temperatura del regenerador con respecto a la recirculación de fondos.	110
Figura 3.10. Dependencia de la circulación de catalizador con respecto a la recirculación de fondos.	111
Figura 3.11. Dependencia de la relación catalizador/aceite con respecto a la recirculación de fondos.	112
Figura 3.12. Dependencia de la circulación de catalizador con respecto la temperatura de reacción.	114
Figura 3.13. Dependencia de la relación catalizador/aceite con respecto la temperatura de reacción.	115
Figura 3.14. Dependencia de la temperatura del regenerador con respecto la temperatura de reacción.	116
Figura 3.15. Efecto de la temperatura de precalentamiento de carga sobre de la circulación de catalizador.	117
Figura 3.16. Efecto de la temperatura de precalentamiento de carga sobre la relación catalizador/aceite.....	117
Figura 3.17. Efecto de la temperatura de precalentamiento de carga sobre de la temperatura del regenerador.....	118
Figura 3.18. Protocolo de cambio de carga.....	125

Anexo III Notación.

%CCR	Porcentaje en peso de carbón en el catalizador regenerado.
ACL	Aceite cíclico ligero.
ACP	Aceite cíclico pesado.
C/A	Relación catalizador/aceite.
CC	Circulación de catalizador.
FCC	Fluid Catalytic Cracking, proceso de desintegración catalítica.
Gasóleo HDT	Gasóleo hidrotrotratado.
GOPV	Gasóleo pesado de vacío.
GOV	Gasóleo virgen, compuesto por gasóleos atmosféricos y de vacío.
HDM	Hidrodeshmetalización.
HDN	Hidrodeshnitrogenación.
HDS	Hidrodeshsulfuración.
HDT	Hidrotrotratamiento.
Ppm	Partes por millón masa.
RON	Research Octane Number, parámetro que determina la capacidad antidetonante de la gasolina.
TFE	Temperatura final de ebullición
TIE	Temperatura inicial de ebullición.
UFCC	Unidad de desintegración catalítica.
ZSM5	Aditivo de catalizador para incrementar RON.