



11 2ej
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

" C U A U T I T L A N "

CRAQUEO CATALITICO FLUIDO ULTRAORTHOFLOW

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

CESAR ANDRES SANCHEZ DECIGA

DIRECTOR DE TESIS: ING. ARIEL BAUTISTA SALGADO



CUAUTITLAN, IZCALLI, EDO. DE MEX. 1990



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 está 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.

INDICE GENERAL .

1. INTRODUCCIÓN.	1
Breve descripción de:	
- Petróleo Crudo.	
- Proceso de Refinación del Petróleo Crudo.	
- Proceso de Desintegración Catalítica.	
- Productos Derivados del Petróleo.	
2. CATALIZADORES DE ZEOLITA.	11
-,Propiedades Generales.	
- Análisis de la aplicación de un modelo cinético para la conversión y selectividad de la desintegración catalítica en reactores de lecho fijo, lecho fluido y lecho en movimiento.	
3. EVOLUCIÓN DEL PROCESO DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA.	57
- Sistema de Reacción.	
- Sistema de Regeneración.	
4. EFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN EN LA GASOLINA OBTENIDA.	90
- Efecto de la Composición de la Alimentación.	
- Efecto de las Condiciones de Operación.	
- Efecto del Catalizador.	
5. PREDICCIÓN DE LA PRODUCCIÓN.	109
- Diversos Métodos de Análisis del Petróleo Crudo.	
- Predicción de la Producción en Base a Dichos Métodos.	
- Balance de Materia y Energía.	
6. CONCLUSIONES.	143

PREFACIO.

Durante el período comprendido entre los años de 1860 a 1885, el producto principal elaborado en una refinería fue el queroseno o aceite de calentamiento. Este período se considera desfavorable para la industria debido a la venta de aceite de calentamiento que contenía bastante gasolina.

De 1885 a 1900 los lubricantes de aceite mineral ganaron el favor del público. Hasta este tiempo los aceites vegetales eran considerados mejores.

De 1900 a 1914 la gasolina empezó a valuararse y en muy pocos años tuvo un desarrollo de lo más útil en los productos de refinación. La demanda vino a ser tan grande que muchos nuevos campos de petróleo fueron descubiertos y perfeccionados los fundamentos de los métodos empleados en la refinación. El proceso de compresión para una recuperación alta de gasolina fue creado y en conjunto con la experiencia práctica guiaron el desarrollo del proceso hacia la desintegración térmica.

De 1914 a la fecha, la demanda siempre en aumento por la gasolina ha originado que las refinerías estén en una constante búsqueda de métodos más eficientes para la obtención de dicho producto. El proceso de desintegración térmica alcanzó rápidamente un alto grado de perfección y los fundamentos de las operaciones de intercambio de calor, absorción, fraccionación, destilación, etc., se fueron desarrollando sobre la práctica. De esta forma también la estructura de los equipos para altas temperaturas y altas presiones fue perfeccionándose. En resumen, toda esta evolución tanto teórica como práctica, ha permitido la creación de la ciencia de la refinación del petróleo crudo, la cual permite la obtención de gasolina y productos ligeros mucho más valiosos.

Esta ciencia de la refinación dió origen a procesos muy interesantes e importantes tales como la desintegración catalítica en fase vapor, reformación catalítica, desulfurización, hidrogenación, etc.

Mediante la conjunción de todos estos procesos, en la actualidad, resulta posible hacer frente a las necesidades de la sociedad, necesidades tales como la insaciable demanda de energéticos y petroquímicos básicos.

De todos estos procesos, el que destaca más dentro del proceso de refinación en general, es la desintegración catalítica en fase vapor.

OBJETIVO GENERAL .

Tomando en consideración la importancia que han adquirido los combustibles para el desarrollo de la vida moderna, específicamente la gasolina, el objetivo fundamental del presente trabajo consiste en efectuar un estudio bibliográfico de la evolución del proceso catalítico de desintegración en fase fluida (desintegración catalítica ultraorthoflow).

Aunque en principio una unidad de desintegración catalítica puede ser diseñada para convertir diferentes tipos de alimentaciones; crudos reducidos, gasóleos, destilados medios, naftas vírgenes, etc., en hidrocarburos de bajo punto de ebullición, en el presente estudio se le dará especial énfasis al objetivo de generar un máximo rendimiento de gasolina de alto octanaje.

Cabe hacer mención al hecho de que únicamente se tratarán los principios generales de operación de dicho sistema, es decir, no se entrará de lleno en cuestiones de diseño.

Dicho estudio dará principio, en el capítulo número uno, con una breve introducción en la cual se analizará a los principales constituyentes del petróleo crudo, se describirá en forma general al proceso de refinación y de igual forma se proporcionará una lista de los principales productos derivados del petróleo.

En el capítulo dos se hará mención a los catalizadores que han originado tan importante desarrollo tratando de describir sus propiedades generales, su mecanismo de acción y su importancia en el desarrollo de las unidades de desintegración catalítica.

En el capítulo tres se tratará fundamentalmente de hacer una descripción, a groso modo, de la evolución de las unidades de desintegración de lecho catalítico, hasta llegar a la unidad de desintegración a contra-escalón o unidad de desintegración catalítica ultraorthoflow. Analizando los cambios ocurridos respecto al equipo y condiciones de operación.

Los efectos de las variables de operación en la conversión y el número de octanaje de la gasolina serán analizados en el capítulo 4. Finalmente, en el capítulo 5, se describirá en detalle un método de análisis de la producción esperada y su importancia en la operación de una unidad de desintegración, así como también un método para llevar a cabo el balance de materia y energía.

En el capítulo 6 se darán las conclusiones al respecto.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

EL PETRÓLEO CRUDO.

El petróleo y el gas natural generalmente asociado con él, se origina de animales acuáticos y materiales vegetales conservados durante varios millones de años. Se encuentra asociado en la actualidad con rocas sedimentarias en depósitos de la costra terrestre con profundidades que van desde los pocos pies hasta varias millas, cuando se perfora la costra de la capa terrestre hasta llegar a los pozos, el petróleo se ve forzado a salir por la presión de los gases encontrados ahí y cuando la presión ya no es suficiente o deja de existir se extrae por otros medios.

El gas natural que está disuelto en el petróleo líquido se encuentra a la misma presión que existe en el depósito de la costra terrestre, está formado principalmente de metano con menos proporción de hidrocarburos saturados más pesados, tales como C_5 , algo de C_6 y C_7 , además de pequeñas cantidades de nitrógeno, dióxido de carbono y helio [44].

Los hidrocarburos C_5 a C_7 se extraen ya sea por compresión o por depuración en un absorbedor. Los más volátiles constituyen la gasolina natural en un 10% del total de la producción, la cual es mezclada con gasolina de otros grados en la refinería. Los gases remanentes se procesan dependiendo de la demanda en varios productos, incluyendo el gas L. P., el petróleo, el negro de humo y el hidrógeno [44].

El petróleo proveniente de las rocas es un líquido viscoso, negruzco o verdoso, cuya gravedad específica a 60°F, es del orden de 1.0 gr/c. c. o alrededor de 8 lbs./galón. El petróleo crudo contiene gran cantidad de compuestos químicos, que varían según su peso molecular desde 16 para el metano, o incluso 2 para el hidrógeno, hasta varios miles; se encuentran en varios grupos estructurales distintos. Como la refinación es prácticamente una operación de separación de la cual la destilación es la más importante, se clasifican los distintos compuestos de acuerdo con su volatilidad; por ejemplo, la nafta liviana tiene un intervalo de punto de ebullición comprendido entre 90 y 200°F. Por el momento sin embargo, se tratará de analizar la estructura de los varios grupos que se encuentran en el petróleo, ya que esto nos dará una idea de la naturaleza general de las modificaciones químicas que deben hacerse para obtener productos

utilizables. A continuación se describirá, brevemente, a cada uno de los diferentes grupos de hidrocarburos.

1. SATURADOS DE CADENA ABIERTA (ALCANOS).

a) n-parafinas (n-alcános). Tienen una cadena recta de hidrocarburos saturados de fórmula empírica $C_n H_{2n + 2}$. Un componente típico de este grupo es el n-heptano. Esencialmente en todo el petróleo crudo, las n-parafinas constituyen la fracción individual más grande; el porcentaje típico de estos compuestos individuales es de 2 a 3% de n-hexano y de 2 a 4% de n-heptano [44]. Sin embargo, las n-parafinas tienen un bajo número de octanaje, siendo de hecho por definición cero el octanaje del n-heptano y, por consiguiente, requieren de extensas modificaciones para la obtención de los productos deseados.

b) Isoparafinas (isoalcános). Estos son hidrocarburos saturados de cadena ramificada, cuya fórmula empírica es $C_n H_{2n + 2}$. Un miembro típico es el 2,2,4-trimetilpentano. Generalmente las isoparafinas tienen un número grande de octano, siendo el octanaje del isooctano (2,2,4-trimetilpentano) 100 por definición y, por lo tanto, son un componente deseable para cualquier crudo, aunque por lo general aparecen en proporciones insignificantes [44].

2. NO SATURADOS DE CADENA ABIERTA (ALQUENOS U OLEFINAS).

Este grupo comprende hidrocarburos de cadena abierta recta o ramificada que tienen uno o más enlaces dobles. Si solamente hay un enlace doble la fórmula empírica es $C_n H_{2n}$. Típicos de este grupo son el alqueno normal, propeno, o bien el alqueno ramificado, isobutileno (más correctamente 2-metilpropeno).

Las olefinas tienen un alto número de octanaje y son muy importantes como intermediarios en otros procesos, pero casi nunca se presentan en el petróleo crudo, o cuando lo hacen, es en muy pequeñas proporciones [44].

3. CÍCLICOS SATURADOS (NAFTENOS).

Después de las n-parafinas este es el grupo más abundante que aparece naturalmente en muchos petróleos crudos. Los miembros típicos y las cantidades que comúnmente aparecen son: ciclopentano (0.5%), 1,1-dimetilciclopentano (0.5%), ciclohexano (0.25 a 0.6%) y metilciclohexano (0.25 a 2.0%). Estos compuestos son algunas veces valiosos por ellos mismos pero generalmente se modifican en otras sustancias [44].

4. CÍCLICOS NO SATURADOS (AROMÁTICOS).

Típicos de este grupo son el benceno y sus derivados (tolueno y cumeno). Estos productos son valiosos por su alto número de octano, como intermediarios en otros procesos y como solventes [44].

En adición a estos materiales, llamados hidrocarburos, otros compuestos que contienen cantidades pequeñas de azufre, oxígeno y nitrógeno están también presentes. Las operaciones físicas del proceso de refinación tales como la vaporización, fraccionación y condensación, son gobernadas en gran parte por las propiedades de los hidrocarburos, debido a que representan la mayor parte del petróleo. Sin embargo, las operaciones químicas involucradas en este proceso sí son afectadas radicalmente por la presencia de dichos compuestos.

El oxígeno se encuentra muchas veces formando parte de ácidos nafténicos; el nitrógeno se encuentra como constituyente de las bases nafténicas principalmente; el azufre puede estar presente como azufre elemental disuelto, como sulfuro de hidrógeno o bien como integrante de diversos compuestos orgánicos, tales como los tiofenos, ácido sulfónico, mercaptanos, sulfatos alquílicos y sulfuros alquílicos [43].

FRACCIONAMIENTO DEL CRUDO.

La refinación del crudo involucra una serie de procesos tanto físicos como químicos a los cuales se somete el petróleo crudo, la materia prima, para obtener de él, por destilación, las diversas familias de hidrocarburos, con propiedades físicas y químicas bien definidas. Después de la separación se aplican a los derivados así obtenidos diversos procesos de conversión, para obtener de ellos otros productos más valiosos, y es-

tos se someten finalmente a tratamientos con reactivos químicos en general, a fin de eliminar las impurezas que los hacen impropios para su empleo comercial [46].

El petróleo crudo de muy diversas constituciones según su origen (se clasifica como de base asfáltica, de base nafténica o de base mezclada), tiene diferentes rendimientos en el proceso de destilación y de fraccionamiento (a determinadas condiciones de temperatura y presión). Generalmente estos rendimientos no concuerdan con el patrón de consumo, el cual en algunos casos, según el país de que se trate, presenta diversas necesidades de productos ligeros de bajo peso molecular que no están contenidos en el aceite crudo o por el contrario productos residuales de peso molecular elevado.

Por consiguiente, es necesario ajustar los rendimientos y características de todas las fracciones que constituyen a los diferentes combustibles, al mencionado patrón de consumo. Este ajuste se realiza sometiendo las fracciones a los diversos procesos de conversión, con objeto de tratar de obtener los productos que el mercado requiere. Estos procesos de conversión se aplican a las diferentes familias de hidrocarburos con objeto de obtener mediante rearreglos moleculares productos más ligeros de un valor comercial mayor [46].

Para lograr lo anterior, como se ha mencionado en las líneas de arriba, es necesario someter las materias primas a una serie de procesos de transformación, los cuales se dividen en tres grupos principales [46]:

a) PROCESOS DE DESTILACIÓN DEL PETRÓLEO CRUDO.

El petróleo crudo está constituido por una serie de hidrocarburos que comprenden desde el gas licuado hasta el asfalto. Su separación se lleva a cabo en columnas de destilación aprovechando las diferencias de puntos de ebullición que tienen unos y otros; el procedimiento empleado consiste en calentar el petróleo crudo a una temperatura en la cual los componentes ligeros se evaporan y a continuación se condensan los hidrocarburos evaporados.

La condensación se efectúa a diferentes temperaturas. Los hidrocarburos más volátiles se condensan a menor temperatura que los menos volátiles. De esta manera, se obtienen diferentes condensados, cuyas propieda-

des corresponden a las del gas licuado, gasolinas, kerosinas o combustibles disel [46].

b) PROCESOS DE DESINTEGRACIÓN.

El residuo de la destilación del petróleo crudo se somete a una nueva destilación al alto vacío, para separar los componentes menos volátiles, que de acuerdo a las propiedades del petróleo crudo de que se trate, serán destinados a ser lubricantes o a ser desintegrados catalíticamente. Los destilados al vacío que por sus características no se utilizan para ser empleados como lubricantes se desintegran catalíticamente para obtener productos comerciales más valiosos tales como gas licuado y gasolina de alto índice de octano principalmente. Los residuos de la destilación al alto vacío se utilizan como asfalto o bien como carga para la planta de coque o para la hidrodeseintegradora de residuales [46].

c) PROCESOS DE PURIFICACIÓN.

Estos procesos eliminan de los productos obtenidos por destilación o por desintegración, algunos compuestos que imparten propiedades inconvenientes a los productos [46].

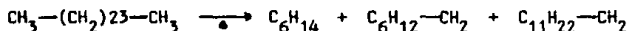
La figura 1.1 representa un diagrama de bloques del proceso de refinación del petróleo crudo en general. En este diagrama se puede ver que en total se tienen cinco fracciones o corrientes mayores listas para los procesos posteriores. Estas fracciones se presentan en la tabla 1.1, en donde se caracterizan en relación con su punto de ebullición y distribución de hidrocarburos.

DESINTEGRACIÓN TÉRMICA.

Muy poca cantidad del petróleo crudo que se alimenta al fraccionador se recupera directamente como gasolina. Según el tipo particular de crudo que se procese, puede ser entre el 15 y el 18% en volumen. Sin embargo, aún en 1920, cuando todavía se estaban desarrollando los motores de alta compresión y la demanda de gasolina crecía constantemente, se hizo necesario modificar ciertas fracciones del crudo para poder obtener una

producción más alta de gasolina.

Sucede que los hidrocarburos calentados a temperaturas relativamente altas tienden a romperse o a dividirse en dos o más hidrocarburos de menor tamaño. Por ejemplo:



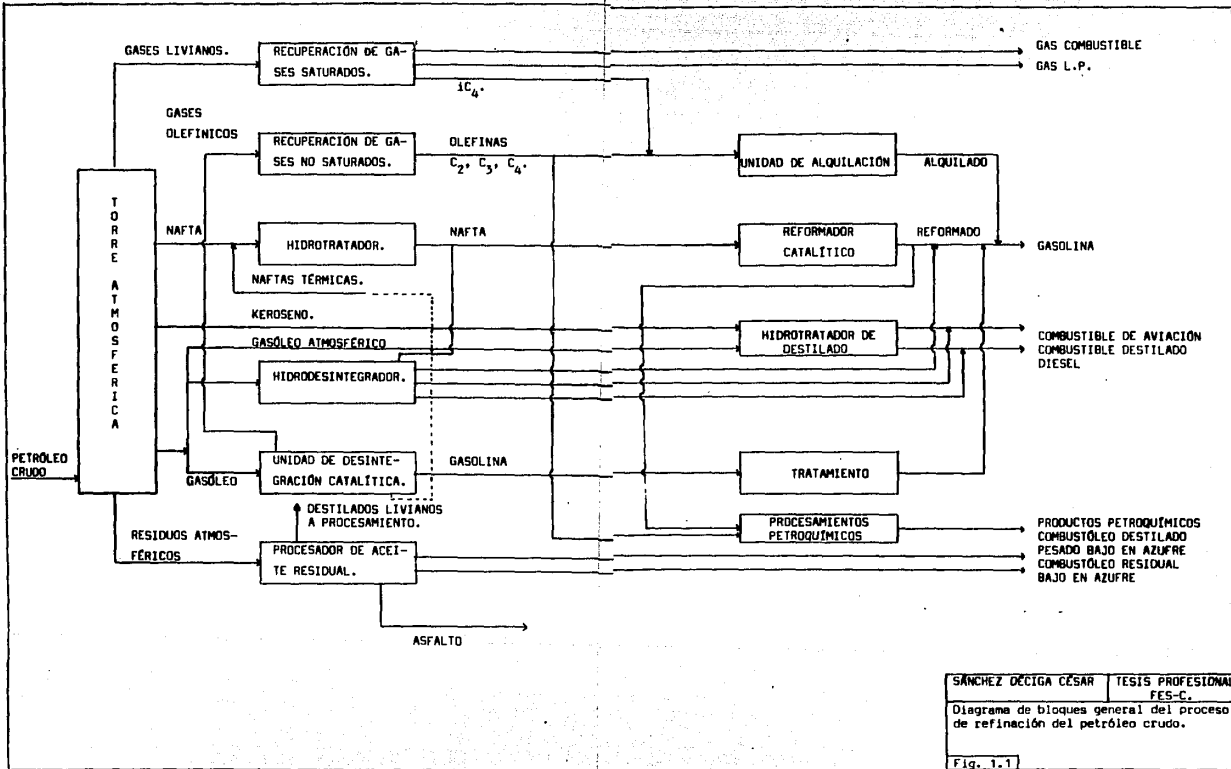
Debemos aclarar que en condiciones de operación uniformes y bien controladas la reacción indicada anteriormente es una idealización; específicamente en condiciones prácticas de operación, se producen grandes escalas de productos durante el proceso de desintegración.

Entre 1920 y 1940 la desintegración térmica, es decir, un proceso en ausencia de catalizadores y que dependía únicamente del calor del proceso para promover las reacciones, era una parte importante de casi todas las operaciones de refinación [46].

DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA.

A pesar de que la desintegración térmica genera una mezcla de productos importantes, no es muy usada en nuestros días y ha sido reemplazada por la desintegración catalítica. Este último proceso fue creado y desarrollado en 1930 por EUGENE HOUDRY en Francia. La primera operación que tuvo éxito comercial fué en 1936 después de considerables esfuerzos llevados a cabo por las compañías petroleras norteamericanas (este tema será tratado con más detalle en el capítulo 3) [1].

Con referencia a la figura 1.1, se observa que se obtienen dos fracciones, la fracción de gas que contiene principalmente olefinas y la fracción líquida que es gasolina con una relación de octano que va de 90 a 95, considerablemente mejorada en relación a la gasolina obtenida por el proceso de desintegración térmica, cuyo número de octano se encuentra comprendido entre 60 y 80.



SÁNCHEZ DECIGA CÉSAR | TESIS PROFESIONAL
 FES-C.
 Diagrama de bloques general del proceso de refinación del petróleo crudo.
 Fig. 1.1

Tabla 1.1. Fracciones obtenidas en la torre atmosférica.		
Fracción.	Intervalo del punto de ebullición a 760 mm Hg.	Distribución de hidrocarburos presentes.
Gas.	Menor de 90°F.	C ₁ a C ₅ .
Nafta.	De 90 a 400°F.	C ₅ a C ₁₂ .
Keroseno.	De 350 a 550°F.	C ₁₂ a C ₁₅ .
Gasóleo atmosférico.	Mayor a 500°F.	C ₁₆
Fondos atmosféricos.	Mayor a 575°F.	C ₂₀

[44].

PRODUCTOS DE REFINACIÓN.

Mediante la aplicación de la refinación del petróleo crudo es posible poner a disposición del consumidor una variedad muy amplia de productos comerciales tales como:

a) Energéticos.

Combustibles específicos para los transportes, la agricultura, la industria, la generación de corriente eléctrica y uso doméstico.

b) Productos especiales.

Lubricantes, parafinas, asfaltos y grasas para vehículos, para la industria y para la construcción.

c) Materias primas para la industria petroquímica básica[46].

ELABORACIÓN DE DERIVADOS DEL PETRÓLEO (barriles diarios).						
AÑO	GAS L.P.	GASOLINAS	TURBOSINA	KEROSINAS	DIESEL	COMBUSTIBLE Y RESIDUALES.
1940	71	10,246	-	2,937	11,426	55,366
1945	173	14,870	-	7,318	13,326	59,614
1950	1,471	31,375	-	11,658	14,572	88,696
1955	2,419	44,199	-	18,932	13,493	131,197
1960	10,642	73,342	481	28,803	35,585	115,126
1965	23,162	103,351	2,934	31,929	56,052	107,874
1970	36,202	140,227	8,455	31,090	83,296	130,521
1975	51,701	185,227	15,227	34,772	151,065	178,732
1980	119,571	327,910	27,566	41,437	244,240	308,478
1982	120,505	347,020	30,623	45,318	234,544	350,706

FUENTE: Anuario Estadístico Pemex, 1982.

ELABORACIÓN DE DERIVADOS DEL PETRÓLEO (barriles diarios). (continuación)							
AÑO	ASFALTOS	LUBRICANTES	GRASAS	PARAFINAS	GAS SECO	OTROS*	TOTAL
1940	2,240	730	22	276	456	3,931	87,691
1945	2,923	608	44	288	592	18,451	118,216
1950	2,186	515	58	227	658	1,825	153,241
1955	3,156	1,551	41	501	1,649	4,697	221,852
1960	5,194	2,891	66	877	3,344	3,400	279,751
1965	8,696	3,749	123	1,055	5,227	4,266	348,359
1970	23,165	5,282	134	1,164	13,317	8,202	481,135
1975	11,293	8,090	179	1,534	12,011	10,102	660,027
1980	16,817	7,623	189	2,180	28,929	14,536	1,139,656
1982	19,967	7,818	223	1,876	26,616	15,508	1,200,754

FUENTE: Anuario Estadístico Pemex, 1982.

* Incluye: Coque, negro de humo y entregas netas a petroquímica.

CAPÍTULO 2. CATALIZADORES DE ZEOLITA

En la actualidad es generalmente aceptado que para desintegrar hidrocarburos se debe hacer uso de catalizadores ácidos, los cuales son capaces de producir carbocationes en su superficie. Se pueden usar ácidos en solución si su fuerza de acidez es lo suficientemente grande. Sin embargo, problemas técnicos tales como la corrosión, la separación de fases y la recuperación del catalizador, hacen impráctica la operación de desintegración catalítica homogénea o líquida.

Una alternativa para la catálisis de desintegración homogénea está en la catálisis de desintegración heterogénea. Los primeros materiales usados como catalizadores fueron las arcillas naturales, desafortunadamente estos materiales se desactivan en forma muy rápida y no fue posible utilizarlos en forma práctica hasta que HOUDRY desarrolló el proceso de regeneración continua para dicho catalizador de desintegración [45].

Esfuerzos posteriores fueron dedicados al mejoramiento de los catalizadores naturales disponibles. El primer mejoramiento fue alcanzado con el tratamiento ácido de las arcillas naturales. Sin embargo, muy pronto se determinó que las arcillas artificiales tales como la sílica-alúmina amorfa, la sílica-magnesio, la sílica-zirconio, y así sucesivamente, poseen propiedades catalíticas muy interesantes.

Aunque más costosos que los materiales naturales, los silicatos artificiales o sintéticos tienen una actividad mayor y proporcionan una distribución mejor de productos. De todos los silicatos disponibles, la sílica-alúmina viene a ser la que posee la composición más favorable desde un punto de vista catalítico. La sílica por sí misma no presenta actividad o acidez; sin embargo, tan pronto como pequeñas cantidades de alúmina son introducidas en la mezcla, aumenta la acidez y la actividad catalítica de dicho material mejora radicalmente [45].

Sin embargo, durante los últimos 20 años un grupo de aluminosilicatos cristalinos han adquirido una importancia muy relevante tanto para científicos como para manufactureros de catalizadores. Estos materiales llamados zeolitas, representan a una serie de sólidos cuyas propiedades son altamente deseables en la formulación de catalizadores [11,32].

En la actualidad, generalmente, todos los catalizadores utilizados en el proceso de desintegración catalítica están constituidos de dos compo-

nentes principalmente; zeolita y una matriz. Algunos catalizadores también incluyen a un tercer componente, un aditivo para mejorar el octanaje de la gasolina obtenida. Este aditivo es incorporado en la matriz del catalizador o es adicionado como una partícula separada.

De acuerdo a su composición la mayoría de los catalizadores de desintegración pueden clasificarse como sigue:

- Catalizadores que contienen una zeolita Y en una matriz catalíticamente inerte.
- Catalizadores que contienen una zeolita Y en una matriz catalíticamente activa.
- Catalizadores que contienen un aditivo para mejorar el octanaje de la gasolina o a un ion de tierra rara convencional intercambiado con una zeolita Y en unión con un aditivo para mejorar el octanaje, como sucede con la zeolita ZSM-5 [32].

CATALIZADORES DE SÍLICA-ALUMINA CRISTALINOS.

Dentro de las propiedades más importantes que poseen estos materiales destacan su área superficial grande, su alta capacidad de adsorción y el hecho de poder ser elaborados para contener sitios ácidos con fuerza variable. En las zeolitas cristalinas todos los átomos de aluminio y silicio forman tetraedros los cuales están unidos por átomos de oxígeno compartidos. Una fórmula general para la composición de una zeolita de este tipo puede escribirse como sigue:



Los átomos de aluminio forzados en la configuración tetraédrica generan cargas negativas en cada uno de ellos. M y D representan a cationes mono y divalentes los cuales balancean a las cargas negativas presentes en la estructura cristalina. Estos cationes pueden ser fácilmente intercambiados mediante el contacto de la zeolita cristalina sólida con soluciones que contengan otros cationes apropiados. Esta modificación en la composición de la zeolita origina cambios en la acidez de los sitios activos del material [45].

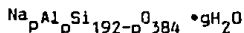
Las zeolitas por lo tanto, así sean naturales o sintéticas, se pueden

aplicar ampliamente como intercambiadores cationicos, debido a la libertad con que pueden moverse dichos iones dentro de las moléculas. Además, algunas zeolitas se comportan como "tamices moleculares" si el agua que se encuentra adsorbida en las cavidades se elimina completamente, con lo cual diversas moléculas no cargadas eléctricamente como el CO₂, el NH₃ y otros compuestos orgánicos pueden ser adsorbidos dependiendo de su tamaño en forma selectiva. De esta forma la estructura de la zeolita se comporta en ciertos aspectos igual a una jaula de clatrato, excepto en que las moléculas adsorbidas tienen que ser capaces de entrar a través de la estructura ya formada, en lugar de que la jaula se forme en torno a esas moléculas. Las moléculas suficientemente pequeñas como para entrar, aunque apropiadamente grandes como para corresponder a fuerzas dipolares y a fuerzas de dispersión de London, serán adsorbidas de manera selectiva.

Se conocen aproximadamente 40 tipos diferentes de zeolitas; varias de ellas existen en la naturaleza en cantidad y pureza apreciables. También más de 150 tipos de catalizadores sintéticos han sido obtenidos. De esta cantidad, solamente una pequeña fracción es de interés comercial como se indica en la tabla 2.1 [42,45].

Tabla 2.1. Principales zeolitas comerciales y sus usos.			
Zeolitas naturales.	Usos.	Zeolitas sintéticas.	Usos.
Mordenita	Catalisis	A	Adsorción
Chabazita	y purifi-	X	Desintegración
Erionita	cación de	Y	Desintegración
Clinoptilolita	agua.	L	Adsorción
		ZSM-5	Isomerización

De los materiales de interés comercial listados en la tabla 2.1, únicamente las zeolitas X y Y son usadas en el presente como catalizadores de desintegración a gran escala. Las zeolitas X y Y tienen como fórmula general la siguiente ecuación:



Donde p se encuentra en el intervalo de 74 a 96 para X y para Y va de 48 a 74, mientras que g va de 250 a 270 conforme decrece el contenido de aluminio [45].

CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS CATALIZADORES DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA.

En comparación con los catalizadores amorfos, las zeolitas se caracterizan por las siguientes propiedades: (a) alta actividad, (b) excelente retención de la actividad, es decir, vida útil grande, (c) buena estabilidad térmica e hidrotérmica, (d) alto rendimiento de gasolina, (e) baja producción de carbón y gas seco y (f) buena resistencia a la trituration (tabla 2.2) [32].

Tabla 2.2. Comparación de los rendimientos obtenidos a carbón constante sobre catalizadores de zeolita y amorfos.			
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ amorfos	catalizadores de zeolita	diferencia
Carbón, % en peso	5.0	5.0	0
Conversión, % en vol.	77.0	86.0	+ 9
H ₂ , % en peso	0.07	0.04	- 0.03
C ₁ + C ₂ , % en peso	3.1	2.7	- 0.4
C ₃ , % en vol.	1.4	1.6	+ 0.2
C ₃ —, % en vol.	14.2	14.0	- 0.2
i-C ₄ , % en vol.	6.8	8.9	+ 2.1
n-C ₄ , % en vol.	0.6	0.8	+ 0.2
C ₄ —, % en vol.	9.9	8.5	- 1.4
C ₅ ⁺ gasolina, % en vol.	55.5	65.5	+ 10.0
Aceite cíc. lig. % en vol.	5.0	4.3	- 0.7
Aceite cíc. pes. % en vol.	18.0	99.7	- 8.3
Número de octano de la gas.	94.0	91.0	- 3.0

Algunos de los catalizadores poseen muy buena resistencia al envenenamiento con azufre, níquel, vanadio y nitrógeno. También pueden contener aditivos con funciones fuera de la desintegración tales como la pro-

moción de la combustión del CO y la remoción de partículas de azufre. La selección de un catalizador de desintegración para una operación específica es determinada por factores tales como el tipo de alimentación, demanda de productos, pretratamiento de la alimentación, restricciones de operación, restricciones de contaminación y costos del catalizador. Debido a que las condiciones de operación influyen en el funcionamiento de los catalizadores, la comparación debe llevarse a cabo en condiciones de proceso constantes [6, 14,15,17,18,35].

Como ya se indicó anteriormente, la zeolita es la principal responsable de la actividad, de la selectividad y de la estabilidad (catalítica, térmica e hidrotérmica) del catalizador. Las zeolitas frecuentemente empleadas como catalizadores de realce para el octanaje son las zeolitas Y modificadas, en las cuales algunos de los átomos de aluminio, presentes, han sido reemplazados de la armazón (zeolitas Y desaluminadas o con alto contenido de sílica). La desaluminación da como resultado un incremento en la relación sílica/alúmina en la armazón de la zeolita, con lo cual, en su turno, se modifican las propiedades fisicoquímicas de dicha zeolita. Tales cambios en las propiedades y en la composición de las zeolitas proporcionan un impacto en la estabilidad, selectividad y actividad catalítica, así como un incremento en el octanaje de la gasolina obtenida.

MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LAS ZEOLITAS "Y" DE ALTO CONTENIDO EN SÍLICA.

Los siguientes métodos han sido utilizados para aumentar la relación sílica/alúmina en las zeolitas Y [32].

1. Modificación térmica e hidrotérmica.
2. Modificación química.
3. Combinación de la modificación química e hidrotérmica.

1. MODIFICACIÓN TÉRMICA E HIDROTÉRMICA.

La calcinación de una zeolita Y intercambiada con amonio en presencia de vapor resulta en la expulsión de átomos de aluminio de la armazón de la zeolita. Este proceso, el cual consiste esencialmente en una hidrólisis

sis de enlaces Si--O--Al a alta temperatura, origina la formación de especies de aluminio fuera de la armazón, incrementándose de esta forma la relación silica/alúmina y disminuyendo el tamaño de la unidad celular de la zeolita. Un ejemplo de tal desaluminación es la formación de zeolitas Y ultraestables.

El proceso de ultraestabilización de las zeolitas Y puede reinvertirse mediante la inserción de átomos de aluminio en dicha estructura, provenientes dichos átomos de soluciones de bases fuertes y haciendo uso de elevadas temperaturas. Estos átomos también se pueden insertar en la estructura de las zeolitas usando haluros de aluminio o soluciones de complejos del mismo metal [32].

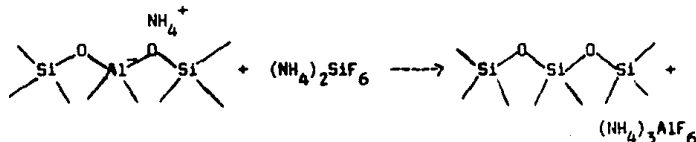
2. MODIFICACIÓN QUÍMICA.

Las zeolitas Y con alto contenido de silica pueden prepararse mediante la desaluminación parcial de las zeolitas Y convencionales con diversos reactivos. La desaluminación puede completarse haciendo reaccionar a estas zeolitas con reactivos adecuados en solución o pasando a través de dichas zeolitas a determinados reactivos en fase vapor a alta temperatura. Dependiendo de los reactivos empleados, la desaluminación puede conducir a: a) enriquecer con silica a la zeolita desaluminada o b) el contenido de silica en la zeolita desaluminada permanece sin alteración. En el primer caso, la silica proveniente de una fuente externa es insertada en los vacíos de la armazón originados por la desaluminación. En el caso posterior, dicha inserción de silica no se lleva a cabo [30,32].

a). Desaluminación con enriquecimiento de silica.

Se ha demostrado que el tratamiento de las zeolitas Y con soluciones de fluorosilicato de amonio bajo condiciones de pH controladas es un método de desaluminación efectivo. Los átomos de aluminio son removidos de la zeolita en forma de sales de fluoroaluminato solubles, mientras tanto la mayoría de vacíos en la armazón son llenados con el silicio del fluorosilicato. La relación de átomos de aluminio removidos de la armazón de la zeolita es mayor que la inserción de átomos de silicio en los sitios tetraédricos vacantes, dando como resultado una armazón con determinado

número de sitios vacíos. La preparación de zeolitas ultraestables a través de este método puede describirse mediante la siguiente reacción:



b). Desaluminación sin enriquecimiento de sílica.

Se ha demostrado que el tratamiento de las zeolitas Y con soluciones de EDTA bajo condiciones de reflujo origina la desaluminación de dichos materiales. Se han realizado trabajos en los cuales se ha logrado eliminar aproximadamente el 80% de los átomos de aluminio presentes en la armazón, dando como resultado una zeolita con aproximadamente 60-70% de su cristalinidad original. En base al mecanismo de reacción indicado dichos átomos son extraídos en forma de quelatos solubles [32].

3. COMBINACIÓN DEL TRATAMIENTO QUÍMICO E HIDROTÉRMICO.

Este tratamiento de dos etapas involucra la conversión inicial de una zeolita Y convencional, intercambiada con amonio, a una zeolita ultraestable mediante un proceso hidrotérmico, siguiéndole a éste un proceso de naturaleza química diseñado para remover átomos de aluminio [33].

PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS Y CON ALTO CONTENIDO DE SÍLICA.

Las zeolitas Y de alto contenido de sílica modificadas tienen las siguientes características comunes, independientemente del método utilizado en su obtención:

- Incremento de la relación Si/Al en la armazón.
- Incremento general en la estabilidad térmica e hidrotérmica.
- Disminución de la capacidad de intercambio iónico.
- Disminución del tamaño de la unidad celular.
- La distribución de átomos de aluminio en la mayoría de las zeolitas no es uniforme.

- El número total de sitios ácidos presentes en la zeolita disminuye.
- La fuerza de los sitios ácidos presentes en la zeolita se incrementa.
- Disminuye la densidad de los sitios catalíticos.

Estas características comunes de las zeolitas Y modificadas, de alta concentración de sílica, son el resultado de una alta relación Si/Al en la armazón [32].

PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS Y PREPARACIÓN DE LOS COMPONENTES DEL CATALIZADOR: COMPONENTES DE LA MATRIZ.

Muchas matrices usadas en los catalizadores de zeolita de desintegración tienen una composición similar a la de los catalizadores existentes antes del advenimiento de dichas zeolitas. Algunos de ellos ya se habían desarrollado antes de la segunda guerra mundial. Dentro de éstos podemos encontrar a las arcillas naturales tratadas con ácidos y a las geles de sílica-alúmina sintéticas, las cuales con el tiempo han pasado a ser los principales componentes de las matrices de los catalizadores de zeolita.

FUNCIONES Y CLASIFICACIÓN DE LAS MATRICES.

a) Funciones físicas. La matriz del catalizador lleva a cabo varias funciones físicas importantes.

Difusividad. La matriz sirve como medio de difusión tanto para las moléculas de la alimentación como para los productos de desintegración. Esto requiere de una estructura de poro que facilite la difusión de las moléculas hacia el interior y hacia el exterior de las partículas de catalizador. Además, la estructura del poro no debe deformarse durante el tratamiento hidrotérmico severo del catalizador. Mediante el favorecimiento o inhabilitación de la difusión de determinadas moléculas grandes de hidrocarburos, la estructura del poro también afecta la actividad y selectividad características del catalizador [41].

Medio de dilución. La matriz sirve como un medio de dilución de las partículas de zeolita. Esto modera la actividad de la zeolita impidiendo la desintegración excesiva.

Capturadoras de iones sodio. Las matrices pueden actuar como atrapadoras

de iones sodio. A través del intercambio de iones sólido-sólido, los iones sodio migran de la zeolita hacia la matriz, con lo cual se incrementa la estabilidad térmica e hidrotérmica de la zeolita.

Transferencia de calor. La matriz se desempeña como un transportador de calor dentro de la unidad de desintegración. Permite la transferencia de calor durante los procesos de desintegración y regeneración, protegiendo de esta forma a la zeolita de daños en su estructura.

b) **Clasificación.** Las matrices de los catalizadores pueden clasificarse en función de diferentes criterios; en base a su composición química, en base al origen de sus componentes (sintético, semisintético o natural), en base a su función catalítica, en base a sus propiedades tanto físicas como químicas, etc.

La mayoría de las matrices contienen dos o más componentes. Un componente es el contenedor del catalizador, generalmente consiste de sílica amorfa, alúmina, sílica-alúmina o sílica-magnesio. El otro componente es arcilla, generalmente caolín, la cual mejora la resistencia mecánica del catalizador [32].

CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE MANUFACTURACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

Los procesos usados en la manufacturación de los catalizadores de desintegración pueden dividirse en dos categorías: a) procesos en los cuales la zeolita se prepara primero y posteriormente es incorporada en una matriz y b) procesos en los cuales la zeolita es cristalizada in situ en los macroporos de una arcilla calcinada [32].

Los procesos de la primera categoría son empleados por la mayoría de los manufactureros de los catalizadores. Estos procesos, a su vez, pueden dividirse en dos grupos: 1) aquellos en los cuales la zeolita es intercambiada iónicamente con un catión apropiado antes de ser incorporada a la matriz y 2) aquellos en los cuales la zeolita es intercambiada iónicamente después de ser incorporada en la matriz. En el primer caso, la preparación del catalizador involucra las siguientes fases: a) síntesis, intercambio del ion y modificación estructural de la zeolita, b) incorporación de la zeolita a la matriz y c) secado de la mezcla. En el último caso, la zeolita sintetizada es incorporada a la matriz, a continua-

ción se lleva a cabo el proceso de secado y finalmente el intercambio de cationes [32].

MANUFACTURA DE ZEOLITAS.

Las zeolitas se preparan a partir de una fuente de sílica (por ejemplo silicato de sodio), una fuente de alúmina (por ejemplo aluminato de sodio) e hidróxido de sodio. "Semillas" de NaY, consistentes en aluminosilicatos de sodio amorfos, pueden ser adicionadas al principio del proceso de cristalización. Las arcillas también pueden emplearse como materiales de inicio para la síntesis de zeolitas. La cristalización se lleva a cabo usualmente en tanques grandes con tiempos de duración que van de 8 hrs. a varios días dependiendo de los materiales de inicio, de las condiciones de cristalización, del grado de cristalinidad de la zeolita, de la composición deseada, etc. La zeolita cristalizada se separa de las "aguas madres" mediante la filtración sobre filtros rotatorios al vacío, finalmente esta zeolita se lava con agua. Una zeolita NaY de buena calidad tiene una relación sílica/alúmina de 5.0 ó más elevada, una área superficial de 800 m²/g, elevada cristalinidad (comparada con un estándar) y un tamaño de partícula de 1 a 5 milimicras con una mínima cantidad de impurezas.

Una tecnología diferente se emplea cuando la zeolita se cristaliza in situ en partículas microesferoidales de arcilla [32].

INTERCAMBIO DEL ION.

La zeolita NaY cristalizada es intercambiada con iones de tierra rara y/o iones amonio, para convertir la zeolita en un material hidrotérmicamente estable y catalíticamente activo [32,45].

El intercambio iónico es llevado a cabo comercialmente en filtros horizontales o en tanques de intercambio iónico. En el primer caso la zeolita es colocada en los filtros y rociada con la solución intercambiadora. En el caso posterior, la zeolita se pone en contacto con la solución que contiene al ion de intercambio bajo condiciones de operación específicas tales como temperatura, pH, tiempo de operación, concentración de sólidos, etc. En ambos casos la zeolita intercambiada es posteriormente

lavada, para remover el exceso de sales.

Las sales de tierra rara usadas para el intercambio iónico son usualmente cloruros, obtenidos de minerales naturales. Las tierras raras que componen a esos minerales son cerio y lantano principalmente. El proceso se lleva a cabo en soluciones ácidas bajo pH controlado (3.5-5.0), para evitar la precipitación y la oxidación de las tierras raras en el momento del intercambio. Después del intercambio iónico, la zeolita aún contiene de 3 a 4% de Na_2O . Para remover a esta cantidad de iones sodio, la zeolita intercambiada se calcina de 425 a 760°C. y posteriormente intercambiada de nueva cuenta con iones amonio. En esta última etapa, se puede llevar a cabo un segundo intercambio de iones de tierra rara,

La forma final de la zeolita Y intercambiada con amonio y tierras raras ($\text{RE}, \text{NH}_4\text{Y}$) contiene aproximadamente 16% de óxido de tierra rara y menos del 1% de Na_2O (en base seca). En la práctica, el contenido de tierra rara en las zeolitas usadas como catalizadores de desintegración varía, debido a que diferentes niveles de tierra rara conducen a actividades, selectividades y estabilidades diferentes en el catalizador final, así como también a diferentes tasas de octanaje en la gasolina [32,45].

CARACTERÍSTICAS CLAVES DE LOS CATALIZADORES DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA

Las características físicas de mayor importancia en los catalizadores de desintegración son la estabilidad térmica e hidrotérmica, el área superficial, la resistencia a la trituration, la distribución en el tamaño del poro, el volumen del poro, la distribución del tamaño de partícula, la densidad y la cristalinidad. Algunas de estas propiedades, tales como el área superficial, la distribución del tamaño del poro, la cristalinidad, así como también la estabilidad térmica e hidrotérmica influyen en el desempeño catalítico del catalizador. Otras propiedades tales como la resistencia a la trituration, la densidad y la distribución en el tamaño de la partícula alteran el funcionamiento mecánico del catalizador en la unidad de desintegración [32,45].

MECANISMO DE REACCIÓN DE LA CONVERSIÓN CATALÍTICA DE HIDROCARBURDS.

Las reacciones que se presentan durante la desintegración del gasóleo

son algo complejas y muchos de los productos primarios sufren reacciones secundarias. Las principales reacciones se presentan en la siguiente tabla [32].

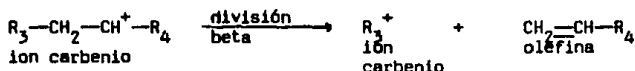
Tabla 2.3. Principales reacciones en la desintegración catalítica.		
Hidrocarburos	Reacciones	Productos
Parafinas	- Desintegración	Parafinas + olefinas
	- Desintegración	Olefinas (gas l.p.)
	- Ciclización	Naftenos
Olefinas *	- Isomerización	Olefinas ramificadas →
	- Transferencia de H ₂	Parafinas ramificadas
	- Deshidrogenación	Coque
	- Ciclización	
	- Condensación	
	- Desintegración	Olefinas
Naftenos	- Deshidrogenación	Olefinas cíclicas →
	- Deshidrogenación	Aromáticos
	- Isomerización	Naftenos de diversos anillos
	- Desintegración de los substituyentes	Aromáticos insustituidos + olefinas
	- Transalquilación	Diferentes alquilaromáticos
Aromáticos	- Deshidrogenación	Poliaromáticos →
	- Condensación	Coque
	- Alquilación	
	- Deshidrogenación	
	- Condensación	

* Provenientes principalmente de la desintegración. Muy pocas están en la alimentación.

CARBOCATIONES

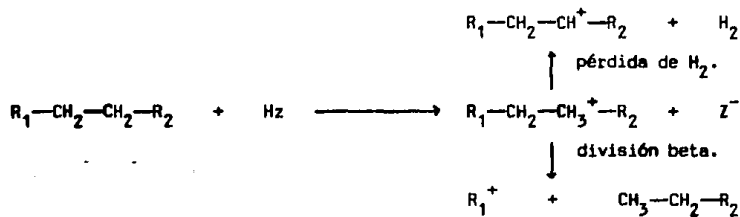
Se ha aceptado generalmente que el mecanismo de reacción de la desintegración catalítica de los hidrocarburos involucra la formación de especies orgánicas cargadas positivamente, llamadas carbocationes.

Etapa de desintegración (división beta).



El nuevo ion carbenio R_3^+ reacciona con otra molécula de parafina con lo cual se vuelve a propagar la reacción. La reacción en cadena se interrumpe cuando: (a) el ion carbenio pierde un protón con el catalizador y se convierte en una olefina o (b) el ion carbenio atrapa un ion hidronio de un donador y se convierte en una parafina [32].

MECANISMO B. Más recientemente, Haag y Dessau [32], propusieron una nueva ruta de reacción monomolecular para la desintegración de las parafinas; tiene lugar a altas temperaturas (arriba de 500°C) vía iones carbonio pentacoordinados como intermediarios. Estos intermediarios sufren la división beta y son convertidos en iones carbenio y parafinas más pequeñas. Alternativamente, a través de la pérdida de hidrógeno dichos iones carbonio se convierten en iones carbenio. Este último mecanismo promueve la formación de hidrógeno molecular en los productos de desintegración.



En adición a las altas temperaturas, el mecanismo B se ve favorecido mediante el uso de conversiones bajas y presiones parciales del hidrógeno igualmente bajas. Otros tipos de mecanismos de desintegración que involucran la formación de intermediarios con estructuras covalentes fuertemente polarizadas también han sido sugeridos [V. B. Kazanskii, *Kinetika i Kataliz.* 1987, 28(1), 47.].

Nace [24] ha demostrado que las olefinas se desintegran más fácilmente que las parafinas, debido a que las olefinas son fácilmente converti-

das a carbocationes. Conforme se incrementa la longitud de la cadena de las n-parafinas, la velocidad de desintegración se incrementa, hasta alcanzar el máximo (en n-C₁₆) y a partir de ahí empieza a decrecer. La velocidad de desintegración de las isoparafinas y de los naftenos es mayor que la velocidad de desintegración de las n-parafinas, las cuales, a su vez se desintegran más rápido que los aromáticos. Las cadenas sustituyentes de éstos últimos se desintegran más fácil que los anillos.

La desintegración de hidrocarburos cíclicos (ciclo-olefinas y naftenos involucra la formación inicial de carbocationes cíclicos.

TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO.

Además de las reacciones de desintegración primarias, un número grande de reacciones secundarias también tienen lugar durante la desintegración del gasóleo sobre las zeolitas (formación de enlaces dobles, isomerización estructural, ciclización, aromatización, condensación, etc.).

Muchas de estas reacciones requieren de la transferencia de hidrógeno intra o intermolecular, las cuales son catalizadas por los sitios ácidos y ocurren con la formación de carbocationes como intermediarios.

La composición final de los productos de desintegración depende de la velocidad relativa de las varias reacciones competitivas.

La transferencia de hidrógeno juega un papel clave en los procesos de desintegración del gasóleo. Reduce la cantidad de olefinas presentes en los productos, contribuye a la formación de coque e influye de esta forma en la distribución del peso molecular de dichos productos.

Las zeolitas ácidas, tales como las zeolitas REY, catalizan fácilmente las reacciones de transferencia de hidrógeno intramoleculares que se llevan a cabo entre las olefinas y los naftenos, debido a la alta densidad de sitios ácidos y a la alta concentración de hidrocarburos presentes en los poros de dicha zeolita. Mediante la disminución de la concentración de sitios ácidos a través de la desaluminación de las zeolitas Y se puede reducir la velocidad de las reacciones de transferencia de hidrógeno, con lo cual también se reduce la conversión de olefinas a parafinas y de aromáticos a policíclicos condensados. Esto explica su elevada concentración en la gasolina derivada de zeolitas desaluminadas [9].

ANÁLISIS DE LA APLICACIÓN DE UN MODELO CINÉTICO PARA LA CONVERSIÓN Y SE-
LECTIVIDAD DE LA DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA EN REACTORES DE LECHO FLUIDO,
LECHO EN MOVIMIENTO Y LECHO FIJO.

En la presente discusión, se reduce la amplia gama de alimentaciones y productos de la desintegración catalítica a un sistema de únicamente 3 componentes, llamandoles de la siguiente forma: carga, a la alimentación original; gasolina, a la fracción de punto de ebullición C_5 -410°F. y por último; remanente, a la fracción C_4 (gas seco y carbón). Este sistema ampliamente simplificado puede justificarse debido a que permite una fácil comprensión de la interacción entre las variables de proceso y los parámetros cinéticos de la velocidad de reacción y de la velocidad de desactivación del catalizador, con muy buenos resultados. Este sistema puede representarse de la siguiente forma [37].



En donde: C_1 = Alimentación de gasóleo.

C_2 = Fracción de gasolina, C_5 -410°F.

C_3 = Fracción de butanos (gas seco y carbón).

a_1 y a_2 = Coeficientes de masa de C_2 y C_3 producidos por masa de C_1 convertida.

Para un reactor isotérmico en donde la fase vapor se desplaza en forma de flujo tapón con una resistencia insignificante a la difusión entre las partículas, es posible describir adecuadamente las reacciones representadas por las ecuaciones 1a y 1b en términos de las dos ecuaciones de continuidad siguientes:

$$dy_1/dt + U_v(dy_1/dz) = -R_1(y_1, t) \quad (2a)$$

$$dy_2/dt + U_v(dy_2/dz) = a_1 R_1(y_1, t) - R_2(y_2, t) \quad (2b)$$

Los términos de la velocidad de reacción en función del tiempo de de-

sintegración del gasóleo y de la gasolina son mostrados como $R_1(y_1, t)$ y $R_2(y_2, t)$ respectivamente, y ambos representan la velocidad de reacción en un elemento diferencial del espacio de reacción.

El catalizador contribuye a la velocidad de reacción, sin embargo, la actividad del mismo disminuye conforme transcurre dicha reacción. Por lo tanto, ésta debe ser función del tiempo de residencia del catalizador en el reactor.

La causa aparente de la desactivación del catalizador, está en la adsorción de compuestos aromáticos polinucleares, los cuales al ser desintegrados tienden a formar un depósito de carbón sobre la superficie del mismo.

La velocidad de formación del carbón es esencialmente una función del tiempo de residencia del catalizador y es prácticamente independiente de la velocidad con la cual el gasóleo pasa a través del reactor. Debido a ésto, es posible representar a la desactivación únicamente como una función del tiempo de residencia del catalizador.

Por otra parte, la expresión de la velocidad de reacción es algo complicada debido a que la reactividad del gasóleo es así mismo una función de la conversión. Así las primeras moléculas en ser desintegradas tienen una velocidad de reacción mucho más grande que las moléculas que son desintegradas posteriormente. El efecto neto de un fenómeno semejante para una reacción de pseudo primer orden, es incrementar el orden aparente de reacción. Este es el caso de la reacción de desintegración del gasóleo.

Se ha determinado que la cinética de desintegración del gasóleo puede representarse como una reacción de segundo orden acoplada con la función de desactivación del catalizador [39].

$$R_1(y_1, t) = k_0 \bar{Q}_1(t) y_1^2 \quad (3)$$

Esta ecuación cinética de segundo orden representa adecuadamente los datos experimentales de la desintegración catalítica del gasóleo.

Para hidrocarburos puros se ha encontrado que la desintegración catalítica se comporta conforme a una ecuación de velocidad de primer orden.

La gasolina representa una fracción de hidrocarburos de punto de ebullición comprendido en un intervalo pequeño, cuya desintegración catalítica exhibe poca diferencia en las velocidades de reacción, por lo cual

una ecuación de primer orden describe adecuadamente los datos experimentales [25].

$$R_2(y_2, t) = k_2 \theta_2(t) y_2 \quad (4)$$

Las ecuaciones 2a y 2b pueden simplificarse normalizandolas mediante el uso de una distancia adimensional $x = z/z_0$ y un tiempo adimensional $\theta = t/t_c$. La velocidad del vapor U_v está dada por la siguiente ecuación:

$$U_v = F_0 / \rho_v \Omega \quad (5)$$

La forma normalizada de las ecuaciones 2a y 2b en función del espacio velocidad del líquido a cada hora (basado en la densidad del líquido introducido y en el volumen del reactor) es:

$$S = F_0 / \rho_1 V_r \quad (6)$$

$$B(dy_1/d\theta) + dy_1/dx = - (\rho_0/\rho_1 S) k_0 \theta_1 y_1^2 \quad (7a)$$

$$B(dy_2/d\theta) + dy_2/dx = (\rho_0/\rho_1 S) [k_1 \theta_1 y_1^2 - k_2 \theta_2 y_2] \quad (7b)$$

En donde:

$$B = \rho_0 V_r / F_0 t_c = t_v / t_c$$

$$k_1 = a_1 k_0$$

B representa la característica de las ecuaciones 7a y 7b, y es la relación del tiempo de residencia del vapor respecto al tiempo de residencia del catalizador. El término ρ_v ha sido reemplazado por ρ_0 (densidad del vapor alimentado sin haber reaccionado), debido a que los cambios en la densidad del vapor pueden ser adsorbidos en la aproximación de segundo orden de la reacción [39].

Para reactores en estado estable tales como los reactores de lecho en movimiento y lecho fluido, la derivada de y respecto a θ en las ecuaciones 7a y 7b es exactamente cero. Para reactores de lecho fijo, el tiempo de tránsito del vapor es generalmente mucho menor que el tiempo de residencia del catalizador, y por consiguiente B es prácticamente igual a 0.

En otras palabras, si las moléculas individuales de gasóleo pasan a través de la longitud del reactor tan rápido respecto a la desactivación en el catalizador de tiempo de residencia esencialmente uniforme, se puede omitir la derivada respecto al tiempo para reactores de lecho fijo. Por lo tanto, las ecuaciones 7a y 7b pueden reducirse a la siguiente forma: [37].

$$dy_1/dx = - (K_0/S)\phi_1 y_1^2 \quad (8a)$$

$$dy_2/dx = (K_1/S)\phi_1 y_1^2 - (K_2/S)\phi_2 y_2 \quad (8b)$$

En donde:

$$K_i = f_0 k_i / f_1$$

Estas ecuaciones se aplican a cualquier reactor isotérmico con flujo tapón, pudiendo ser reactores de lecho fijo, de lecho en movimiento y de lecho fluido. Sin embargo, para resolver las ecuaciones 8a y 8b, se debe especificar la naturaleza de la función de desactivación del catalizador la cual depende del tiempo de residencia del mismo. Dos funciones diversas las cuales han sido fundadas para representar en forma satisfactoria los datos experimentales de la desintegración catalítica están dadas por las siguientes ecuaciones [37].

$$\phi_i = e^{-\alpha_i t_c} \quad (\text{desactivación de primer orden}) \quad (9)$$

$$\phi_i = 1/t_c^{n_i} \quad (\text{desactivación } t_c^{n_i}) \quad (10)$$

Por otra parte, es razonable pensar que el mismo tipo de sitios en el catalizador que llevan a cabo la desintegración de las moléculas del gasóleo también deban llevar a cabo la desintegración de las moléculas de la fracción de gasolina, con lo cual se puede asumir que $\phi_1 = \phi_2$.

En base a esto, es ahora posible definir un tiempo de reacción estrecho o "distorsionado" u, por la siguiente ecuación:

$$du = (\phi/S)dx \quad (11)$$

Mediante la substitución de la ecuación anterior en las ecuaciones 8a y 8b se obtiene la siguiente forma elemental para dichas ecuaciones:

$$dy_1/du = -K_0 y_1^2 \quad (12a)$$

$$dy_2/du = K_1 y_1^2 - K_2 y_2 \quad (12b)$$

El tiempo "distorsionado" u , está en función de la naturaleza o tipo de desactivación del catalizador $\bar{\theta}$ y del tiempo de residencia del mismo, t_c . En la tabla 2.3, se listan las formas de u para los reactores que se emplean más comúnmente para llevar a cabo las operaciones de desintegración catalítica en base a ambas funciones de desactivación [37].

Tabla 2.3. Tiempos de reacción "estrechos" o "distorsionados" u .		
Tipo de reactor	Desactivación del catalizador de primer orden.	Desactivación del catalizador t_c^n .
Lecho fijo.	$\frac{x e^{-\lambda \theta}}{S}$	$\frac{x}{St_c^n}$
Lecho en movimiento con flujo tapón del catalizador.	$\frac{e^{-\lambda x}}{\lambda S}$	$\frac{x^{1-n}}{(1-n)St_c^n}$
Lecho fluido, flujo de catalizador perfectamente mezclado.	$\frac{x}{(1+\lambda)S}$	$\frac{x^n(1-n)}{St_c^n}$

Las formas de u para el reactor de lecho fluido que se encuentran en la tabla 2.3 se obtienen de asumir un flujo de catalizador perfectamente mezclado con flujo tapón de la fase vapor. Este modelo es muy simple debido a que no toma en cuenta la presencia de burbujas de vapor formadas en la superficie del catalizador, las cuales sí son consideradas por el modelo de "fase diluida densa". Sin embargo, el modelo que estamos usando es adecuado para la mayoría de las observaciones del desempeño de los reactores de lecho fijo, de lecho en movimiento y lecho fluido. En este caso una constante de la velocidad de reacción promedio puede definirse

como:

$$\bar{k} = k_0 \int_0^{\infty} I(\theta) \phi(\theta) d\theta \quad (13)$$

La distribución de edad interna $I(\theta)$ para un recipiente con mezclado perfecto es $e^{-\theta}$, con lo cual para desactivaciones de primer orden y de orden t_c^n las velocidades promedio de reacción son, respectivamente:

$$\bar{k} = k_0 \int_0^{\infty} e^{-\theta} \cdot e^{-\lambda\theta} d\theta = k_0 / (1 + \lambda) \quad (14)$$

$$\bar{k} = k_0 \int_0^{\infty} e^{-\theta} (t_c \theta)^{-n} d\theta = k_0 \Gamma(1 - n) / t_c^n \quad (15)$$

En donde $\Gamma(1 - n)$ es la función incompleta gama de $1 - n$ [37].

SOLUCIONES PARA EL FUNCIONAMIENTO DE LA CONVERSIÓN.

Afortunadamente la ecuación 12a puede resolverse en forma cerrada para los diferentes reactores con desactivación del catalizador de primer orden en términos de una extensión del grupo de reacción $A_0 = K_0/S$ y de una extensión del grupo de desactivación $\lambda = \alpha/t_c = \alpha/\beta S$. En la tabla 2.4 se presentan dichas soluciones. También se presenta en esa tabla la solución de la conversión para cada uno de los diferentes reactores con desactivación t_c^n . En general, con el primer modelo se obtienen ecuaciones más convenientes desde el punto de vista matemático, aunque las dos soluciones para la conversión describen adecuadamente los parámetros de la desintegración catalítica típica [37].

SOLUCIONES PARA EL FUNCIONAMIENTO DE LA SELECTIVIDAD.

La solución simultánea de las ecuaciones 12a y 12b para la obtención de la conversión $(1 - y_1)$ o la producción de gasolina (y_2) no es posible en términos de funciones simples. Una solución en términos de la función integral exponencial tabulada es posible y es mucho más eficiente que la solución de ecuaciones numéricas. Con la división de la ecuación 12b entre la ecuación 12a, resulta la siguiente relación:

$$dy_2/dy_1 = (K_2/K_0)y_2/y_1^2 - K_1/K_0 \quad (16)$$

Tabla 2.4. Soluciones de la ecuación 12a para la conversión.

Desactivación de primer orden: $A_0 = K_0/S$, $\lambda = \alpha t_c = \alpha/\beta S$

Reactor de lecho fijo.

$$\epsilon = A_0 e^{-\lambda} / (1 + A_0 e^{-\lambda}) \quad (\text{instantánea}) \quad (a)$$

$$\bar{\epsilon} = (1/\lambda) \ln[(1 + A_0)/(1 + A_0 e^{-\lambda})] \quad (\text{a tiempo promedio}) \quad (b)$$

Reactor de lecho en movimiento.

$$\epsilon = A_0 (1 - e^{-\lambda}) / [\lambda + A_0 (1 - e^{-\lambda})] \quad (c)$$

Reactor de lecho fluido.

$$\epsilon = A_0 / (1 + \lambda + A_0) \quad (d)$$

Desactivación t_c^n : $A_0 = K_0/S$, $\gamma = (\beta S)^n = t_c^{-n}$

Reactor de lecho fijo.

$$\epsilon = A_0 \gamma / (1 + A_0 \gamma) \quad (\text{instantánea}) \quad (e)$$

$$\bar{\epsilon} = \int_0^1 [(A_0 \gamma) / (\theta^n + A_0 \gamma)] d\theta \quad (\text{a tiempo promedio}) \quad (f)$$

Reactor de lecho en movimiento.

$$\epsilon = A_0 \gamma / (1 - n + A_0 \gamma) \quad (g)$$

Reactor de lecho fluido.

$$\epsilon = A_0 \gamma^n (1 - n) / [(1 + A_0 \gamma)^n (1 - n)] \quad (h)$$

La solución de esta ecuación con la condición de que la producción de gasolina al inicio del proceso sea cero (ésto es, $y_1 = 1$, $y_2 = 0$) produce la solución deseada en términos de las relaciones de selectividad r_1 y r_2 , en donde $r_1 = K_1/K_0$ y $r_2 = K_2/K_0$:

$$y_2 = r_1 r_2 e^{-r_2/y_1} \left[(1/r_2) e^{r_2} - (y_1/r_1) e^{r_2/y_1} - \text{Ein}(r_2) + \text{Ein}(r_2/y_1) \right] \quad (17)$$

En donde $\text{Ein}(x) = \int_0^x (e^x/x) dx$

Es así posible combinar las soluciones para la conversión ($1 - y_1$) de la tabla número 2.4 con la ecuación número 17 para representar los efectos de las variables de proceso en la conversión y producción de gasolina.

COMPARACIÓN DEL MODELO CON DATOS EXPERIMENTALES DE CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD.

Para obtener datos experimentales de desintegración catalítica en estado estable, los autores de este artículo hicieron uso de una unidad de desintegración catalítica a escala con un reactor de lecho en movimiento. El gasóleo empleado en la práctica experimental fue una mezcla obtenida en el Medio Oriente con un intervalo de puntos de ebullición que va de 423 a 904°F. y una gravedad de 29.6° API. El catalizador empleado fue una zeolita comercial [37].

El modelo requiere la determinación de cuatro constantes: la constante de la velocidad de desactivación del catalizador (α), la constante de la velocidad de desintegración del gasóleo (K_0), la constante de la velocidad de formación de la gasolina (K_1) y la constante de desaparición o de desintegración de la misma (K_2). En general, estas constantes pueden obtenerse mediante la aplicación de una versión nueva de la técnica de estimación de parámetros no lineales (técnica de mínimos cuadrados), desarrollada por Marquardt en 1963 [Marquardt, D. W., J. Soc. Ind. Appl. Math., 11, No. 2, 431, junio de 1963]. Sin embargo, gráficamente también es posible obtener parte de esos datos como se verá a continuación.

Para probar la naturaleza de segundo orden de la reacción de desinte-

gración del gasóleo, se puede reescribir la ecuación (c) de la tabla 2.4 como sigue:

$$1/y_1 = 1 + 1/S [(K_0/\alpha t_c)(1 - e^{-\alpha t_c})] \quad (18)$$

Si el tiempo de residencia del catalizador t_c se mantiene constante, el término entre corchetes se convierte en una constante, y una gráfica de $1/y_1$ contra $1/S$ debe dar como resultado una línea recta con el origen en 1.0 y una pendiente de $(K_0/\alpha t_c)(1 - e^{-\alpha t_c})$. En la figura 2.2 se observa que los datos experimentales obtenidos de la unidad a escala con lecho catalítico en movimiento se comportan como una reacción de segundo orden en un amplio intervalo de condiciones de operación. Por otra parte, para tiempos de residencia del catalizador superiores a diez minutos el término exponencial de la ecuación anterior es despreciable y K_0/α se puede calcular directamente de la pendiente, resultando ser en este caso igual a 0.575 [37].

Además, cuando el tiempo de residencia del catalizador tiende a cero, se puede demostrar mediante la aplicación de la regla de L'Hopital a la ecuación (c) que el límite es [37]:

$$\lim_{t_c \rightarrow 0} y_1 = 1/(1 + K_0/S) \quad (19)$$

Así para tiempos de residencia del catalizador muy cortos en un lecho en movimiento, se puede resolver directamente para K_0 como sigue:

$$K_0 = [(1 - y_1)/(y_1)]S \quad (20)$$

Sin embargo, debido a que los datos experimentales únicamente se pueden obtener a un tiempo de residencia del catalizador finito, se requiere de una extrapolación para el tiempo cero. En la figura 2.3 se muestra una extrapolación semejante para datos de tiempo muy cortos, en ella se obtiene una intersección con el eje de las ordenadas igual a 25, el cual viene a ser el valor de K_0 para esta corrida experimental.

A partir de los valores de K_0/α y K_0 se obtiene un valor de α igual a 42.5. Para poder examinar los datos a un tiempo de residencia interme-

RECÍPROCO DE LA
FRACCIÓN SIN
CONVERTIR, $1/Y_1$

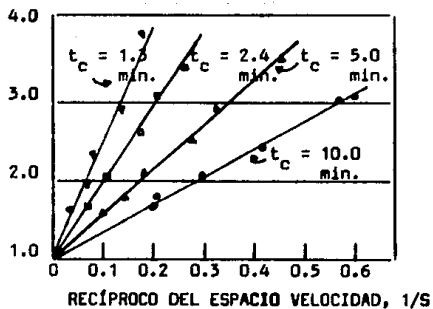


Fig. 2.2. Prueba de segundo orden para los datos del reactor con lecho en movimiento.

CONSTANTE DE LA
DESINTEGRACIÓN
DEL GASÓLEO, K_D

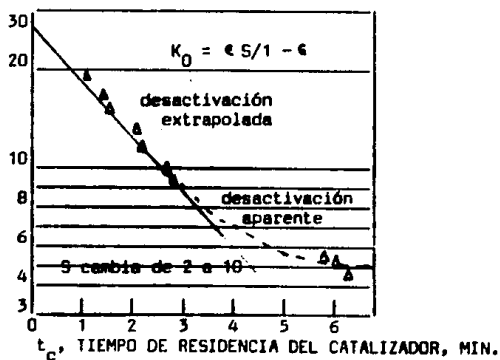


Fig. 2.3. Extrapolación para la actividad inicial del catalizador.

dio es necesario llevar a cabo una regresión lineal de la ecuación (18). Mediante esta regresión se obtiene $K_0 = 22.9$ y $\epsilon = 42.7$, lo cual representa una comparación más favorable en relación a los datos que se obtuvieron gráficamente.

Por combinación de la ecuación (17) y de la ecuación (c) de la tabla 2.4 mediante la técnica de mínimos cuadrados para la estimación de parámetros no lineales, es posible evaluar las dos constantes que faltan, K_1 y K_2 , de los datos experimentales. Para este caso los valores determinados fueron los siguientes: $K_1 = 18.1$ y $K_2 = 1.7$.

La relación de K_1 y K_0 , que es a_1 , muestra que la eficiencia inicial para este caso es 0.79.

Mediante la aplicación de estas cuatro constantes en la ecuación (17) y en la ecuación (c) de la tabla 2.4, es posible elaborar las curvas que se muestran en la figura 2.4, las cuales al ser comparadas con los datos experimentales demuestran que el modelo matemático funciona adecuadamente [37].

MÁXIMA PRODUCCIÓN DE GASOLINA.

Debido a que la producción de gasolina juega un papel muy importante, desde el punto de vista económico, en la desintegración catalítica, analizar con más detalle los parámetros que determinan la máxima producción de gasolina es de vital importancia.

Como la producción máxima de gasolina se obtiene cuando dy_2/dy_1 tiene un valor de cero, se puede emplear la ecuación (16) para determinar las condiciones necesarias para obtener una máxima producción. Esta relación se muestra en la ecuación siguiente [37].

$$y_2^* = K_1/K_2(1 - \epsilon^*)^2 \quad (21)$$

Por combinación de las ecuaciones (17) y (21), es posible obtener la solución para la máxima producción de gasolina en base a la relación de la selectividad K_1/K_0 y a la relación de la desintegración de la gasolina K_2/K_0 [37].

La producción máxima de gasolina también puede ponerse en función de las variables normales de proceso mediante la combinación de la ecuación

FRACCIÓN EN PESO
DE GASOLINA PRO-
DUCIDA, Y_2 .

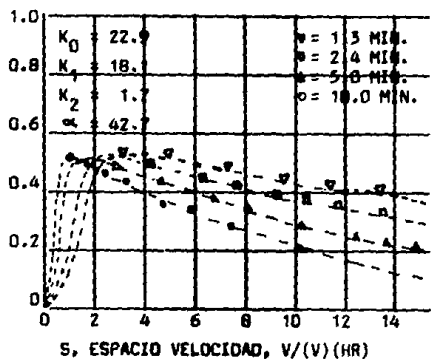


Fig. 2.4. Comparación de la producción de gasolina de los datos experimentales con los datos teóricos.

(21) con las relaciones de conversión dadas en la tabla 2.4. El resultado de estas sustituciones para el modelo de desactivación del catalizador de primer orden se presenta en la tabla 2.5. Estas ecuaciones permiten determinar el espacio velocidad requerido para obtener la producción máxima de gasolina a un valor dado de tiempo de residencia del catalizador [37].

Tabla 2.5. Condiciones de las variables de proceso para una producción máxima de gasolina.	
Lecho fijo.	$S^* = \frac{K_0 e^{-\alpha t_c}}{[(K_1/K_2 y_2^*)^{\frac{1}{2}} - 1]}$
Lecho en movimiento.	$S^* = \frac{K_0 (1 - e^{-\alpha t_c})}{\alpha t_c [(K_1/K_2 y_2^*)^{\frac{1}{2}} - 1]}$
Lecho fluido.	$S^* = \frac{K_0}{(1 + \alpha t_c) [(K_0/K_2 y_2^*)^{\frac{1}{2}} - 1]}$

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA SELECTIVIDAD.

Las energías de activación para la reacción de desintegración del gasóleo Q_0 y la reacción de desintegración de la gasolina Q_2 fueron determinadas a nivel laboratorio en un reactor de lecho en movimiento a 900 y 970°F., de igual forma se observó que la constante de la velocidad de desactivación (α) disminuye con el incremento de la temperatura. Una posible explicación a este fenómeno está en el hecho de que decrece la ad-

sorción de moléculas aromáticas de elevado peso molecular en una proporción mayor a la producción de carbón debida a la reacción de desintegración. Las energías de activación y desactivación nombradas anteriormente aparecen en la tabla 2.6 [37].

Tabla 2.6. Energías de activación y desactivación para la desintegración de un gasóleo del Medio Oriente con un catalizador de zeolita comercial (calorías/gramo-mol).

Q_0	Q_2	Desactivación
10,000	18,000	- 1,700

Debe notarse que la energía de activación para la desintegración del gasóleo es prácticamente la mitad de la energía de activación requerida para la desintegración de la gasolina. Por lo tanto, cuando se disminuye la temperatura de operación, la velocidad de la desintegración de la gasolina disminuye en una proporción mayor que la velocidad de desintegración del gasóleo, dando como resultado una mayor selectividad [37].

En la figura 2.5 se muestra que el nivel de conversión que permite obtener la máxima producción de gasolina depende únicamente de la relación de desintegración de la gasolina K_2/K_0 y en la figura 2.6 se muestra el efecto de la temperatura en la selectividad.

EFFECTOS DE LA COMPOSICIÓN DE LA ALIMENTACIÓN EN LOS RESULTADOS OBTENIDOS DURANTE EL PROCESO DE DESINTEGRACIÓN.

La composición química del gasóleo alimentado a la unidad de desintegración catalítica tiene un efecto profundo en las velocidades de desintegración del gasóleo y de desactivación del catalizador. Durante el desarrollo de esta sección se tratará de hacer un análisis de las diferentes alimentaciones y sus efectos en las variables de operación [22].

Para ello se contará con 16 tipos diferentes de alimentaciones, quienes cubren un amplio intervalo de propiedades, tanto físicas como químicas, características del gasóleo en general. Se puso particular énfasis en los intervalos de puntos de ebullición y en la concentración relativa

MÁXIMA PRODUCCIÓN DE
GASOLINA, Y_2 .

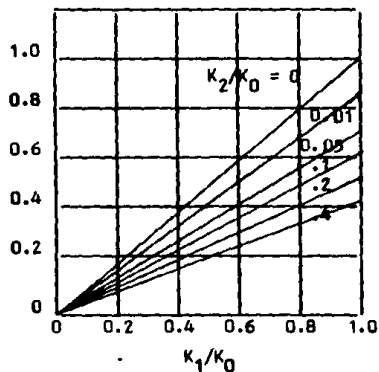


Fig 2.5. Producción máxima de gasolina instantánea (igual desactivación para todas las funciones del catalizador).

PRODUCCIÓN DE GASOLINA
FRACCIÓN EN PESO,
 Y_2 .

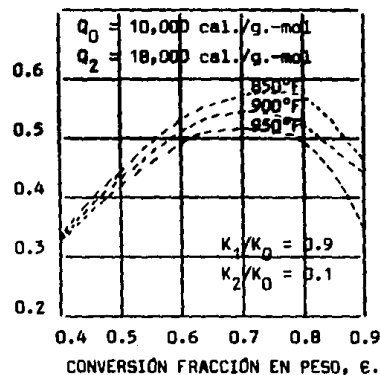


Fig. 2.6. Efecto de la temperatura en la selectividad por la gasolina.

de parafinas, naftenos y aromáticos.

Algunas de sus propiedades y composiciones moleculares se muestran en las tablas 2.7 y 2.8 [22].

Para este estudio los autores hicieron uso de una unidad a escala de desintegración catalítica con lecho fluidizado.

RESULTADOS.

Las constantes de velocidad cinética fueron calculadas para cada tipo de alimentación a partir de los datos de desintegración obtenidos en el reactor de lecho fluidizado. Las ecuaciones (17) y (b) fueron empleadas para calcular α , K_0 , K_1 y K_2 . Los valores de n y K_0 inherentes al tipo de desactivación t_c fueron calculados a partir de la ecuación (f). Para estas determinaciones se empleó la técnica de mínimos cuadrados para estimación de parámetros no lineales [22].

Las constantes de velocidad a 900°F. son mostradas en la tabla 2.9 y sus intervalos se muestran a continuación:

Constante de velocidad	Intervalo a 900°F.
α	18.50 - 40.10
K_0	10.30 - 39.20
K_1	7.70 - 33.50
K_2	0.97 - 2.87
K_1/K_0	0.75 - 0.86
K_2/K_0	0.03 - 0.21

Estos intervalos muestran el funcionamiento cinético de las alimentaciones cuyas propiedades se describieron en las tablas 2.7 y 2.8. Varias correlaciones entre las composiciones y las constantes de velocidad son obvias inmediatamente. La desactivación del catalizador (α) es alta para alimentaciones de elevada concentración de aromáticos, las constantes de velocidad para la desintegración del gasóleo (K_0) y las constantes de la formación de gasolina (K_1) tienden a aumentar con el incremento en la concentración de parafinas y naftenos. Por otra parte, es algo inesperado que la relación de K_1/K_0 , la cual es parámetro de la medida de la selectividad para la formación de la gasolina, varíe únicamente de 0.75 a

0.86 sobre el intervalo total de alimentaciones. La relación de desintegración de la gasolina en función de la desintegración del gasóleo K_2/K_0 cambia por un factor de 7 para el mismo intervalo de alimentaciones [22].

ALIMENTACIONES PARAFÍNICAS.

P1 tiene un valor más pequeño de (∞) que P2 ó P3 lo cual está probablemente relacionado con su bajo punto de ebullición. Las pequeñas diferencias en K_0 y K_1 para estas tres alimentaciones no son significativas.

Una gráfica de conversión a tiempo promedio vs. espacio velocidad para P3 es mostrada en la figura 2.7. La conversión a tiempo promedio para el tiempo de residencia del catalizador de 1.25 minutos es considerablemente mayor que a 5.0 minutos, tal y como se esperaba. En la figura 2.7 los puntos son los datos experimentales y las líneas sólidas son los valores calculados con el modelo cinético para una desactivación del catalizador de primer orden, en base a las constantes de velocidad tabuladas en la tabla 2.9. La concordancia observada entre los datos experimentales y los datos calculados es bastante buena [22].

ALIMENTACIONES NAFTÉNICAS.

Los valores de (∞) para las alimentaciones nafténicas se encuentran en el siguiente orden $N1 < N3 < N2$; Los valores de K_0 están en el orden inverso. Estos resultados sugieren que la conversión, para estas alimentaciones, debe ser en el siguiente orden: $N1 > N3 > N2$, lo cual así fue en la práctica experimental [22].

Una gráfica de conversión a tiempo promedio vs. espacio velocidad para N3 es mostrada en la figura 2.8. La concordancia entre los puntos experimentales y las líneas sólidas, las cuales fueron calculadas de las constantes de velocidad de la tabla 2.9, es igualmente buena.

Por otra parte, PN33 es una mezcla en igual proporción de las alimentaciones P3 y N3. Una gráfica de conversión a tiempo promedio contra espacio velocidad, para esta alimentación, es mostrada en la figura 2.9. P3, N3 y PN33 tienen intervalos de puntos de ebullición casi similares y prácticamente la misma concentración de aromáticos, nitrógeno y azufre. Las relaciones naftas/parafinas son ampliamente diferentes en las 3 ali-

Tabla 2.7. Propiedades de las diferentes alimentaciones.				
Alimentación	Destilación ASTM		Peso molecular promedio.	% en peso de azufre.
	5% °F.	95% °F.		
P1	461	650	206	0.09
P2	642	639	402	0.01
P3	467	901	276	0.10
N1	443	687	228	0.03
N2	657	908	354	0.13
N3	457	877	272	0.10
PN33	461	836	271	0.11
PA31	483	913	250	1.37
PA32	482	882	281	0.23
PA33	473	908	320	0.28
PA331	477	886	332	0.42
PA34	481	911	295	0.80
PA37	460	855	278	0.87
PA38	465	959	325	1.78
AA45	723	892	366	3.77
PC32	467	911	298	0.59

Tabla 2.7. Continuación.				
Alimentación	% en peso de	% en peso de	No. de carbón	No. de bromo
	Nitrógeno.	Hidrógeno.	Conradson.	
P1	0.01	13.85	0.01	0.8
P2	0.05	12.17	0.03	0.4
P3	0.03	13.48	0.02	0.6
N1	0.001	12.83	0.01	0.0
N2	0.03	12.61	0.04	0.7
N3	0.02	12.65	0.04	0.4
PN33	0.02	13.28	0.03	0.4
PA31	0.02	13.28	0.02	1.9
PA32	0.03	12.70	0.09	1.3
PA33	0.06	12.65	0.10	1.3
PA331	0.09	11.44	0.22	3.0
PA34	0.06	12.60	0.15	1.0
PA37	0.06	11.08	0.07	4.0
PA38	0.09	12.51	0.73	...
AA45	0.14	10.87	0.19	4.0
PC32	0.09	13.02	0.10	4.2

Tabla 2.8. Composición molecular de las diferentes alimentaciones.

Alimenta- ción.	Espectroscopia de masas			Método n-d-M		
	% en peso de para- finas.	% en peso de nafto- nos.	% en peso de aromá- ticos.	% en peso de C _P .	% en peso de C _N .	% en peso de C _A .
P1	51.9	33.7	14.4	66.5	24.7	8.8
P2	40.9	36.5	22.6	69.9	22.8	7.4
P3	46.2	35.1	18.6	66.7	25.0	8.2
N1	11.3	68.8	19.9	40.1	53.8	6.1
N2	8.6	59.4	32.4	48.4	40.7	10.9
N3	9.8	64.0	26.3	43.5	47.5	9.1
PN33	27.8	49.9	22.5	54.3	35.9	9.7
PA31	33.8	26.1	40.1	56.1	25.9	18.0
PA32	32.1	31.9	36.0	56.7	25.4	17.9
PA33	31.3	30.4	38.3	57.9	26.1	15.9
PA331	17.7	26.2	56.1	47.9	29.5	22.6
PA34	34.9	28.6	36.5	59.6	23.6	16.8
PA37	30.2	23.7	46.1	58.8	6.1	35.1
PA38	32.5	26.5	41.0	64.4	18.1	17.5
AA45	11.0	14.2	74.8	53.0	15.7	31.3
PC32	37.3	29.5	30.0	60.6	24.4	15.0

Tabla 2.9. Constantes de velocidad cinética a 900°F.

Alimentación	α	K ₀	K ₁	K ₂	K ₁ /K ₀	K ₂ /K ₀	n	K ₀ [*]
P1	24.8	31.8	26.3	1.83	0.85	0.06	0.58	1.52
P2	29.9	32.7	26.2	1.09	0.80	0.03	0.71	0.82
P3	30.5	34.0	28.0	1.86	0.82	0.05	0.72	0.79
N1	18.5	39.2	33.5	1.54	0.85	0.04	0.42	0.42
N2	28.7	34.2	29.4	2.35	0.86	0.07	0.68	0.99
N3	25.5	36.2	31.0	2.02	0.85	0.06	0.60	1.57
PN33	27.4	36.4	30.9	1.94	0.85	0.05	0.64	1.26
PA31	31.4	24.7	21.0	2.87	0.85	0.12	0.72	0.56
PA32	31.6	22.9	18.6	1.95	0.81	0.09	0.71	0.53
PA33	33.9	22.1	17.6	1.48	0.80	0.07	0.77	0.38
PA331	36.4	15.5	12.6	2.66	0.81	0.17	0.78	0.23
PA34	34.4	22.1	17.8	1.78	0.81	0.08	0.78	0.37
PA37	37.7	10.3	7.71	2.18	0.75	0.21	0.77	0.16
PA38	34.7	21.1	16.6	1.66	0.79	0.08	0.78	0.34
AA45	40.1	12.3	9.30	2.28	0.76	0.19	0.83	0.14
PC32	31.6	19.3	15.0	1.15	0.78	0.06	0.71	0.44

* Constantes de velocidad para la desintegración del gasóleo asociada con la constante de desactivación n.

mentaciones. La comparación de las gráficas de conversión, a tiempo promedio vs. espacio velocidad, muestra ligeras diferencias en las relaciones de desintegración ($N3 > PN33 > P3$), lo cual se encuentra en el mismo orden que la relación de naftas/parafinas contenidas en dichas alimentaciones. Estas ligeras diferencias también se manifiestan en las constantes de velocidad presentes en la tabla 2.9. Para la alimentación P3 corresponde el valor más elevado en la constante de la velocidad de desactivación (α) y el valor más bajo en la constante de desintegración del gasóleo (K_0). N3 y PN33 tienen valores similares para K_0 , pero N3 tiene un valor más bajo en la constante de la velocidad de desactivación (α).

ALIMENTACIONES AROMÁTICAS.

Las cuatro alimentaciones, P3, PA33, PA331 y AA45, representan un amplio intervalo en la concentración de aromáticos, de 19 a 75% en peso en base a un análisis por espectroscopia de masas. El contenido de nitrógeno de AA45 fue ligeramente mayor que el de las otras alimentaciones, pero su concentración de azufre fue considerablemente mayor. En relación a este último punto, se han llevado a cabo una gran cantidad de pruebas de desintegración de alimentaciones con composiciones semejantes y contenidos de azufre que van de 0.3 a 1.6% en peso. Mediante dichas pruebas se ha podido comprobar que la cantidad de azufre presente no tiene efectos importantes en las velocidades de desintegración [22].

Gráficas de conversión a tiempo promedio contra espacio velocidad para estas cuatro alimentaciones a un tiempo de residencia del catalizador de 1.25 minutos se muestran en la figura 2.10. Las diferencias en cuanto a conversiones son igualmente grandes; el orden de desintegración es $P3 > PA33 > PA331 > AA45$. Esto también se encuentra en concordancia con las constantes de velocidad listadas en la tabla 2.9, K_0 disminuye y α crece en el mismo orden.

DEPÓSITOS DE CARBÓN.

Los depósitos de carbón en los catalizadores de desintegración dependen principalmente del tiempo de residencia del catalizador y son de hecho independientes del espacio velocidad [8,22].

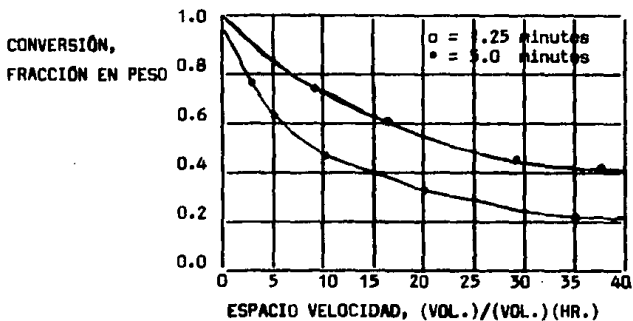


Fig. 2.7. Conversión contra espacio velocidad para la alimentación P3.

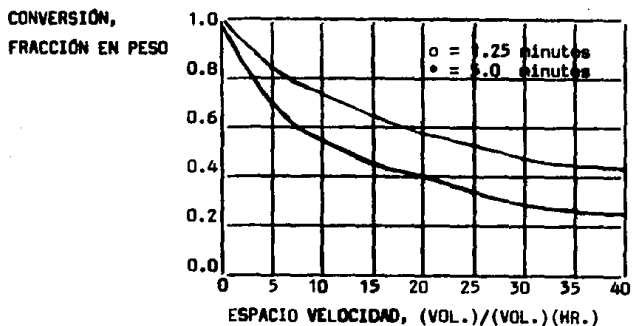


Fig. 2.8. Conversión contra espacio velocidad para la alimentación N3.

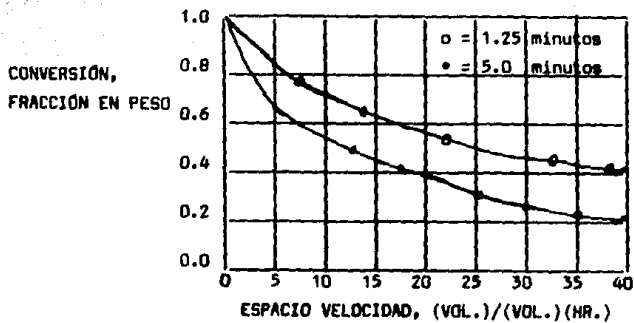


Fig. 2.9. Conversión contra espacio velocidad para la alimentación PN33

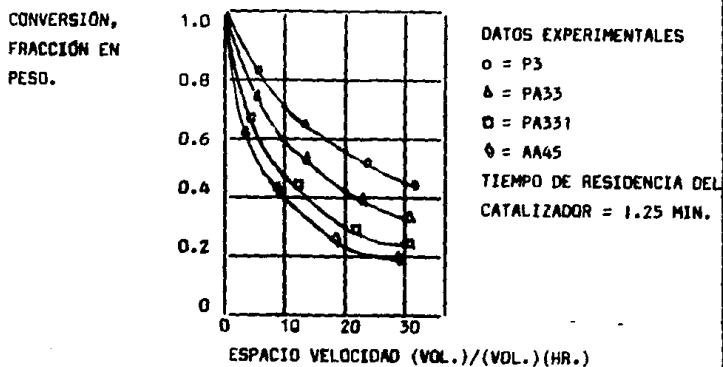


Fig. 2.10. Comparación de la conversión de diferentes alimentaciones.

La ecuación de Vorhies, $C = at_c^b$ (en donde C = carbón en el catalizador, t_c = tiempo de residencia del catalizador en minutos, a = constante y b = constante), puede ser usada para describir cualitativamente la generación de carbón en el catalizador. Los valores de a y b se determinan de gráficas de log. de C vs. log. de t_c (min), en la tabla 2.10 se presentan los valores de a y b para cada una de las alimentaciones utilizadas en este estudio. La constante a es esencialmente una función de las propiedades de la alimentación y es una medida de la tendencia a la formación de carbón de una alimentación particular. El orden de la constante a es $P2 > P3 > P1$ y $N2 > N3 > N1$, el cual es el mismo orden de mayor concentración de compuestos aromáticos de alto peso molecular para estas alimentaciones [8,22].

Tabla 2.10. Constantes de Vorhies para las diferentes alimentaciones, $C = at_c^b$.

Alimentación	a	b	Alimentación	a	b
P1	0.23	0.30	PA32	0.47	0.21
P2	0.46	0.12	PA33	0.54	0.24
P3	0.41	0.16	PA34	0.51	0.24
N1	0.23	0.27	PA38	0.64	0.21
N2	0.46	0.18	PA331	0.69	0.17
N3	0.36	0.23	AA45	0.75	0.20
PN33	0.32	0.24	PA37	0.78	0.21
PA31	0.42	0.21	PC32	0.52	0.22

EFFECTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA DEL CATALIZADOR EN EL FUNCIONAMIENTO DE LA SELECTIVIDAD A TIEMPO PROMEDIO.

En la figura 2.11 se puede ver que cuando el tiempo de la corrida experimental llevada a cabo en un reactor de lecho fijo es incrementado, la desviación respecto al funcionamiento de la producción instantánea es mayor. Por lo tanto, para tiempos de residencia del catalizador grandes,

el funcionamiento de la selectividad a tiempo promedio disminuye bastante en relación a los resultados que se obtienen en un sistema en estado estable tal como un reactor de lecho fluido o de lecho en movimiento[38]

EFFECTO DEL ESPACIO VELOCIDAD EN EL FUNCIONAMIENTO DE LA SELECTIVIDAD OBTENIDA A TIEMPO PROMEDIO.

El espacio velocidad podemos definirlo como el número de volúmenes de alimentación en condiciones determinadas que pueden ser tratados en una unidad de tiempo, medidos en volúmenes del reactor. El espacio velocidad (S) también recibe el nombre de velocidad espacial.

Se pueden elegir en forma arbitraria las condiciones de temperatura, presión y estado de agregación bajo las cuales se va a medir el volumen de la sustancia que se alimenta al reactor.

La figura 2.12 muestra el efecto del espacio velocidad en el funcionamiento de la selectividad a tiempo promedio. A medida que disminuye el espacio velocidad, al mismo nivel de conversión, la producción de gasolina a tiempo promedio es cada vez menor en relación al funcionamiento de la producción instantánea[38].

EFFECTO DE LA RELACIÓN CATALIZADOR/ACEITE EN EL FUNCIONAMIENTO DE LA SELECTIVIDAD A TIEMPO PROMEDIO.

Otro parámetro generalmente usado en la evaluación del funcionamiento de la desintegración catalítica es la relación catalizador-aceite. Esta es definida como la relación resultante de la división del volumen total de catalizador empleado entre el volumen total de gasóleo bombeado sobre dicho catalizador durante la corrida. La relación catalizador/aceite (β) se relaciona con el tiempo de residencia del catalizador (t_c) y el espacio velocidad (S) mediante la siguiente ecuación [38].

$$\beta = 1/t_c S \quad (22)$$

Para una temperatura dada, dos variables de las tres posibles (tiempo de residencia del catalizador, espacio velocidad y relación catalizador-aceite) son suficientes para definir completamente la extensión del sis-

FRACCIÓN EN PESO DE
GASOLINA C_5+ A TIEMPO
PROMEDIO, \bar{y}_2 .

PARÁMETROS DEL MODELO

$$K_0 = 22.9$$

$$K_1 = 18.1$$

$$K_2 = 1.7$$

$$\alpha = 42.7$$

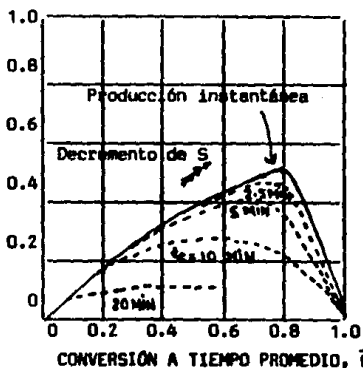


Fig. 2.11. Efecto del tiempo de residencia del catalizador en la selectividad para la gasolina a tiempo promedio.

FRACCIÓN EN PESO DE
GASOLINA C_5+ A TIEM-
PO PROMEDIO, \bar{y}_2 .

PARÁMETROS DEL MODELO

$$K_0 = 22.9$$

$$K_1 = 18.1$$

$$K_2 = 1.7$$

$$\alpha = 42.7$$

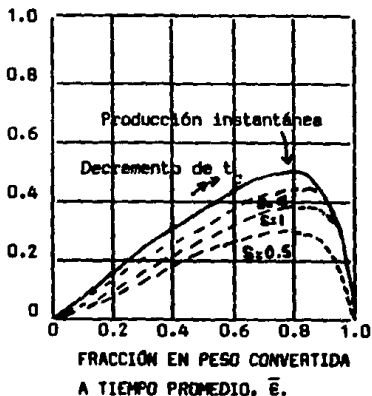


Fig. 2.12. Efecto del espacio velocidad en la selectividad para la gasolina a tiempo promedio.

tema de desintegración catalítica. La figura 2.13 muestra que cuando la relación catalizador-aceite se emplea como un parámetro en la gráfica de selectividad, se observa un funcionamiento dual. Para una relación catalizador-aceite dada, es posible observar dos producciones diferentes de gasolina a tiempo promedio para un nivel de conversión fijo. De la ecuación No. 22 se observa que la misma relación catalizador-aceite es posible obtenerla mediante un tiempo de residencia del catalizador pequeño y un espacio velocidad grande o en forma inversa, es decir, un espacio velocidad pequeño y un tiempo de residencia del catalizador grande. En la figura 2.13 la parte superior de la selectividad se logra a través de un tiempo de residencia del catalizador pequeño en unión con un espacio velocidad grande, con lo cual los efectos del tiempo promedio son pequeños y suaves logrando con ésto una producción a tiempo promedio semejante a la producción instantánea. Sin embargo, la parte inferior de la selectividad se obtiene con una relación catalizador-aceite alcanzada mediante la combinación de un espacio velocidad pequeño y un tiempo de residencia del catalizador grande, lo cual permite que afloren los efectos indeseables del tiempo promedio [38].

COMPARACIÓN DE LOS REACTORES DE LECHO FIJO, LECHO EN MOVIMIENTO Y LECHO FLUIDO.

Si la actividad de los catalizadores que se usan en el proceso de desintegración no sufiere alteraciones, cualquier reactor con flujo tapón de la fase vapor debería dar la misma conversión, independientemente del tiempo de contacto del catalizador. Para los reactores de lecho fijo la conversión a tiempo promedio e instantánea sería idéntica si los catalizadores empleados no sufrieran desactivación [39].

Mediante la aplicación de la regla de L'Hopital a las ecuaciones (b) y (c) de la tabla 2.4 y la simple inspección de la ecuación (d) de esta misma tabla, se obtiene que el límite de dichas ecuaciones cuando el parámetro de desactivación (λ) tiende a cero, es el mismo [39].

$$\begin{aligned} \text{Límite de las ecuaciones (b), (c) y (d)} &= A/(1 + A) \\ \lambda \text{ ----} &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

En la figura 2.14 se compara a los reactores de lecho en movimiento y lecho fijo y se observa que para desactivaciones del catalizador de primer orden a la misma A_0 y λ , los reactores de lecho en movimiento siempre darán una conversión mayor que los reactores de lecho fijo. Esto se debe fundamentalmente a que el grupo de desactivación del catalizador es siempre más grande en los reactores de lecho fijo, lo que origina que el catalizador pierda su actividad en forma más rápida y genere una conversión substancialmente menor. Debido a estas razones, en el presente, los reactores de lecho fijo ya no se emplean en el proceso de desintegración catalítica [39].

En la figura 2.15 se compara a los reactores de lecho fluido con los reactores de lecho en movimiento, en ella se observa que para desactivaciones del catalizador de primer orden a la misma A_0 y λ , los reactores de lecho en movimiento siempre darán una mayor conversión que la que se obtiene en los reactores de lecho fluido. Para valores grandes del grupo de desactivación, ambas conversiones son casi idénticas. De igual forma, conforme se va incrementando el valor del grupo de reacción A_0 , el valor de la conversión obtenida en ambos reactores tiende a ser igual. Aunque los reactores de lecho en movimiento dan una conversión mayor a la misma A_0 y λ , generalmente el reactor de lecho fluido puede ser operado a una relación catalizador-aceite más grande, con lo cual se obtienen valores bajos de λ . Por otra parte, estos mismos reactores están menos sujetos a problemas de difusión, facilitándose con ésto la obtención de valores más grandes para A_0 [39].

En la figura 2.16 se compara a los reactores de lecho fluido con los reactores de lecho fijo y se observa que a valores bajos de A_0 y λ , los reactores de lecho fijo cuya desactivación del catalizador sea de primer orden darán una conversión ligeramente mayor, pero a valores grandes del grupo de desactivación generan una conversión mucho menor [39].

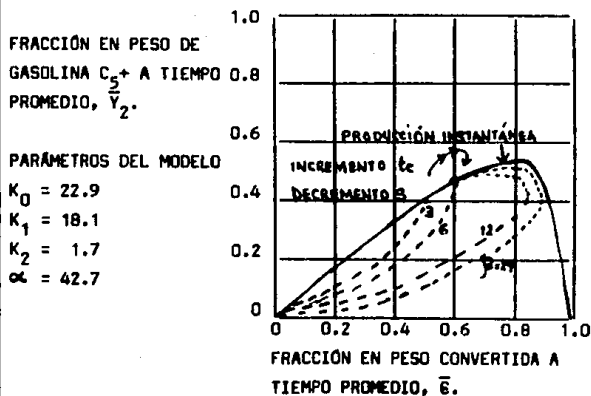


Fig. 2.13. Efecto de la relación catalizador-aceite en la selectividad para la gasolina a tiempo promedio.

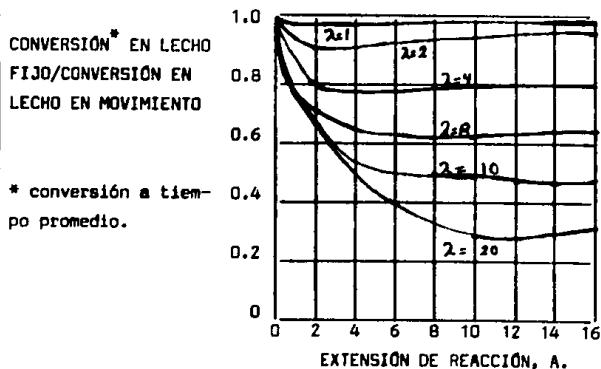


Fig. 2.14. Relación de la conversión en lecho fijo a lecho en movimiento.

CONVERSIÓN EN LECHO
FLUIDO/CONVERSIÓN EN
LECHO EN MOVIMIENTO

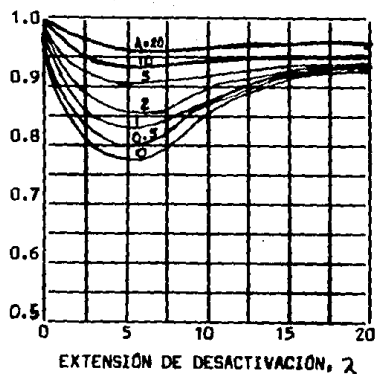


Fig. 2.15. Relación de la conversión en lecho fluido a lecho en movimiento.

CONVERSIÓN* EN LECHO
FIJO/CONVERSIÓN EN
LECHO FLUIDO.

* Conversión a tiempo promedio.

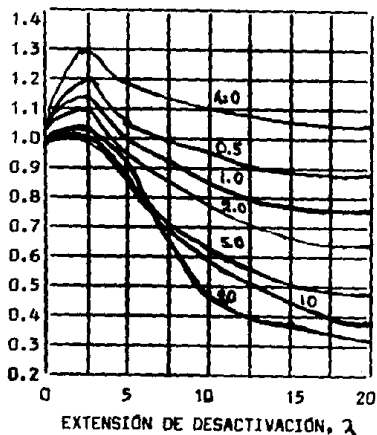


Fig. 2.16. Relación de la conversión en lecho fijo a lecho fluido

NOMENCLATURA UTILIZADA EN ESTE CAPÍTULO.

- A_i = Extensión del grupo de reacción para la especie i , relación de la constante de velocidad en función del espacio velocidad,
 $\int_0^{k_i} \rho_1^S = K_i/S$
- a_i = K_i/K_0
- B = $t_c \sqrt{t_c}$
- $E_{in}(x)$ = Función integral exponencial, $\int_{-\infty}^x (e^x/x) dx$
- F_0 = Relación de gasóleo alimentado, lb./hr., velocidad de flujo másico.
- k_i = Constante de la velocidad de reacción para una reacción de orden n a $B = 0$, hr.⁻¹
- \bar{k}_i = Constante de la velocidad de reacción promedio para una reacción de orden n .
- K_0 = Velocidad de desintegración del gasóleo.
- K_1 = Velocidad de formación de la gasolina, $a_1 K_0$.
- K_2 = Constante de desintegración de la gasolina.
- K_i = $\int_0^{k_i} \rho_1$
- Q_i = Energía de activación de la reacción i , cal./(g.)(mol)
- r_1 = K_1/K_0
- r_2 = K_2/K_0
- S = Espacio velocidad del líquido a cada hora, vol./(vol.)(hr.)
- t = Tiempo, hr.
- t_c = Tiempo de residencia del catalizador (bajo las condiciones de exposición del gasóleo), hr.
- u = Tiempo "estrecho".
- U_v = Velocidad del vapor, pies/seg.
- t_v = Tiempo de residencia de la fase vapor, seg.
- V_r = Volumen del reactor, pies³.
- x = Distancia axial normalizada, z/z_0 .
- y_2^* = Fracción máxima de gasolina en peso.
- y_i = Fracción instantánea en peso del componente i .
- \bar{y}_i = Fracción a tiempo promedio en peso del componente i .
- z = Distancia axial en el reactor, pies.
- z_0 = Longitud total del reactor, pies.
- α = Constante de la velocidad de desactivación, hr.⁻¹

- β = Relación catalizador-aceite, vol. cat./vol. total de gasóleo, ésto para reactores de lecho fijo; para reactores de lecho en movimiento y lecho fluido es (vol. cat./hr.)/(vol. gas./hr.).
- ϵ = Conversión instantánea fracción en peso.
- $\bar{\epsilon}$ = Conversión a tiempo promedio fracción en peso.
- θ = Tiempo de corrida normalizado, t/t_c
- λ = Extensión del grupo de desactivación del catalizador, $\alpha/\beta S$ o αt_c .
- ρ_0 = Densidad inicial de la alimentación a las condiciones de operación del reactor, lb./pie³.
- ρ_1 = Densidad de la alimentación en estado líquido a las condiciones del tanque de alimentación.
- ρ_v = Densidad del vapor a las condiciones de operación del reactor.
- ϕ = Función de desactivación del catalizador.
- $\phi_2(t)$ = Función de desactivación de la desintegración del gasóleo.
- Ω = Área de sección transversal del reactor, pies².

CAPÍTULO 3. EVOLUCIÓN DEL PROCESO DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA.

EVOLUCIÓN DEL PROCESO DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA.

El incremento en el uso del automóvil a principios del presente siglo ha tenido un mayor impacto en la industria de la refinación del petróleo que cualquier otro invento moderno. Las necesidades de combustible de la máquina de combustión interna fácilmente consumen la gasolina natural de que se dispone. Respecto a estas necesidades, las compañías procesadoras de petróleo han tenido que descubrir y procesar más petróleo crudo. Pero el complejo suministro y las consideraciones de distribución, en conjunción con las constantes crisis de energéticos mantienen en una constante presión a los refinadores, obligándolos a buscar métodos más eficientes de conversión de productos de menor valor a gasolina.

Esta necesidad obligó a William Burton de la Standard Oil Co. de Indiana, a comercializar el primer proceso de desintegración térmica en el año de 1913. Otros dos métodos de conversión de productos de elevado peso molecular a gasolina fueron creados posteriormente: el proceso de desintegración catalítica y el proceso de hidrodeseintegración [1].

La mayor ineficiencia del proceso de desintegración térmica radica en la producción de coque de bajo valor. Los tres procesos generan resultados diferentes respecto a este problema.

El proceso de hidrodeseintegración disminuye la formación de coque mediante la recirculación de hidrógeno a alta presión. En tanto que Houdry descubrió que la combustión del carbón restablece la actividad del catalizador. Tres soluciones de ingeniería que permiten una reacción química mayor han sido aplicadas al perfeccionamiento de la invención de Houdry:

- a) Reactor de lecho fijo (1936-1941).
- b) Reactor de lecho en movimiento (1941-1955).
- c) Reactor de lecho fluido (1942 a la fecha).

Las fechas entre paréntesis representan los años de mayor prosperidad de cada uno de dichos procesos.

Como es común con muchos otros procesos, las unidades antiguas poco a poco van desapareciendo. Puede tomar mucho tiempo reemplazar a una unidad poco confiable por una unidad más eficiente.

USO DEL PRIMER CATALIZADOR.

La primera prueba comercial de desintegración catalítica fue realizada a principios de 1915. A. M. McAfee, de Gulf Refining Co. halló que el cloruro de aluminio (un catalizador de Friedel y Crafts ya conocido desde 1877) debía de desintegrar catalíticamente a las fracciones de aceite de alto peso molecular. Sin embargo, mientras que la producción de gasolina debía de incrementarse en aproximadamente un 20 ó 30%, el alto costo de la recuperación del catalizador impedía el amplio uso de este proceso. La desintegración térmica y la coquización fueron los procesos más empleados, en este tiempo, para elevar el valor de los aceites pesados y con el incremento de la demanda de gasolina la desintegración térmica se constituyó como el proceso más importante. Varios procesos fueron comercializados después del revolucionario proceso de Burton [1].

Uno de los más populares, el proceso de Dubbs, fue ampliamente utilizado en la industria de la refinación del petróleo en los años veintes. Con este proceso se obtuvo una ganancia del 23% en la producción de gasolina y un período de reacondicionamiento de 24 hrs. para la unidad típica de Dubbs de 250 b/d [1].

Uno de los primeros obstáculos que tuvo la gasolina obtenida mediante el proceso de la desintegración térmica fue su color. A diferencia de la gasolina natural cuyo color es cristalino, la gasolina de desintegración térmica tiene una apariencia amarillenta. En ese entonces el color de la gasolina se consideraba como el principal parámetro de calidad.

No fue sino hasta mediados de la década de los años veintes en que se relacionó el funcionamiento de la máquina con la composición de la gasolina. La identificación del golpeteo en la máquina originado por la combustión prematura, la invención de los compuestos antidetonantes así como la misma escala de octanaje, cambiaron los conceptos sobre la calidad de la gasolina.

Fue fácil reconocer que las gasolinas desintegradas térmicamente son superiores, en calidad y cantidad, a la gasolina natural, y más aún, que las gasolinas desintegradas catalíticamente a través del proceso de Houdry son mucho mejores [1].

DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA EN LECHO FIJO.

El primer reactor comercial de desintegración catalítica fue un reactor de lecho fijo (figura 3.1). Fue desarrollado conjuntamente por Eugene Houdry, Sun Oil y Socony Vacuum, precursores de Mobil Oil. La primera unidad de 2000 b/d arrancó en abril de 1936 en la refinería de Paulsboro Nueva Jersey. Sus reactores contenían catalizadores de arcillas naturales tratadas con ácidos. Tres reactores eran operados en paralelo en los cuales la etapa de desintegración se conectaba con el sistema de regeneración en muy pocos minutos. La transmisión de calor entre el sistema de desintegración y el sistema de regeneración se llevaba a cabo con un intercambiador de calor de sal fundida. La sal fundida fluía a través del reactor en una serie de tubos los cuales fueron equipados con aletas para incrementar la transferencia de calor. Dicha sal extraía el calor del reactor en la sección que cumplía la función de regenerador y lo descargaba en la sección dedicada a la función de desintegración (figura 3.2).

La gasolina obtenida mediante este sistema de desintegración se diferencia de la gasolina natural por su menor volatilidad y excelente octanaje. Se requiere una cantidad mínima de mezcla de alquilato y tetraetilo de plomo para producir gasolina de aviación.

No obstante estas ventajas, el reactor de lecho fijo aún contenía muchos defectos, dentro de los cuales se destacan los siguientes [1,2]:

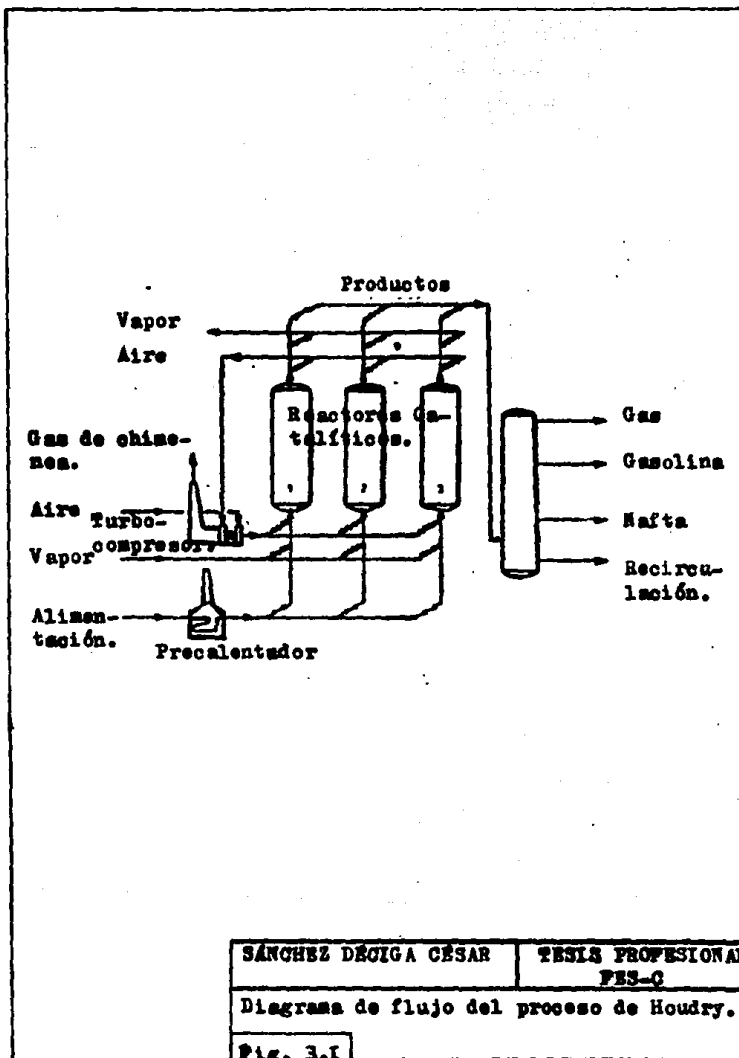
(1) Las fracciones de alimentación subsecuentes entraban en contacto con un catalizador cada vez más desactivado. Mientras que las primeras fracciones eran sobredesintegradas, las siguientes tenían una conversión muy pobre. Esto es similar a un reactor con una distribución amplia de tiempos de residencia. La conversión es integrada sobre diferentes historias, lo cual origina que los productos intermedios sean reducidos en esquemas consecutivos de reacción [1,2].

(2) La distribución de la temperatura no es uniforme durante la combustión, lo cual limita la temperatura máxima de regeneración.

Los requerimientos tales como la operación a altas temperaturas, cortos tiempos de residencia y la habilidad para manejar una variedad grande de alimentaciones no eran importantes en los años treinta [1,2].

DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA CON LECHO EN MOVIMIENTO (TCC).

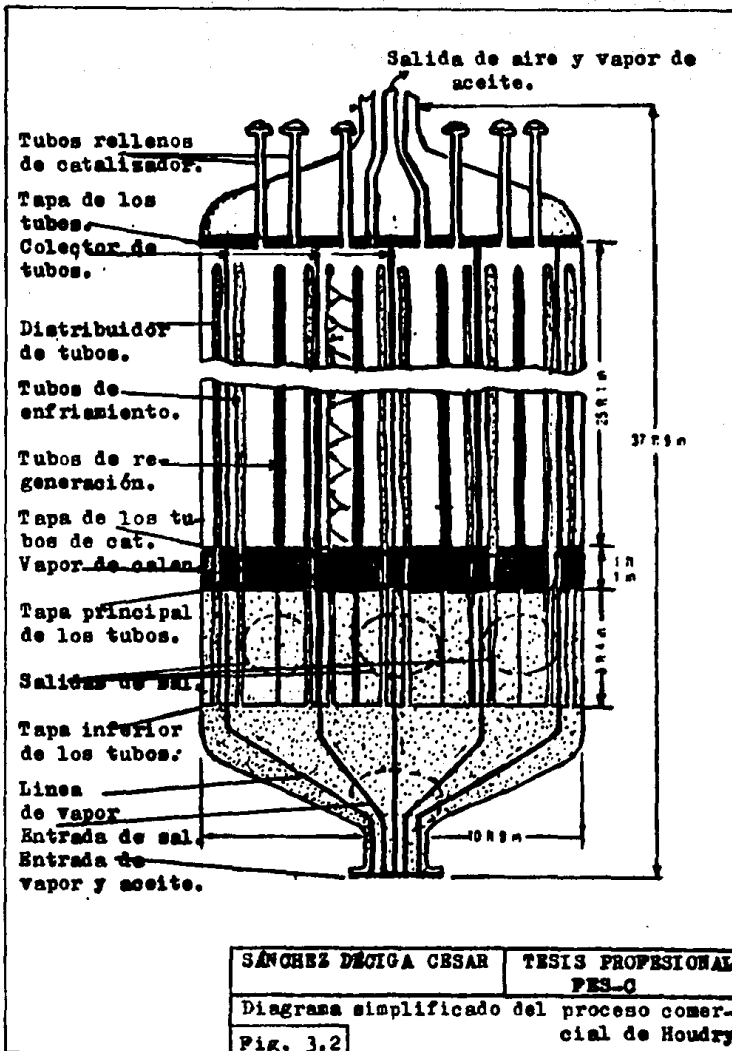
Muchas innovaciones técnicas fueron fácilmente implementadas en segui-



SÁNCHEZ DEJIGA CÉSAR	TESIS PROFESIONAL FES-C
----------------------	----------------------------

Diagrama de flujo del proceso de Houdry.

Fig. 3.I



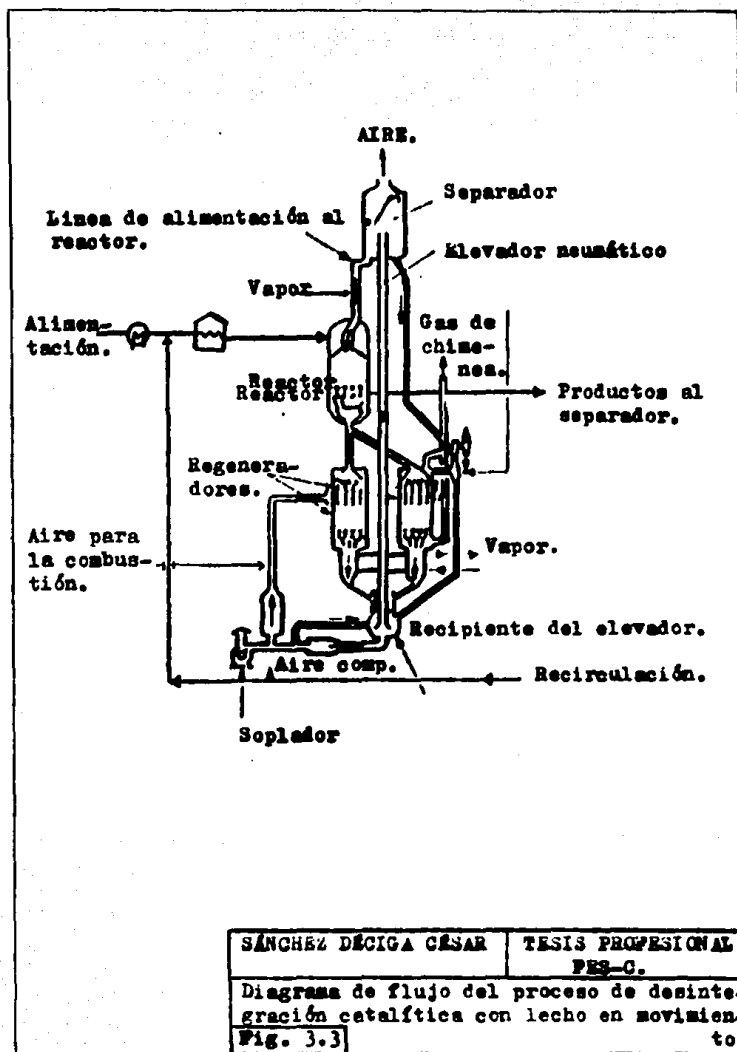
da de la primera unidad de desintegración de lecho fijo. Socony y Vacuum inventaron la unidad de desintegración con enfriamiento de la sal fundida, optimizando con ésto al complejo proceso de lecho fijo.

La siguiente etapa fue un proceso continuo de desintegración, el cual hacía uso del horno Thermofor (empleado para llevar a cabo la combustión del coque depositado en el catalizador).

Una representación esquemática de una unidad TCC (Desintegración Catalítica Thermofor) se presenta en la figura 3.3. El reactor con lecho en movimiento usa partículas de catalizador grandes (esferas de 3-5 mm). El catalizador se mueve por gravedad de la sección de reacción a la sección de regeneración y el catalizador regenerado caliente es elevado mediante un soplador hasta una cámara de separación sólidos-gases, donde el catalizador separado se vuelve a alimentar por gravedad a la sección de reacción. También se alimenta una pequeña corriente de vapor a fin de remover las partículas finas generadas durante el movimiento del catalizador. La unidad TCC tiene muchas ventajas sobre la unidad de lecho fijo permitiendo la construcción de unidades mucho más grandes. Soluciona uno de los principales problemas del reactor de Houdry, el cual radica en la constante desactivación del catalizador. Los problemas mecánicos asociados con este sistema fueron muchos pero afortunadamente se lograron solventar [1,2].

No obstante que esta unidad presenta grandes ventajas sobre la unidad de lecho fijo, aún presenta muchas deficiencias respecto a una unidad de desintegración moderna. El tamaño de partícula grande limita la temperatura de regeneración a un máximo de 650°C. requiriéndose de un regenerador grande y un elevado tiempo de residencia del catalizador. Además, la transferencia de calor de la zona de combustión a la zona de reacción es difícil. Debido al tamaño de partícula grande, la diferencia de temperaturas entre el reactor y el regenerador es mínima. La diferencia requerida es función de la relación catalizador/aceite (C/O). En las primeras unidades TCC en donde se empleaba un elevador de catalizador en forma de balde, en lugar del soplador, la relación estaba limitada a 1.5, cuando se hizo uso del soplador se alcanzó una relación de 4.5 a 7. En las unidades modernas de desintegración es posible alcanzar valores para la relación catalizador/aceite superiores a 9 [1,2].

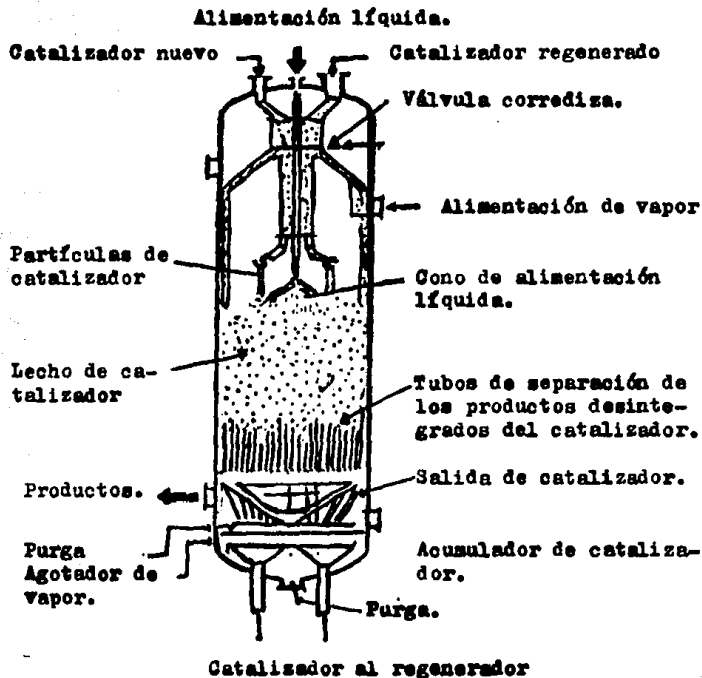
Esto originaba que el regenerador TCC tuviera que ser enfriado a tra-



SÁNCHEZ DÉCIGA CÉSAR TESIS PROFESIONAL

PES-C.

Diagrama de flujo del proceso de desintegración catalítica con lecho en movimiento.
Fig. 3.3



SÁNCHEZ DECIGA CÉSAR

TESIS PROFESIONAL
PES-C

Diagrama de flujo del reactor de desintegración catalítica de lecho en movimiento
Fig. 3.3a)

vés de la generación de vapor y la alimentación tuviera que ser vaporizada. Los diseños posteriores TCC aceptaban la alimentación líquida pero aún requerían de un alto precalentamiento, no menor de 400°C. Las temperaturas típicas del reactor TCC eran de 500°C, mientras que en las unidades modernas pueden ser superiores a 525°C.

El diseño de la unidad de lecho en movimiento presenta fallas respecto a los requerimientos de altas temperaturas, tiempos de residencia pequeños y facilidad para el procesamiento de alimentaciones con propiedades diferentes. El tamaño de partícula grande del catalizador limita las velocidades de transferencia de calor y masa, también origina el aumento en el tiempo de residencia del catalizador en el regenerador originándose con ésto la limitación en la disponibilidad de la sección de desintegración, indispensable para el manejo de variaciones en las alimentaciones y en las demandas de productos. Estas fallas no eran tan importantes hace 50 años como lo son hoy en día.

Otra desventaja de la tecnología TCC se relaciona con el diseño mecánico. El costo de la mayoría de los equipos de proceso en base a la unidad de alimentación disminuye con el incremento en la capacidad. Sin embargo, para cada unidad hay un tamaño crítico en el cual el costo empieza a incrementarse con el tamaño. Para una unidad TCC ésto se manifiesta aproximadamente a los 30,000 b/d, capacidad óptima muy inferior en relación a las unidades modernas.

No obstante que estas unidades ya empleaban catalizadores sintéticos, éstos no tenían las características físicas y químicas de los catalizadores modernos [1,2].

Todas estas desventajas, respecto a una unidad moderna, y la constante búsqueda de métodos más eficientes para la obtención de gasolina condujeron rápidamente a que este diseño entrara en competencia con el proceso de desintegración catalítica en lecho fluido (FCC). Ambos procesos eran muy semejantes, ya que fueron inicialmente diseñados para el procesamiento de alimentaciones ligeras con una severidad en las condiciones de desintegración y regeneración relativamente bajas, características de esos días.

EVOLUCIÓN DEL PROCESO DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA EN LECHO FLUIDO (FCC)

El proceso de desintegración catalítica en lecho fijo se volvió a estudiar cuidadosamente en la Standar Oil Co. en el laboratorio Baton Rouge de N. J. (Jersey). Los trabajos iniciales se llevaron a cabo empleando lechos de partículas finas en constante movimiento, para lo cual utilizaron un transportador en forma de tornillo sin fin.

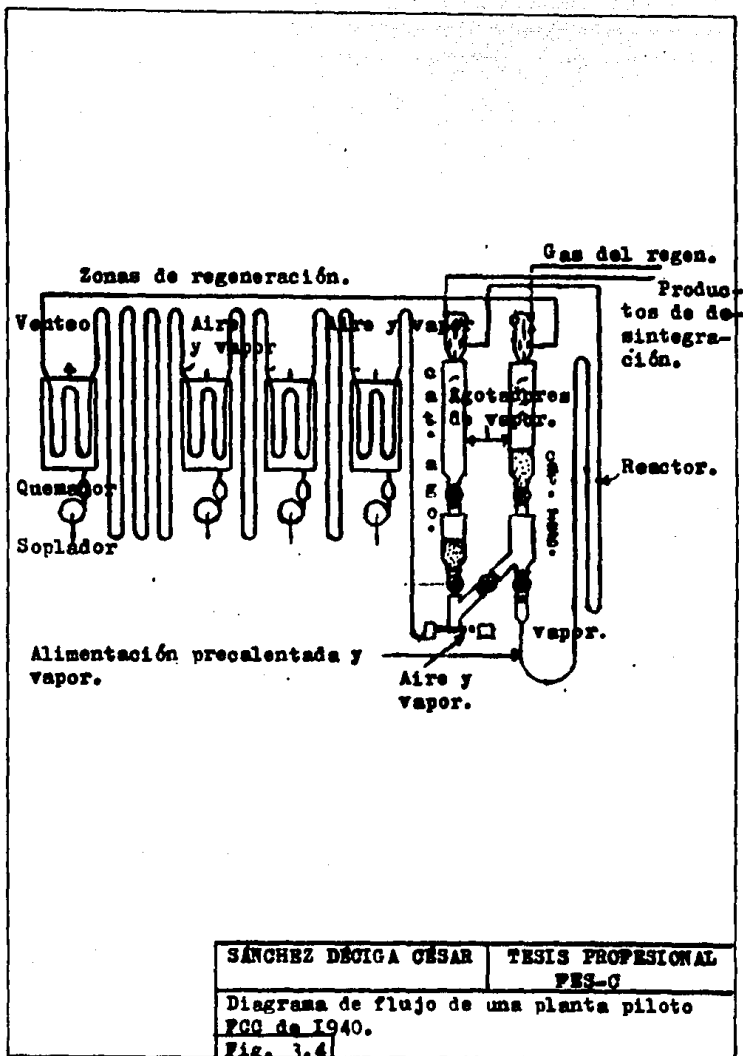
El uso de partículas finas, se debe aparentemente a los trabajos realizados en 1934 por R. K. Stratfor, quien descubrió que las arcillas finas descargadas del procesador de aceites residuales presentaban efectos catalíticos. Esfuerzos posteriores condujeron a la reconstrucción de varias unidades de desintegración térmica, las cuales se acondicionaron de tal forma que se les dio el nombre de "desintegradores en suspensión" en donde se adicionaban de 2 a 10 lbs. de partículas de catalizador por barril de alimentación (1940). También en esta ocasión, y por primera vez, se trató de aplicar el concepto de utilizar al catalizador una vez y recircularlo (Chen y Lucki han demostrado el potencial de este concepto en los catalizadores de zeolita) [7].

Posteriormente, los resultados obtenidos en una planta piloto con lecho fijo cíclico de 100 b/d en Baton Rouge, demostraron que los mejores rendimientos se obtienen en los primeros momentos de la desintegración, lo cual los motivó aún más a tratar de desarrollar un proceso de desintegración continua [1].

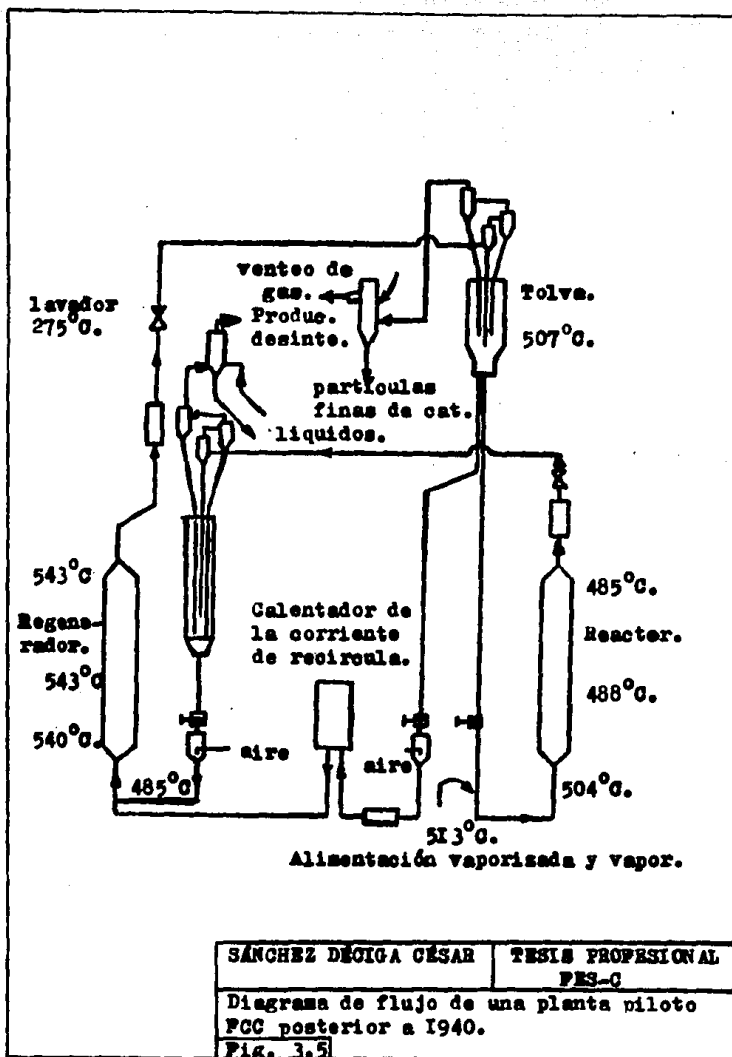
Una revisión de la planta piloto utilizada en 1940 indica que ésta se constituye de un reactor a contraescalón plegado, aún usado en las plantas piloto FCC de muchos laboratorios de desarrollo (fig. 3.4). El agotador del catalizador desactivado también permanece, esencialmente, sin modificaciones, mientras que el alimentador en forma de tornillo sin fin fue reemplazado por una válvula de desplazamiento y por una línea soportada.

La línea soportada y la válvula de desplazamiento en unión con un sello adecuado proporcionan un mejor control de la circulación de sólidos. Ambos implementos aún son usados en los sistemas fluidizados de circulación de la actualidad.

Los diseños posteriores a 1940 (fig. 3.5) emplean diámetros más grandes en el reactor y en el regenerador para aumentar la retención de partículas de catalizador sin hacer uso del contraescalón plegado [1].

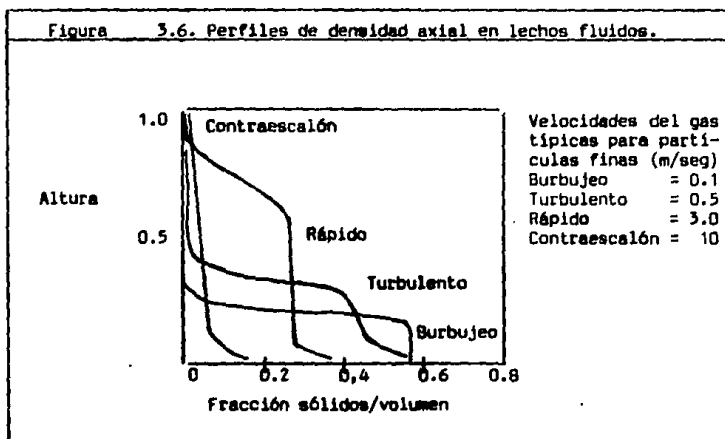


SÁNCHEZ DÉCIGA CÉSAR	TESIS PROFESIONAL PES-C
Diagrama de flujo de una planta piloto FCC de 1940.	
Fig. 3.4	



SÁNCHEZ DÉCIGA CÉSAR	TESIS PROFESIONAL PES-C
Diagrama de flujo de una planta piloto FCC posterior a 1940.	
Fig. 3.5	

Los catalizadores FCC están formados por partículas esféricas, con un tamaño de partícula que va de 1 a 130 milimicras. Cuando un fluido atraviesa un lecho de sólidos semejantes, las caídas de presión se incrementan y cuando esta presión excede el peso del lecho, los sólidos empiezan a mezclarse y a comportarse igual que un fluido. A velocidades más altas se forman burbujas, originándose un continuo levantamiento de las partículas con colisiones entre ellas, hasta que el lecho alcanza el régimen de fluidización turbulento. Conforme la velocidad del gas es incrementada, los límites entre el domo y el fondo del lecho desaparecen aumentando la velocidad de flujo general. El lecho fluidizado se mantiene a través de la constante alimentación de partículas catalíticas. Los perfiles de densidad axial típicos, en función de la velocidad del gas, están representados en la figura 3.6 [2,34].



PRIMERA UNIDAD COMERCIAL FCC.

La primera unidad comercial FCC (modelo I) fue esencialmente similar al sistema mostrado en la figura 3.5. Constituyó la base para el diseño de los futuros sistemas de lecho fluidizado.

Esta unidad operaba como un reactor de lecho fluidizado fijo, en donde las velocidades del gas eran menores de 1 m/seg., originándose que la altura del agotador fuese muy grande. Esto condujo al desarrollo del modelo II FCC, el cual hizo uso de un lecho fluidizado turbulento [34].

La capacidad de las primeras unidades FCC fue elevada gradualmente en tres veces su capacidad original a través de catalizadores sintéticos de mayor eficiencia y del perfeccionamiento del equipo disponible.

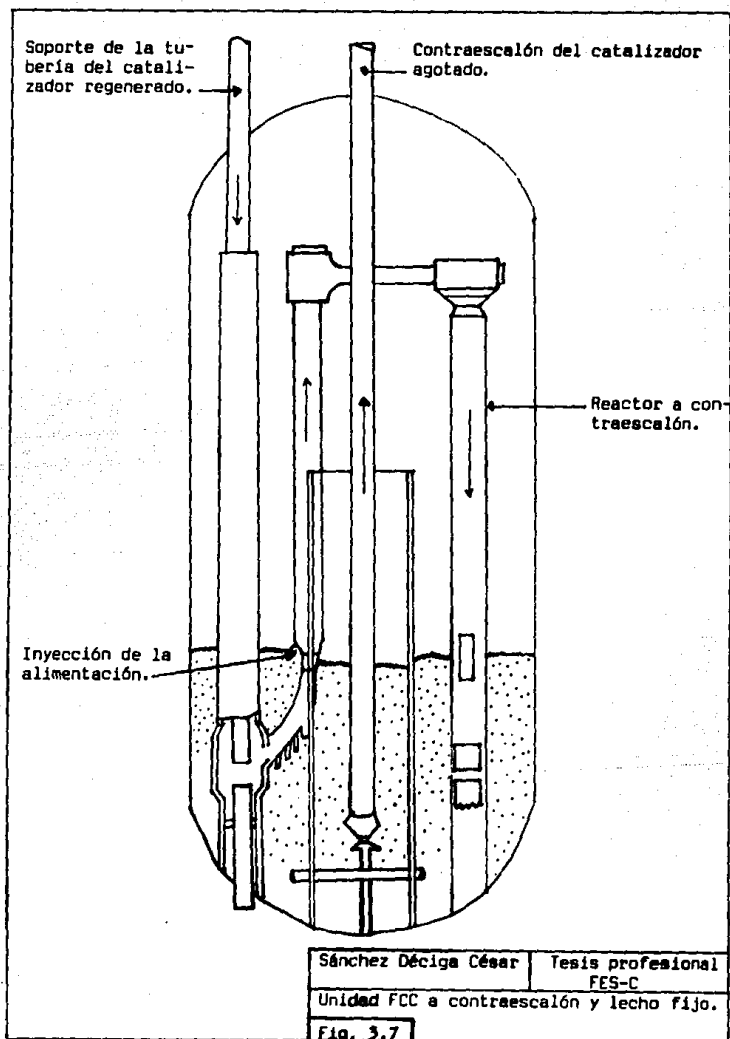
Después de 1960 se dieron una serie de desarrollos de mucha importancia para el futuro de las unidades de desintegración catalítica de lecho fluidizado, particularmente el advenimiento de los catalizadores de zeolita descubiertos por Mobil Oil Co. De igual forma los adelantos presentados en cuestiones de metalurgia propiciaron las operaciones a elevadas temperaturas tanto en el reactor como en el regenerador. Los catalizadores con una mayor selectividad para el coque han permitido que se incremente la relación catalizador/aceite, mientras que el espacio velocidad fue incrementado en un factor de 10 [11].

Estas innovaciones hicieron posible que Shell Oil Co. desarrollara el primer reactor a contraescalón FCC con tiempo de residencia pequeño. Esta unidad constaba de dos etapas de desintegración en fase fluida, inmediatamente después del reactor a contraescalón seguía la fraccionación y una segunda etapa de desintegración en un reactor de lecho fijo fluido. Casi una década antes del uso de los catalizadores de zeolita a gran escala, esta unidad ya había sido puesta en marcha (fig. 3.7) [20].

El reactor a contraescalón fue diseñado para una sobredesintegración pequeña mediante la reducción del tiempo de contacto a tan solo 2 segundos. Se corrieron pruebas antes y después de la instalación del reactor a contraescalón, esencialmente con la misma alimentación y catalizador. En la tabla 3.1 se muestran las ventajas en el incremento de la producción para el sistema de desintegración a dos etapas, sobre el sistema de desintegración llevada a cabo únicamente en lecho fijo. Para tener un parámetro de ajuste se llevó a cabo la comparación a conversión constante y carbón constante [20].

Los datos muestran claramente que el sistema de desintegración a contraescalón favorece en forma significativa la obtención de productos importantes en relación al sistema de desintegración en lecho fijo.

A la misma conversión, las ventajas de producción para el sistema de



desintegración catalítica a contraescalón y lecho fijo sobre la desintegración catalítica llevada a cabo únicamente en lecho fijo son para este caso: (a) 4.1% más producción de gasolina y 0.5% más en la producción de C_4 , (b) 2.0% más producción de olefinas C_4 y (c) aproximadamente 2.3% de disminución en la producción de carbón y 0.9% menos C_2 y gas seco [20].

Tabla 3.1. Incrementos de producción para el sistema de desintegración catalítica a contraescalón y lecho fijo. [20].			
Caso.	Operación actual (1970).	Ajuste a versión cte.	Ajuste a carbón cte.
Condiciones de operación:			
Incremento en la temperatura, °F.	+ 60		
Incremento en la relación de recirculación, vol/vol	- 0.35		
Incremento en la conversión, % en volumen.	+ 5.0	0.0	10.0
Incremento en la producción, % en vol.			
C_5 -400°F. gasolina.	+ 7.6	+ 4.1	+ 11.0
C_4 y C_4 —	+ 1.4	+ 0.5	+ 2.3
<i>i</i> C_4	- 0.7	- 0.9	- 0.4
<i>n</i> C_4	- 0.5	- 0.6	- 0.4
C_4 —	+ 2.6	+ 2.0	+ 3.1
C_3 y C_3 —	- 0.9	- 1.4	- 0.4
C_3	- 0.9	- 1.1	- 0.7
C_3 —	0.0	- 0.3	+ 0.3
Gasóleo catalizado.	- 5.0	0.0	- 10.0
Total.	+ 3.1	+ 3.2	+ 2.9
% en peso de carbón.	- 1.3	- 2.3	0.0
C_2 y ligeros, % en peso.	- 0.4	- 0.9	+ 0.1

Como se observa en la tabla 3.1, en las operaciones actuales, limitadas por la temperatura en el regenerador, una producción de gasolina mucho más elevada fue obtenida a despeso de un incremento de 60°F. en la temperatura de reacción y un decremento del 35% en la relación de recirculación [20].

Cambios en las condiciones de operación de un reactor catalítico con lecho fijo, semejantes a las anteriores, generalmente disminuyen la producción de gasolina e incrementan la de hidrocarburos ligeros. Esto nos permite ver una de las principales ventajas de la innovación del sistema de desintegración catalítica a contraescalón (la posibilidad de emplear temperaturas de reacción altas sin la redesintegración de la gasolina).

Posterior a este desarrollo, en el que se intentó juntar las características de operación del sistema de desintegración catalítica en lecho fijo con las características de operación del sistema de desintegración a contraescalón, el problema principal seguía siendo el catalizador y la regeneración de su actividad.

No obstante que se estaban teniendo notables adelantos en la elaboración de nuevos catalizadores de alta actividad, en los que se combinaban las características físicas y químicas de las zeolitas sintéticas y las zeolitas naturales, la regeneración de dichos catalizadores no estaba a la par con el desarrollo obtenido en cuestiones de actividad.

En un principio, la regeneración del catalizador se llevaba a cabo en una sola etapa, en la cual se trataba de maximizar el tiempo de residencia del catalizador en el regenerador y proporcionar tanto oxígeno como fuese posible sin originar la combustión incontrolable del carbón. Esta última, por otra parte, somete al catalizador y a la estructura general del regenerador a choques térmicos, los cuales originan muchos problemas en el funcionamiento global de la unidad de desintegración catalítica.

Además del problema de la combustión incontrolable del carbón, había otros problemas relacionados con este sistema de regeneración, dentro de los cuales los más importantes son [20].

- a) El contenido de carbón en el catalizador regenerado era del 0.30% en peso, lo cual representa un nivel muy superior en relación a las condiciones adecuadas de operación de un regenerador de catalizador.
- b) Las emisiones de CO en los gases efluentes de la chimenea del regene-

rador constituían un nivel muy elevado.

- c) La energía química perdida en las emisiones de CO también constituía un gran problema para la eficiencia global de la unidad, por lo cual se tenía la necesidad de recurrir a un quemador de CO en los gases de la chimenea a fin de recuperar parte de esa energía química en forma de energía calorífica.

El primer paso en el perfeccionamiento de la unidad de desintegración catalítica ya estaba dado, pero la eficiencia de operación de la unidad aún no alcanzaba el nivel requerido desde el punto de vista económico y técnico,

Desarrollos posteriores proporcionaron grandes avances en la técnica de desintegración catalítica, lo que permitió hacer uso en una forma más eficiente de las propiedades de los catalizadores de zeolita de alta actividad, los cuales constantemente estaban siendo perfeccionados [40].

Para el sistema de reacción se tuvieron los siguientes adelantos:

- Sistema de desintegración catalítica totalmente a contraescalón (reactor catalítico con lecho fluidizado).
- Fácil separación del catalizador de los productos de reacción mediante ciclones de separación de alta eficiencia.
- Presiones de operación del reactor altas (10 a 30 psig).
- Temperaturas de operación del reactor altas (585 a 1020°F.).

Para el sistema de regeneración se tuvieron los siguientes adelantos:

- Sistema de regeneración del catalizador en dos etapas.
- Control de una postcombustión o combustión incontrolable del CO.
- Inventario mínimo de catalizador.
- Gran recuperación de energía calorífica mediante intercambio.

SISTEMA DE REACCIÓN.

Se usa un sistema llamado contraescalón o línea de transferencia con lecho catalítico fluidizado, sistema que ha sido bastante aceptado de-

bido a que proporciona las condiciones adecuadas para hacer uso total de las propiedades de los catalizadores de zeolita de alta actividad. Este sistema tiene varias características muy importantes, una de ellas es el flujo paralelo del catalizador y los vapores de reacción. Para lograr la aproximación del contacto paralelo en un contraescalón comercial, se requiere de una velocidad del vapor elevada para lograr disminuir el SLIP (relación del tiempo de residencia del catalizador en el contraescalón y el tiempo de residencia de los vapores de reacción) y evitar a lo máximo la concentración del catalizador en las paredes del reactor [40].

Velocidades sobre 70 pies/segundo han sido usadas comercialmente con buenos resultados. También son importantes en el sistema de reacción las variables de tiempo de contacto, temperatura y presión.

La alta actividad de los catalizadores de zeolita no solamente desintegra fracciones de aceites pesados en forma rápida, también lleva a cabo la redesintegración de las gasolinas ya formadas si el tiempo de contacto entre el catalizador y los vapores de reacción se prolonga más de lo debido. La relación de desintegración, inicialmente alta, decrece debido a los naftenos y a las parafinas contenidas en la alimentación que son reducidas a desperdicios al llevarse a cabo la desintegración lenta de los aromáticos.

La selectividad por la gasolina continúa disminuyendo la relación de producción conforme aumenta el tiempo de contacto. Por lo cual, éste debe ser corto pero finito; obtener el tiempo de contacto correcto viene a ser muy importante en la obtención de la producción deseada.

Las características de la alimentación y los objetivos de producción definen el tiempo de contacto apropiado.

Las temperaturas de reacción juegan un papel muy importante en el octanaje de las fracciones obtenidas, altas temperaturas de reacción facilitan un número alto de octanaje. Para tomar ventaja de esto, el sistema de reacción se ha diseñado para operar a 1000°F y más. Es decir, de 50 a 75°F más arriba de lo usual en años anteriores. Existe una temperatura óptima para cada operación [40].

De estas variables, la presión de operación óptima es una de las más controvertidas, la razón está en que las ventajas y las desventajas originadas por dicha variable están divididas aproximadamente en igual proporción. Esto se muestra en la tabla 3.2. En el transcurso de la de-

cada de los años 70's se ha incrementado la presión de operación del regenerador de 30 a 40 psig, debido a que con ello se ha logrado disminuir el inventario y consecuentemente los costos de composición del catalizador. También se obtiene una gran eficiencia de recuperación de energía y regeneración del catalizador a altas presiones.

Por otra parte, el incremento de la presión de operación de la unidad se emplea para aumentar la capacidad de una unidad de tamaño dado.

SISTEMA DE REGENERACIÓN.

El funcionamiento de los catalizadores de zeolita está determinado en forma directa por el nivel de carbón depositado sobre su superficie. Debido a esto, se ha acentuado la importancia de una buena regeneración.

En un regenerador la relación de combustión del carbón depende de:

- La cantidad de inventario de catalizador.
- El nivel de carbón depositado en el catalizador.
- La temperatura de operación del regenerador.
- La presión parcial del oxígeno en el regenerador.
- La resistencia a la difusión.
- La distribución del aire.

Es deseable, generalmente, minimizar la cantidad de catalizador en el regenerador. La activación y desactivación del catalizador dependen del inventario del mismo en el regenerador. Así, un bajo inventario de catalizador permite alcanzar niveles bajos de carbón, lo que permite que la cantidad requerida de éste, para el mantenimiento de una determinada actividad, disminuya considerablemente [40].

Pueden tomarse ventajas de las altas relaciones de combustión presentes en los catalizadores con elevado nivel de carbón, mediante el uso de la división de la regeneración en zonas separadas o etapas, de modo que solamente una fracción de la combustión del carbón requerirá alcanzar el nivel bajo en el catalizador regenerado. El uso de estos principios permite mantener un inventario bajo en el regenerador [40].

En la figura 3.8 se muestra la variación de la relación de combustión con la concentración de carbón en el catalizador a regenerar. Es evidente que ésta será mayor mientras más grande sea la concentración del car-

Tabla 3.2. Ventajas y desventajas de la presión de operación alta en el convertidor [40].

Ventajas:

- a) Perfecciona la cinética de la regeneración en virtud de que la relación de combustión del carbón es directamente proporcional a la presión parcial del oxígeno en el regenerador, y ésta a su vez depende de la presión total del sistema, tomando en cuenta que la concentración de oxígeno en el aire permanece constante.
- b) Reduce el inventario de catalizador debido a que la regeneración se lleva a cabo con mayor eficiencia. Y por lo tanto, menor cantidad de éste será necesaria para mantener la actividad requerida.
- c) Reduce los requerimientos de potencia del compresor debido a que el gradiente de presión que existe entre el regenerador y el reactor se emplea para impulsar los productos obtenidos hasta el fraccionador.
- d) La presión de operación alta en el sistema origina que los efluentes del reactor que van hacia el fraccionador sean en parte líquidos, lo cual disminuye la carga de vapor en el mismo.
- e) La separación del catalizador de los vapores de reacción, por medio de los ciclones, se lleva a cabo con más eficiencia y rapidez a elevadas presiones.
- f) El sistema de recuperación de energía también se ve favorecido cuando se emplean presiones de operación elevadas.

Desventajas:

- a) En primera instancia, para poder obtener presiones de operación elevadas se requiere de un soplador de mayor potencia, al igual que de equipo adecuado para altas presiones. Esto origina que los costos de equipo se incrementen.
- b) Las caídas de presión efectuadas en las válvulas y ciclones son más grandes a presiones de operación elevadas.
- c) Se incrementa el transporte de inertes del regenerador hacia el sistema de reacción debido a que la mayor parte del oxígeno presente en el aire, proporcionado por el soplador, es consumido en el regenerador, con lo cual el gradiente de presión es mantenido principalmente con nitrógeno.

bón de dicho catalizador, siempre y cuando las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la regeneración sean las adecuadas.

En la figura 3.9 se muestran los efectos de la división de la combustión en dos etapas sobre el proceso de regeneración del catalizador. Como el porcentaje de combustión alcanzado en una sola etapa cambia de 0 a 100, un inventario mínimo adecuado se ha establecido en una división de la combustión de aproximadamente 80:20 entre el porcentaje de la primera y la segunda etapa. El inventario mínimo para la primera etapa es el 60% del total de catalizador procesado a una sola etapa, por lo tanto, para la segunda etapa corresponde el 40% restante.

Esta ilustración está basada en la disminución del nivel de carbón de 0.85% en peso de carbón en el catalizador agotado a 0.05% en peso en el catalizador regenerado.

APLICACIÓN ALTERNA.

Una aplicación alterna interesante, consiste en tener una cantidad de catalizador fija y permitir la división entre las etapas para disminuir el nivel de carbón en el catalizador regenerado. La fig. 3.10 muestra este efecto. En este caso, una concentración mínima de carbón en el catalizador regenerado es proporcionada por una división de 80:20 en el porcentaje de la combustión del carbón alcanzado durante la primera y la segunda etapa respectivamente. El nivel de carbón final alcanzado en este tipo de operación es de 0.05% en peso contra 0.10% en peso que se obtiene en la regeneración a una sola etapa[40].

La temperatura de regeneración tiene un efecto muy pronunciado en la relación de carbón quemado, altas temperaturas de operación incrementan la relación de combustión en forma aguda. Una temperatura de diseño del regenerador de 1250°F es ampliamente usada en la actualidad.

Temperaturas aún más altas pueden emplearse en el diseño, aunque hoy en día no parezcan adecuadas desde el punto de vista económico debido a que el catalizador tiene que ser considerado y protegido de temperaturas que pueden originarle colapsos en la estructura de sus poros. El uso del precalentamiento de la alimentación y altas temperaturas de reacción facilitan la obtención de altas temperaturas de regeneración.

Otra variable muy importante en la relación de combustión del carbón

Figura 3.8
Relación de combustión.

Relación de combustión
del carbón.
lb carbón/hr/lb de cat.

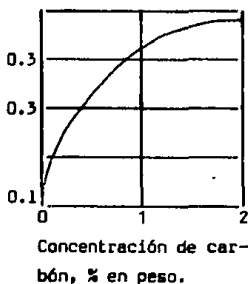
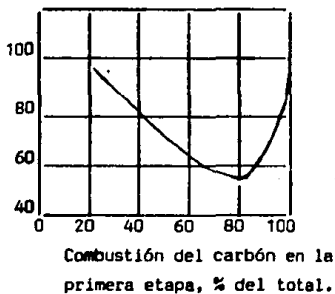


Figura 3.9. Inventario de
cat. vs. División de la combustión.

Catalizador total re-
querido, % de la eta-
pa individual.



**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

es la presión parcial del oxígeno. Por lo cual el gas de regeneración es considerado a fluir a través del lecho en flujo tapón, con ésto se facilita que el oxígeno vaya siendo consumido conforme va fluyendo el gas.

La presión parcial efectiva del oxígeno viene a ser la media logarítmica de los valores del fondo y del domo del lecho. Puesto que se emplea aire para la combustión, la presión total y el porcentaje de oxígeno en el gas vienen a ser las variables tomadas para la media logarítmica. En la figura 3.11 se muestra la relación que existe entre la media logarítmica de la presión parcial del oxígeno en el lecho, en atmósferas, y la concentración del oxígeno en el mismo, en moles. Ésto en base a una presión total determinada del sistema [40].

En la tabla 3.3 se resumen en forma bastante sencilla los logros, hasta aquí obtenidos, en la evolución del sistema de desintegración con lecho catalítico a contraescalón (lecho fluidizado).

Tabla 3.3. Resumen del sistema de desintegración con lecho catalítico a contraescalón.

1. Sistema de reacción: a) Desintegración total a contraescalón, b) La temperatura de operación es alta para favorecer la obtención de gasolina de alto octanaje y de olefinas, c) Recirculación mínima, d) Alimentación precalentada, e) Flexibilidad para variar la obtención de diversos productos.
2. Sistema de regeneración: a) Nivel de carbón en el catalizador regenerado de 0.05% a 0.15% en peso, b) Mínimo inventario, c) Altas temperaturas de operación y alta presión parcial del O_2 , d) Perfeccionamiento en la distribución de aire y en el patrón de flujo del catalizador.
3. Agotador de vapor: a) Mínimo inventario y mínima relación de vapor, b) Desorción en fase dispersa.
4. Consideraciones totales: a) Funcionalidad y simplicidad.

El desarrollo obtenido, hasta este momento, en cuestión de equipo de proceso permitía hacer uso total de las propiedades de los catalizadores

Figura 3.10. Combustión del carbón con división en dos etapas.

Carbón en el catalizador regenerado, % en peso.

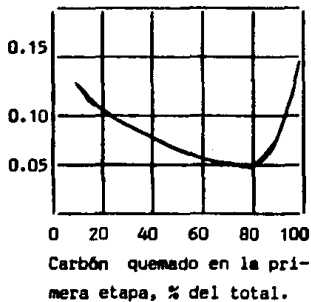
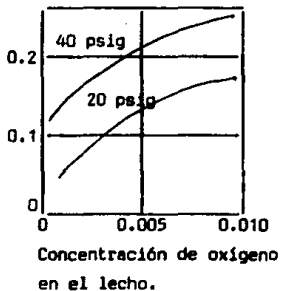


Figura 3.11. Presión parcial del oxígeno.

Media logarítmica de la presión parcial del O_2 , en atmósferas.



de zeolita de alta actividad, lo cual, aunado a los adelantos obtenidos en el sistema de recuperación de energía, proporcionaban una eficiencia global de la unidad de desintegración superior a la obtenida en años anteriores.

A partir de entonces ya se contó con un sistema de operación bien definido, el sistema de desintegración catalítica a contraescalón o sistema de lecho catalítico fluidizado. Razón por lo cual los trabajos de mejoramiento posteriores estuvieron enfocados básicamente al perfeccionamiento tanto de los catalizadores como del equipo y condiciones de operación de este sistema.

UNIDADES MODERNAS DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA.

Una unidad moderna de desintegración catalítica a contraescalón o lecho fluidizado, puede ser diseñada para procesar todo tipo de alimentaciones (petróleo crudo, crudos reducidos, destilados medios, naftas virgenes, etc.) en fracciones de hidrocarburos con bajo punto de ebullición y con alta selectividad para fracciones determinadas [12,19,21].

Esta capacidad es realizada a un costo inicial razonablemente bajo y con requerimientos mínimos de utilidad mientras se satisfacen las condiciones sobre el control de contaminantes y se perfecciona el sistema de recuperación de energía. Una unidad moderna también es capaz de operar a una eficiencia razonable sobre un amplio intervalo de relaciones de carga.

El diseño de estas unidades incorpora nuevos avances, tanto en el regenerador como en el reactor, pero la estructura fundamental es la misma que se describió en la sección anterior.

SISTEMA DE REACCIÓN.

El diseño moderno del reactor a contraescalón permite la optimización del flujo vertical del catalizador e hidrocarburos y asegura que la fase catalizadora esté bien fluidizada mientras se lleva a cabo el proceso de desintegración. Las ventajas de este diseño son [12,19,21].

- a) Perfecciona la producción como resultado de un óptimo contacto entre el catalizador y el hidrocarburo.

- b) Mejor control de las condiciones de operación: temperatura y presión.
- c) Amplio intervalo en la relación de alimentación fresca al sistema de desintegración catalítica, mientras se mantenga una buena fluidez en el contraescalón.
- d) Rápida recuperación en los paros de emergencia.
- e) Mínima erosión.

Las áreas críticas para este diseño son el sistema de inyección de la alimentación fresca y el sistema de ciclones empleados para llevar a cabo la separación del catalizador de los vapores de reacción.

El sistema de inyección de la alimentación fresca fue mejorado. En la actualidad se hace uso de un sistema de inyección múltiple el cual junto con la innovación de la válvula tapón para el sistema de dosificación del catalizador regenerado, permiten obtener una distribución casi perfecta de los hidrocarburos en el catalizador y aseguran un flujo constante de ambos hacia el contraescalón [12,19,21].

SISTEMA DE REGENERACIÓN.

La concentración común de monóxido de carbono en los gases efluentes de la chimenea del regenerador a dos etapas, es aproximadamente del 10% en volumen. La energía química contenida en el monóxido de carbono puede ser usada mediante la combustión total del CO a CO₂ en un quemador de CO o directamente en el regenerador. Quemadores de CO han sido usados para incrementar la eficiencia térmica de las unidades de desintegración por algún tiempo, pero tienen altos costos de inversión y mantenimiento y se requiere de un calentamiento adicional para poder aumentar la temperatura de los gases efluentes de la chimenea del regenerador, hasta alcanzar el calentamiento requerido para que el CO pueda ser quemado completamente con seguridad [12,21].

Debido a los factores adversos para el empleo de un quemador de CO se optó por llevar a cabo la combustión total del CO dentro del regenerador mismo. En este proceso se convierte substancialmente el monóxido de carbono a dióxido de carbono y se obtiene catalizador regenerado con un nivel de carbón que va de 0.02 a 0.05% en peso, lo que permite una recuperación máxima de productos líquidos [12,19,21].

La combustión total del CO dentro del regenerador evita la necesidad de hacer uso de un quemador de CO y ambos ofrecen las ventajas y desventajas contabilizadas en la tabla 3.4. Este tipo de regeneración permite que el calor de combustión del carbón se utilice con mayor eficiencia en el sistema reactor-regenerador por medio del intercambio directo de calor entre los hidrocarburos y la fase catalizada. En algunos casos, este calor adicional hace innecesario un horno de precalentamiento de la alimentación para alcanzar los objetivos de operación y producción.

El proceso de regeneración de combustión total también elimina varios problemas de operación inherentes con el proceso de regeneración convencional. Los choques térmicos cíclicos y los daños mecánicos causados por la combustión incontrolable no se presentan. Aunque la temperatura en el regenerador de combustión total es más alta que la temperatura presente en el regenerador convencional, también es cierto que es extremadamente estable y no expone al equipo a un choque térmico cíclico. Por otra parte, también se eliminan los problemas involucrados con el mantenimiento y operación del quemador de CO. Como consecuencia de todos estos puntos, el factor de operación de la unidad de desintegración catalítica ha sido mejorado radicalmente [12,19,21].

Tabla 3.4. Ventajas y desventajas del proceso de combustión total del CO.

Ventajas:

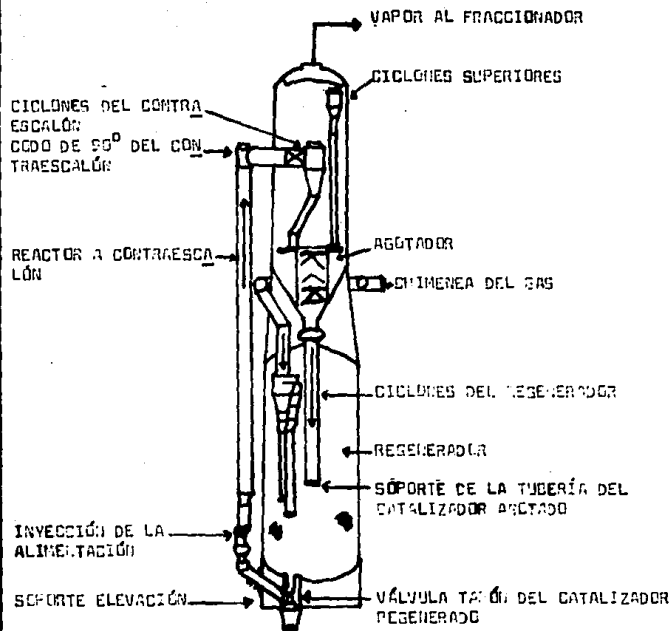
- a) Eliminación del quemador de CO.
- b) Reducción del contenido de CO en los gases efluentes de la chimenea del regenerador abajo de 500 p.p.m. (restricción general en el control de contaminantes).
- c) Incremento en la temperatura del lecho de regeneración y como consecuencia reducción en la relación de recirculación de catalizador.
- d) Nivel de carbón en el catalizador regenerado de 0.02 a 0.05% en peso.

Desventajas:

- a) Altas temperaturas de diseño del equipo de regeneración.
- b) Altas temperaturas de operación del catalizador.
- c) Alto consumo de energía para la compresión adicional del aire.

El acoplamiento de las características de los catalizadores de zeolita de alta actividad con el sistema de desintegración catalítica con lecho fluidizado o reactor a contraescalón, ha alcanzado un elevado nivel de perfección, el cual permite obtener una gran flexibilidad de producción mediante una adecuada manipulación de las variables de proceso.

Además de esto, en la actualidad es posible el procesamiento de fracciones de petróleo con un elevado nivel de contaminantes, sin recurrir a los procesos de pretratamiento de la alimentación previamente, dando como resultado una gran ventaja sobre las unidades de desintegración catalítica anteriores. En la figura 3.12 se muestran las principales características de diseño de una unidad de desintegración con lecho a contraescalón o reactor catalítico fluidizado[19].



SÁNCHEZ DÉCIGA CÉSAR

TESIS PROFESIONAL

PES-C

Características de diseño de una unidad FCC moderna.

Fig. 3.12

NUEVOS DISEÑOS DE UNIDADES DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA ESTÁN POR COMERCIALIZARSE.

Un reactor y dos regeneradores son las principales características de la unidad de desintegración catalítica con lecho a contraescalón propiedad de la compañía japonesa Idemitsu la cual empezó a probar en Japón en el año de 1987. La unidad tiene una capacidad de 35000 barriles por día. La alimentación procesada es una fracción de elevado peso molecular, obtenida de las unidades de destilación atmosférica y al vacío. El reciente proceso es llamado desintegración residente R2R, donde R2R denota el uso de una etapa de reacción y dos etapas de regeneración para el catalizador. El proceso puede convertir alimentaciones que son difíciles de procesar, las cuales tienen un alto contenido de metales (superior a las 50 p.p.m.) o un alto contenido de carbón conradson (de 8 a 10% en peso).

CARACTERÍSTICAS.

- Alimentación completamente pulverizada dentro de la unidad para permitir la obtención de gotas muy finas, fáciles de contactar con las partículas de catalizador.
- Reactor catalítico a contraescalón perfeccionado.
- Regenerador del catalizador a dos etapas.

BENEFICIOS.

- La producción de gasolina y gasóleo es tan alta como la que se obtiene mediante el procesamiento de alimentaciones convencionales.
- Reduce el consumo de catalizador.
- Regeneración perfeccionada para evitar el empleo de catalizador desactivado.

DETALLES DEL PROCESO.

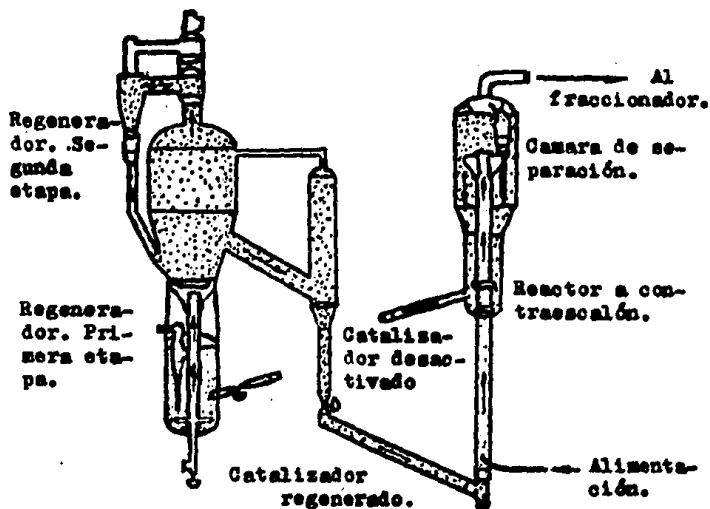
Un diagrama de flujo para este proceso puede observarse en la figura 3.13. La alimentación en forma de gotas, previamente pulverizada se pone en contacto con el catalizador dentro del contraescalón y juntos lo cru-

zan. Aquí es donde se llevan a cabo la mayoría de las reacciones de desintegración. El contraescalón desemboca dentro de una cámara de separación grande, donde el proceso de desintegración es interrumpido casi en su totalidad y los productos obtenidos son enviados a una torre de fraccionación para separarlos en gasolina, gasóleo y gas. El catalizador, el cual es carbonizado durante la operación, pasa a través de dos regeneradores sucesivos antes de volver a entrar al reactor.

El primer regenerador opera a una temperatura aproximada de 700°C y alcanza una combustión parcial del carbón en el catalizador, aproximadamente del 60 al 80% en peso del carbón total y esencialmente todo el hidrógeno es quemado en esta etapa. Posteriormente el catalizador pasa al segundo regenerador donde temperaturas superiores a los 900°C son posibles de obtener debido a una baja concentración de vapor en el gas de la chimenea. En esta etapa se adiciona un exceso de aire para completar la regeneración [26].

REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR

DESINTEGRACIÓN



SÁNCHEZ DÉCIGA CÉSAR

TESIS PROFESIONAL
FES-C

Diagrama de flujo de la unidad FCC R2R.

Fig. 3.11

CAPÍTULO 4. EFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN EN LA GASOLINA OBTENIDA.

La desintegración catalítica ultraorthoflow es un proceso complicado con una cantidad muy amplia de variables de operación las cuales pueden afectar la composición y el número de octanaje de la gasolina que se obtiene. En base a un análisis de diferentes trabajos publicados sobre el tema, se ha encontrado que el tipo de catalizador, las propiedades de la alimentación y la temperatura del reactor tienen los efectos más drásticos, mientras que la extensión de la conversión tiene un efecto mayor en el tipo molecular y en ciertas propiedades de la gasolina tales como el número de bromo y únicamente un impacto menor en el número de octanaje. La estructura molecular predominante varía en forma sistemática, dentro de la gasolina, en función del intervalo de ebullición. Esto permite una caracterización de la curva de distribución de octanaje, en donde cortes con puntos de ebullición altos y bajos tienen un elevado octanaje, mientras que los cortes con puntos de ebullición medios tienen un bajo octanaje [13].

En virtud de la creciente demanda de combustibles, principalmente gasolina, el número de octanaje de ésta es extremadamente importante. Por otra parte, la unidad de desintegración catalítica es la principal fuente de obtención de gasolina en una refinería y consecuentemente casi todas ellas están en busca de nuevos métodos para incrementar el número de octanaje de dicha gasolina.

RELACION ENTRE LA COMPOSICIÓN Y EL NÚMERO DE OCTANAJE.

Aunque el objetivo es incrementar el número de octanaje de la gasolina, debe recordarse que éste es únicamente una medida empírica, mientras que la investigación científica de la constitución de la gasolina se debe relacionar con la composición molecular. Consecuentemente un paso importante para establecer una guía, al menos en términos generales, está en relacionar la composición de la gasolina obtenida por desintegración con los números de octanaje "research" (RON) y con los números de octanaje "motor" (MON) [13,36].

Una tabulación de los números de octanaje de mezclas de hidrocarburos

seleccionados aparece en la tabla 4.1. Esta lista permite visualizar las siguientes deducciones. Primero, los números de octanaje generalmente decrecen conforme se va incrementando el peso molecular, pero aumenta rápidamente con el grado de ramificación, esto tiene efecto para las parafinas. Con la excepción de las alfaolefinas lineales, los aromáticos y las olefinas tienen algunas veces números de octanaje muy elevados. Por su parte, los naftenos tienen algunas veces números de octanaje más elevados que las correspondientes parafinas. En resumen, el número de octanaje de la gasolina obtenida por desintegración puede aumentarse mediante una concentración mayor de olefinas y aromáticos, aunque esto genere usualmente un incremento en la sensibilidad [13].

Otra consecuencia de estas relaciones de composición-octanaje está en las características de la curva de distribución-octanaje para la gasolina de desintegración catalítica. En la figura 4.1 se representan los cambios en la composición molecular de dicha gasolina con respecto a la temperatura de ebullición. La gasolina ligera (punto de ebullición inferior a los 250°F.) tiene un alto contenido de olefinas, mientras que la gasolina pesada (punto de ebullición superior a los 250°F) tiene un alto contenido de aromáticos. Esto origina una disminución uniforme, tanto en el número de bromo (resultado de un bajo contenido de olefinas) como en el punto de anilina (resultado de un alto contenido de aromáticos) en función del incremento en el punto de ebullición, tal como se muestra en la figura 4.2.

EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE PROCESO.

La variable de proceso que tiene un mayor efecto en el octanaje de la gasolina de desintegración catalítica es la temperatura de operación del reactor. La velocidad de desintegración se incrementa más rápidamente en relación a la velocidad de la transferencia de hidrógeno conforme se incrementa la temperatura de operación. (la transferencia de hidrógeno es la reacción en la cual las olefinas proporcionan uno o más hidrógenos a otras olefinas para generar parafinas). Esto da como resultado final un incremento considerable de gasolina en el intervalo de ebullición de las olefinas, en el número de bromo y en el número de octanaje de acuerdo al incremento en la temperatura de operación. Incrementos de una unidad RON

Tabla 4.1. Números de octanaje de mezclas de hidrocarburos seleccionados [13].

Hidrocarburos.	No. de octanaje "research".	No. de octanaje "motor".	Sensibilidad (RON-MON).
Parafinas			
n-pentano	62	67	- 5
n-octano	- 19	- 15	- 4
2-metilheptano	13	24	- 11
2,3,4-trimetilpentano	97	102	- 5
Olefinas			
1-hepteno	66	53	13
2-metil-1-hexeno	118	108	10
2,3,4-trimetil-2-penteno	142	130	12
Naftenos			
Metilciclopentano	107	99	8
Etilciclohexano	43	39	4
Aromáticos			
Benceno	99	91	8
Tolueno	124	112	12
Xileno (para)	146	127	19

Figura 4.1. Distribución de la composición molecular de la gasolina en función del intervalo de ebullición [13].

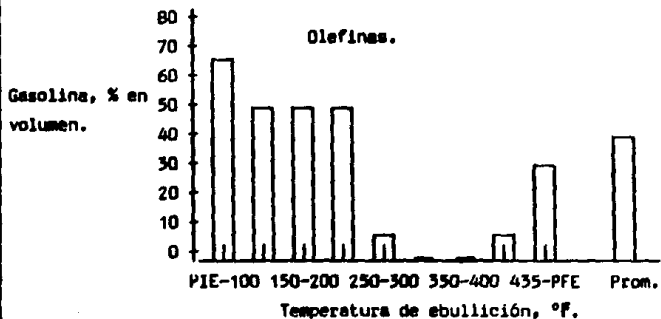
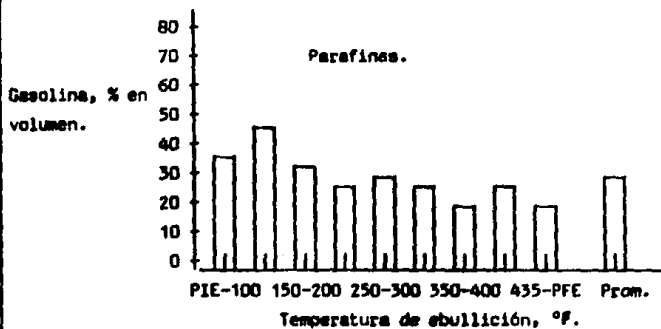


Figura 4.1. Continuación [13].

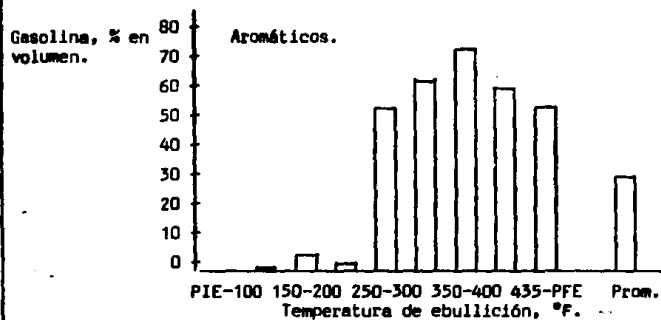
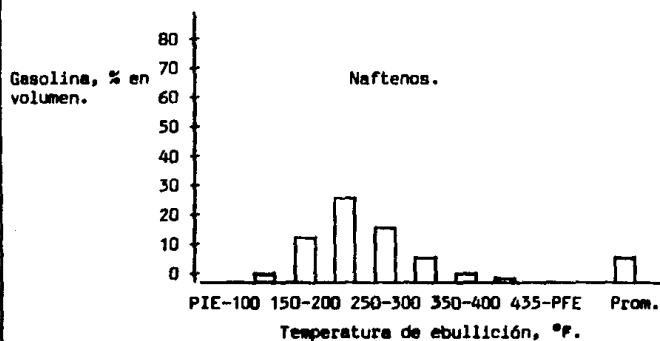
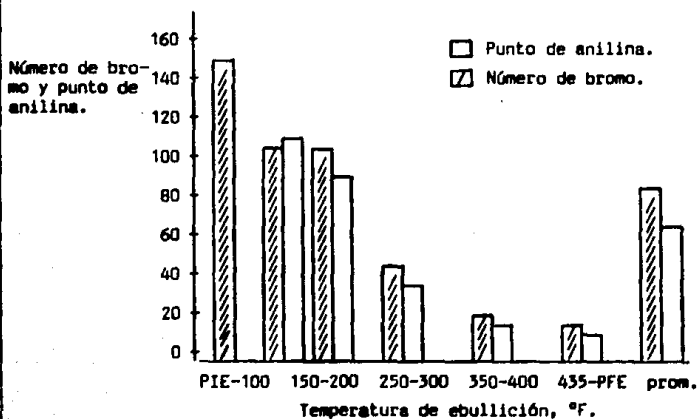


Figura 4.2. Distribución del número de bromo y del punto de anilina de la gasolina en función del intervalo del punto de ebullición.

[13].



por cada 20°F de incremento en la temperatura de operación son típicos.

El efecto en el incremento de la conversión vía relación catalizador-aceite es algo más complicado. Los cambios en la composición de la gasolina son más fuertes conforme disminuye agudamente el contenido de olefinas en favor de las parafinas y de los aromáticos [13,36].

En la gasolina ligera, los incrementos en la temperatura de operación tienden a incrementar el número de octanaje "research" (RON) pero tienen un efecto pequeño en el número de octanaje "motor" (MON), (por lo general es una disminución pequeña). Los cambios en la composición están en concordancia con la discusión previa y muestran un decremento en el contenido de parafinas en relación a un incremento en el contenido de olefinas. Por otra parte, incrementos en la relación catalizador-aceite generan justamente los efectos opuestos: disminución en el número de octanaje "research", incremento en el número de octanaje "motor", incremento en el contenido de parafinas y disminución en el contenido de olefinas, en función del porcentaje de gasolina ligera. La producción total de gasolina ligera y la cantidad de olefinas actualmente se incrementan como resultado de un incremento en la operación de desintegración catalítica. Sin embargo, en virtud de que las olefinas son agotadas por las reacciones de transferencia de hidrógeno, cosa que no ocurre con las parafinas, el porcentaje de las primeras es disminuido en la gasolina ligera [13,36]

Para la gasolina pesada puede verse que el efecto de ambas condiciones de operación es mayor que para la gasolina ligera. De la misma forma que el efecto del tipo de alimentación, discutido anteriormente, los incrementos en la temperatura de operación aumentan tanto al número de octanaje "research" como al número de octanaje "motor" en la gasolina pesada. Como ya se indicó anteriormente para la gasolina ligera, las parafinas disminuyen en una relación catalizador/aceite baja y las olefinas se incrementan. Sin embargo, en una relación catalizador/aceite alta las olefinas disminuyen con el incremento en la temperatura debido a la re-desintegración y al incremento de la transferencia de hidrógeno. La acumulación de aromáticos, debido a que no pueden ser desintegrados dentro de este intervalo de ebullición, son la razón principal para que se origine el incremento en el número de octanaje con una relación catalizador/aceite alta [36].

Los efectos de la relación catalizador/aceite en la composición de la

gasolina pesada son mucho más grandes que los efectos de la temperatura, pero los cambios en el número de octanaje "research" son más pequeños en relación al número de octanaje "motor". Esto se debe al balance entre el incremento en aromáticos y el decremento en olefinas. Este último, generado tanto por la redesintegración como por la transferencia de hidrógeno mientras que el incremento en aromáticos es debido a la transferencia de hidrógeno y a la dealquilación de monoaromáticos pesados. La disminución de las olefinas es más rápida a temperaturas más altas debido a que la sobredesintegración es más severa y a que la generación de aromáticos se incrementa. A temperaturas bajas el número de octanaje "research" no cambia con la relación catalizador/aceite [13,36].

Por otra parte, aunque los naftenos son agotados en las reacciones de transferencia de hidrógeno, éstos no disminuyen tanto en la gasolina pesada, como ocurre con las olefinas.

Aunque en menor proporción, también se ha reportado que la presión de operación parcial del gasóleo tiene un efecto considerable en la gasolina de desintegración catalítica, ganancias de 2 unidades RON se han obtenido como consecuencia de una disminución en la presión parcial de los hidrocarburos de 10 psias. Este efecto es probablemente el resultado del incremento en la concentración de olefinas originado por la disminución de las reacciones de transferencia de hidrógeno. En base a esto, presiones de operación del gasóleo bajas pueden obtenerse mediante la disminución de la presión total del reactor o mediante la inyección de inertes tales como el vapor [13,36].

De las discusiones anteriores, la "controversia" sobre si el perfeccionamiento de los dispositivos de mezclado del catalizador y de la alimentación disminuyen o aumentan el número de octanaje puede comprenderse simplemente mediante la combinación de los efectos de la presión parcial del gasóleo y de la temperatura del reactor. El perfeccionamiento de los dispositivos de mezclado genera claramente un decremento en la temperatura de desintegración promedio (a temperatura constante a la salida del reactor), mediante la eliminación de calor y de zonas con alta relación catalizador/aceite. Los dispositivos también eliminan los sitios de baja relación catalizador/aceite y zonas frías, pero las velocidades de reacción después de estos cambios son prácticamente iguales. Así, puede verse que un mezclado deficiente del catalizador y de la alimentación gene-

ra una relación velocidad de desintegración/temperatura del reactor promedio más alta que la que se alcanza cuando la alimentación y el catalizador son perfectamente mezclados. De esto se deriva que los dispositivos que perfeccionan el mezclado, tienden a mejorar la selectividad para la gasolina, pero disminuyen la conversión y el número de octanaje. Sin embargo, debido a que muchos dispositivos de mezclado del catalizador y el aceite involucran la inyección de vapor, la presión parcial del gasóleo es disminuida por éstos dispositivos, con lo cual tiende a incrementarse el número de octanaje. Dependiendo de la magnitud relativa de los cambios en la presión parcial del gasóleo y en la temperatura de operación efectiva del reactor, el número de octanaje de la gasolina tiende a aumentar o a disminuir [13].

EFFECTOS DEL CATALIZADOR.

La fuente principal de actividad catalítica en los modernos catalizadores de desintegración reside en los componentes de la zeolita. El residuo de la partícula de catalizador, referido a la matriz, es el encargado de darle fuerza a la partícula y también de proporcionar sitios catalíticos para la desintegración de moléculas demasiado voluminosas para caber en los poros de la zeolita. Sin embargo, el mayor número de operaciones de desintegración tienen lugar en los cristales de la zeolita, lo que origina que éstas tengan la mayor influencia en la composición tanto del catalizador como de la gasolina en última instancia [3,10,13].

Los catalizadores de desintegración comunes utilizan varias formas de zeolita faujosita, en donde el tamaño de las unidades celulares son una medida del número de sitios de aluminio en la armazón del cristal y, de igual forma, también representa un parámetro del catalizador que permite controlar el número de octanaje de la gasolina producida. Por su parte, los cationes intercambiados influyen en el funcionamiento de la desintegración sólo en forma indirecta, debido a que su función es la de balancear a la zeolita, a diferencia del tamaño de la unidad celular [3,10,13].

Se ha encontrado que la densidad y fuerza de los sitios ácidos influyen en el funcionamiento del catalizador, pero ambos son controlados por el número de átomos de aluminio en la armazón y por lo tanto por el tamaño de la unidad celular.

En base a que las reacciones de transferencia de hidrógeno probablemente requieren de la adsorción de moléculas adyacentes, las velocidades de dichas reacciones deben, por lo tanto, disminuir en gran medida cuando la densidad de los sitios ácidos es pequeña. Consecuentemente, no hay redesintegración de la gasolina olefínica, dando como resultado un alto número de octanaje. Incrementos de 2 a 3 unidades RON se han logrado obtener en unidades de desintegración comerciales, en las cuales se utilizaron catalizadores en equilibrio con tamaños de unidades celulares que van de 24 a 28 Å [9,13].

Después de cierto número de trabajos en los cuales se incluyen datos más detallados de la composición de la gasolina muestran que conforme va disminuyendo el tamaño de la unidad celular del catalizador, la gasolina aromática disminuye significativamente mientras que las olefinas se incrementan en la misma proporción. Estos resultados están en concordancia con el mecanismo de disminución de las reacciones de deshidrogenación en función del decremento en el tamaño de la unidad celular [13].

Otro efecto del catalizador, el cual es algo complejo, es la influencia del sodio. A tamaño de unidad celular constante, concentraciones de Na_2O menores del 1.0% antes de una desactivación fuerte con el vapor mejoran el número de octanaje pero disminuyen la actividad de dicho catalizador. Esto es debido a que el sodio neutraliza los sitios ácidos fuertes. Sin embargo, hay un efecto muy diferente si el sodio es intercambiado en el catalizador después de la desactivación con el vapor. En este último caso, el sodio únicamente disminuye la actividad, teniendo un efecto demasiado pequeño en la selectividad o en el número de octanaje. Por lo tanto, parece que el efecto principal del sodio es la neutralización de los sitios ácidos. Preferentemente ataca (neutraliza) a los sitios ácidos de mayor fuerza [13].

Finalmente, el efecto de la actividad de la matriz del catalizador en el número de octanaje de la gasolina es actualmente igual de pequeño. La matriz de los catalizadores de desintegración de zeolita modernos es catalíticamente similar a los catalizadores de sílica-alúmina amorfos antiguos, los cuales son conocidos por su baja selectividad para la gasolina, pero muy altos números de octanaje. Sin embargo, se ha demostrado que contenidos de zeolita aún tan bajos como del 7% son suficientes para superar los cambios de selectividad de la matriz en términos del número

de octanaje y de la producción de gasolina. No obstante, matrices de alta actividad han sido obtenidas para alterar la composición de la gasolina hacia un alto contenido de olefinas [13].

REALCE DEL NÚMERO DE OCTANAJE MEDIANTE LA OPERACIÓN EN EL RÉGIMEN DE SOBREDÉSINTEGRACIÓN.

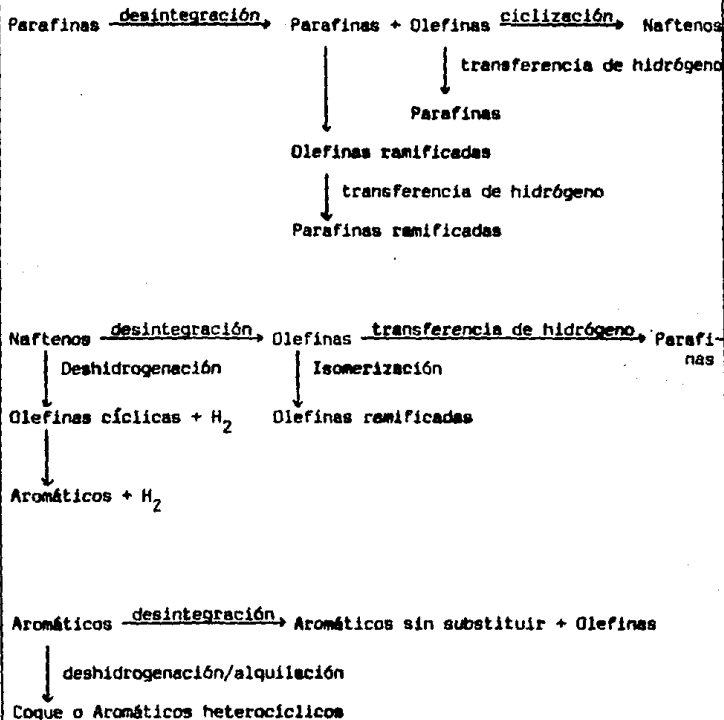
No sólo el tipo de catalizador, sino también las variables de operación y el diseño de la unidad de desintegración juegan un papel de mucha importancia en el realce del número de octanaje "research" y en el número de octanaje "motor". La selección óptima de una combinación de estas variables para un sistema catalítico determinado pueden generar un notable incremento en los números de octanaje.

Aunque un gran número de variables han sido cuantificadas en detalle, la clave para mejorar el número de octanaje de la gasolina consiste radicalmente en tener una comprensión clara de la química de los hidrocarburos presentes en ella. Por otra parte, el proceso de desintegración se lleva a cabo, por lo general, mediante un catalizador ácido en un sistema con lecho a contraescalón, a temperaturas de operación que van de los 470 a los 540°C. La función del catalizador consiste fundamentalmente en proporcionar un mecanismo de reacción el cual puede ser explicado a través de la teoría del ion carbonio en donde también se presentan reacciones secundarias en gran extensión (figura 4.3). Tomando como base a este esquema se puede argumentar que sólo las siguientes reacciones contribuyen a la producción de gasolina de alto octanaje: [4,5].

- Formación de olefinas a partir de la desintegración de parafinas.
- Formación de aromáticos a partir de la desintegración de alquilaromáticos.
- Formación de aromáticos u olefinas a partir de naftenos.
- Isomerización de olefinas (lo cual explica el alto contenido de isoparafinas en la fracción de gasolina ligera).
- Ciclización de olefinas.

Las reacciones que involucran transferencia de hidrógeno de naftenos a olefinas para producir parafinas y aromáticos son reacciones secunda-

Figura 4.3. Esquema básico de las reacciones de desintegración.



rias, las cuales reducen el número de octanaje "research" en la gasolina pero tienen un efecto pequeño en el número de octanaje "motor". Sin embargo, las reacciones de transferencia de hidrógeno proporcionan productos estables, los cuales son menos propensos para una desintegración secundaria mayor, derivandose de ésto un incremento en la producción de la gasolina y un decremento en la producción de gas.

De estas reacciones, aquellas que limitan e impiden aumentar el número de octanaje "motor" son [4,5]:

- La transferencia de hidrógeno entre olefinas y naftenos para dar parafinas e isoparafinas, lo cual debe de controlarse.
- Ciclización de olefinas para formar naftenos y la subsecuente transferencia de hidrógeno para formar aromáticos.
- Desintegración de olefinas, isomerización de olefinas y la subsecuente transferencia de hidrógeno para formar isoparafinas.

Para los dos últimos mecanismos una actividad fuerte del ion carbonio en conjunción con la transferencia de hidrógeno son necesarios; los dos tienen una energía de activación grande y una constante de equilibrio a 500°C moderada. La reacción de la transferencia de hidrógeno implica una reacción bimolecular la cual depende de la proximidad de los sitios ácidos en la zeolita para altas relaciones.

La determinación del efecto de la operación de desintegración en régimen de sobredesintegración fué estudiado por los autores de este artículo en una unidad a escala con un tiempo de contacto corto (2 seg.), la velocidad de alimentación fue de 100 g /hr y la temperatura de reacción de 520°C [4,5].

La alimentación fue una fracción pesada, destilada al vacío, y el catalizador fue una zeolita comercial. Los números de octanaje "research" y "motor" se determinaron de correlaciones, usando composiciones de gasolina determinada mediante el análisis de las parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenos y olefinas de la fracción de C_5-C_{10} . La conversión fue definida como el porcentaje en peso de la alimentación convertida a gasolina y componentes ligeros. "teta" es definida como la conversión de segundo orden, es decir, $conv./100 - conv.$ [4,5].

RESULTADOS.

Los efectos de la relación catalizador/aceite en la conversión de segundo orden (teta) se muestran en la figura 4.4. Con el incremento en la relación catalizador/aceite se obtiene una conversión superior al 75% en peso en la cual la pendiente de la gráfica teta v.s. catalizador/aceite cambia radicalmente. La conversión de 75% en peso coincide con el máximo en la curva gasolina v.s. teta (figura 4.5). A una conversión superior a 75% en peso hay un decremento considerable en la producción de gasolina respecto a la conversión, asociado con un considerable incremento en la producción de propileno, butileno e isobutano y un aumento menor de etileno. Esta disminución en la selectividad de la gasolina generada por la desintegración secundaria de las olefinas C_3 y C_4 se ha nombrado régimen de sobredesintegración. Otras características de este tipo de operación son el incremento en la producción de carbón y el incremento en la conversión de fondos, además de un insignificante aumento en la producción de gas seco [4,5].

PROPIEDADES DE LA GASOLINA.

La operación a baja conversión (menor del 50% en peso) se caracteriza por una alta concentración de aromáticos C_8-C_{10} en una producción de gasolina de 20 a 25% en peso de la alimentación. Es probable que la fuente principal de esta gasolina monoaromática a baja conversión sea la rápida desalquilación de la alimentación monoaromática de alto punto de ebullición. Con el incremento en la conversión a 60% en peso, la concentración de gasolina aromática disminuye debido a una dilución efectiva conforme se incrementa la cantidad de alimentación que es desintegrada en el rango de ebullición de la gasolina. Esto es enfatizado en la figura 4.6 en donde se observa que la cantidad de aromáticos en la fracción correspondiente a la gasolina, como un porcentaje de la alimentación, aumenta en forma constante con la conversión [4,5].

A través del incremento de la conversión hasta el régimen de sobredesintegración (conversión superior al 75% en peso), los números de octanaje "research" y "motor" disminuyen y se incrementan, respectivamente, en función de la conversión (mostrado en la fig. 4.7). En la fig. 4.8 se

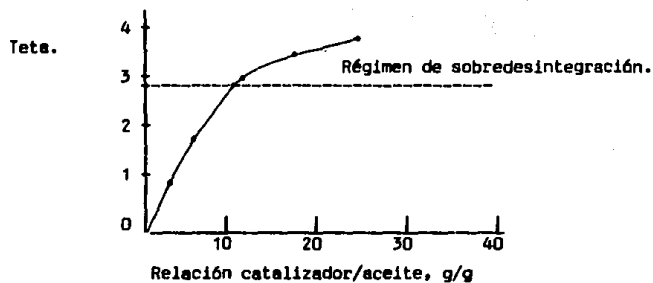


Figura 4.4. Teta en función de la relación catalizador/aceite.

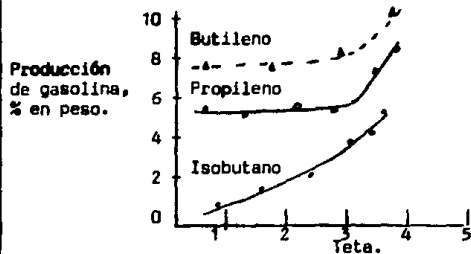
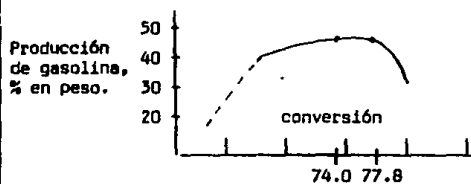


Figura 4.5. Producción de gasolina y olefinas C_3 y C_4 en función de teta

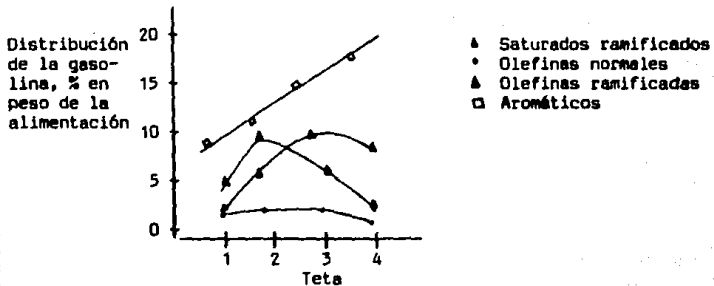


Figura 4.6. Composición de la gasolina en función de tetra.

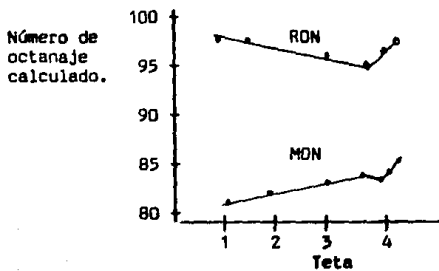


Figura 4.7. Números de octanaje "research" y "motor" calculados de la gasolina C_5-C_{10} en función de tetra.

muestra la distribución del número de octanaje "research" en la fracción de la gasolina C_5-C_{10} en función del intervalo de ebullición. El decremento en general parece ser debido a una contribución menor en el número de octanaje "research" por parte de la fracción C_6-C_8 . Hay un decremento continuo en las olefinas C_6-C_8 ramificadas, normales y cíclicas en función de la conversión. La contribución al número de octanaje "motor" por parte de esta fracción es mínima sobre un amplio intervalo de niveles de conversión, incluyendo el régimen de sobredesintegración. Sin embargo, en contraste con el caso del número de octanaje "research", el número de octanaje "motor" se incrementa con la conversión hasta el régimen de sobredesintegración; ésto se debe principalmente al incremento en aromáticos y saturados ramificados en el intervalo de C_7-C_{10} (figura 4.9).

Al principio el régimen de sobredesintegración se caracterizó con una disminución en la producción de gasolina con una conversión sobre el 75% en peso. Sin embargo, como se muestra en la figura 4.7, existe un incremento, bastante pronunciado, en ambos números de octanaje únicamente a una conversión superior al 78% en peso. Este incremento en el octanaje parece provenir de la fracción de gasolina C_8-C_{10} . Las principales causas de este incremento agudo en el octanaje son [4,5]:

- (i) incremento en la formación de aromáticos mediante las ciclizaciones y reacciones de transferencia de hidrógeno.
- (ii) desintegración de componentes saturados de bajo octanaje, produciéndose principalmente C_3 y C_4 .
- (iii) incremento en la concentración de aromáticos debido a la disminución neta en la producción de gasolina.

Por otra parte se ha determinado que la operación bajo condiciones de sobredesintegración no mejora la calidad del número de octanaje para la fracción de intervalo de ebullición de 70 a 130°C.

RESUMEN.

El régimen de sobredesintegración se presenta a una conversión superior al 75% en peso y se caracteriza por un decremento en la producción de gasolina, la cual experimenta reacciones secundarias generando olefinas C_3 y C_4 , además de isobutanos.

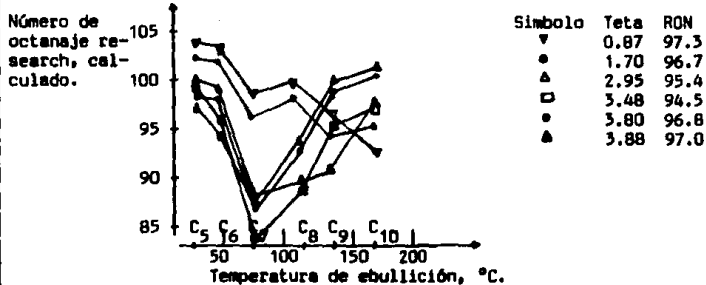


Figura 4.8. Distribución del número de octanaje "research" calculado de la fracción de gasolina C_5-C_{10} en función de la temperatura de ebullición.

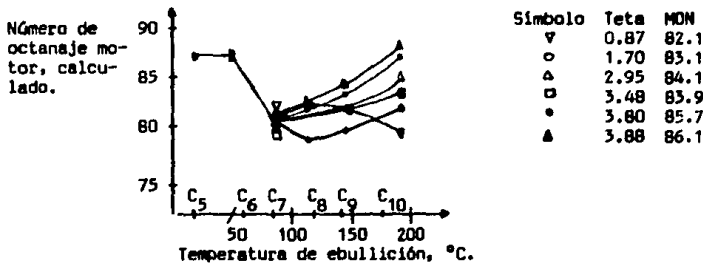


Figura 4.9. Distribución del número de octanaje "motor" calculado de la fracción de gasolina C_5-C_{10} en función de la temperatura de ebullición.

Al incrementarse la cantidad de aceite cíclico pesado se lleva a cabo una desintegración mayor de moléculas en el rango de la gasolina, pero a cambio de esto se presenta una producción mayor de coque.

Las composiciones de la gasolina muestran un alto contenido de aromáticos a bajas conversiones, posiblemente debido a una rápida dealquilación de las fracciones monoaromáticas de alto punto de ebullición contenidas en la alimentación. Mediante el incremento de la conversión a 60% en peso, la producción de la gasolina se incrementa originando una dilución neta de los aromáticos formados en un principio, no obstante que la cantidad de éstos, presente en la fracción de la gasolina, se incrementa constantemente con la conversión. Cuando se lleva a efecto el incremento de la conversión de 60 a 75% en peso, se presenta una disminución en el número de octanaje "research" originado por el decremento en el contenido de olefinas C_6-C_8 en la fracción de la gasolina, las cuales son convertidas a saturados y aromáticos mediante las reacciones de ciclización y transferencia de hidrógeno. Sin embargo, el número de octanaje "motor" se incrementa en este intervalo de conversiones debido a la formación de isoparafinas y aromáticos [4,5].

En el régimen de sobredesintegración se presenta un incremento considerable en ambos números de octanaje, fundamentalmente a una conversión superior al 78% en peso. El principal incremento en el octanaje se localiza en la fracción C_8 a C_{10} , debido a la formación de aromáticos y a la desintegración de componentes saturados de bajo octanaje [4,5].

La operación en régimen de sobredesintegración tiene, en general, las siguientes ventajas:

- Incremento significativo en los números de octanaje tanto "motor" como "research".
- Formación de aromáticos en la gasolina mediante reacciones de transferencia de hidrógeno y ciclización de la fracción C_8 a C_{10} .
- Estabilidad potencialmente favorable, característica de las gasolinas de baja olefinidad.
- Incremento insignificante en la producción de gas seco.
- Producción de gasolina de desintegración con alto contenido de olefinas C_3 y C_4 .

CAPITULO 5. PREDICCIÓN DE LA PRODUCCIÓN.

MÉTODO DE ANÁLISIS PARA LA PREDICCIÓN DE LA PRODUCCIÓN.

Linde Ag ha desarrollado un método de análisis para predecir con bastante confiabilidad los rendimientos de los productos obtenidos durante el proceso de la desintegración catalítica a contraescalón del gasóleo.

La predicción de los rendimientos obtenidos para cada uno de los distintos productos, es esencial para el diseño óptimo de una unidad de desintegración catalítica a contraescalón. Toda incertidumbre en este análisis es una desventaja para el cliente.

Aunque buenas correlaciones de alimentación-producción han sido obtenidas para naftas, hay algo de incertidumbre cuando se pretende aplicar dichas correlaciones a la predicción de la producción del gasóleo.

Una correlación muy buena ha sido realizada entre ciertas propiedades de las naftas y la cantidad de productos esperados [16].

Las principales propiedades correlacionadas de las naftas son:

- Gravedad específica.
- Análisis de parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos (análisis PONA)
- Intervalo del punto de ebullición.
- Contenido de hidrógeno.
- Contenido de azufre.

Para alimentaciones pesadas es posible realizar una predicción de los productos esperados, basada únicamente en estas propiedades. También se puede llevar a cabo sin el análisis PONA, pero la incertidumbre de estas predicciones (comparada con la producción real en una planta totalmente a escala) es obviamente mayor que la que se tendría si dicha predicción se llevara a cabo en base a datos adicionales de la alimentación, figura

5.1. Obviamente que la predicción viene a ser más confiable con una caracterización más detallada de la alimentación.

Es prácticamente imposible obtener una predicción de productos exacta de tales correlaciones simples, ya que con ellas no se puede determinar, en forma detallada, la compleja naturaleza del gasóleo.

Por lo tanto el procedimiento analítico tiene que ser ampliado, recu-

riendo en primera instancia a la determinación de la molécula promedio.

LA MOLÉCULA PROMEDIO.

Se ha analizado una gran variedad de diferentes gasóleos, los cuales han sido usados como alimentación para las plantas piloto diseñadas por Linde Ag y para las plantas de desintegración a escala total. Los resultados, contabilizados como datos estadísticos, dan una estructura promedio de la molécula del gasóleo.

La molécula promedio calculada es un parámetro de gran importancia en la determinación de la predicción de la producción mediante sistemas de computo [16].

En la tabla 5.1 se presentan los datos de la producción esperada y los resultados de la producción obtenida de etileno, para alimentaciones de diferentes tipos de gasóleo. La concordancia entre ambos datos es excelente.

En las siguientes líneas se llevará a cabo una breve descripción del análisis estructural y de los métodos empleados para la obtención de los datos que permiten la determinación del promedio estadístico de la molécula del gasóleo.

GRUPOS ESTRUCTURALES.

Cuando se desarrolló el método se estableció que los grupos estructurales, contenidos en la alimentación, debían proporcionar una distribución de productos definida por la desintegración térmica.

Es obvio que las parafinas son desintegradas fácilmente, mediante la ruptura del enlace C-C. Ésto contribuye a una producción alta de etileno y otros hidrocarburos ligeros, además de una baja producción en la pirólisis del aceite combustible.

Ésto tiene efecto para todas las parafinas (normales o ramificadas) y para cadenas alquílicas como substituyentes en los sistemas aromáticos.

Existe diferencia en la producción de etileno cuando cadenas normales o ramificadas son desintegradas. La desintegración de parafinas normales permite la obtención de una producción más alta de etileno.

La producción de etileno por descomposición de parafinas cíclicas es

Figura 5.1. Mejor predicción de producción en base a un mejor método de análisis.

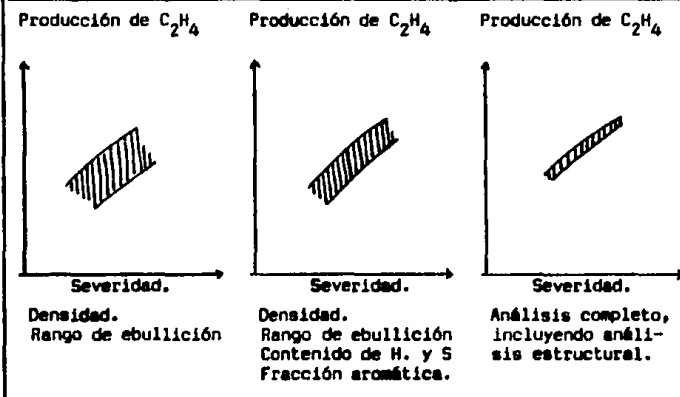


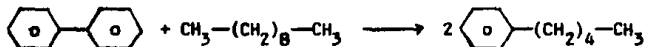
Tabla 5.1. Producción calculada por computadora y producción analizada experimentalmente.

Alimentación	Origen del crudo	C_2H_4 analizado % en peso.	C_2H_4 calculado % en peso.
Keroseno.		28.5	28.3
Gasóleo.	Venezuela.	25.4	25.7
Gasóleo.	Iran.	22.7	22.5
Gasóleo.	Medio Oriente.	22.6	22.4
Gasóleo.	Nigeria.	22.0	22.3
Gasóleo.	Kuwait.	21.7	21.4
Gasóleo.	mezcla.	20.4	20.8

similar a la que se obtiene con la descomposición de isoparafinas.

La estructura de los anillos, en los compuestos aromáticos, es de alta estabilidad térmica, razón por la cual su descomposición requiere de temperaturas muy elevadas. Por lo tanto, los anillos aromáticos (excepto sus substituyentes parafínicos) no contribuyen a la producción de olefinas [16].

Por otra parte, no existe diferencia en los productos originados por la desintegración si éstos provienen de compuestos formados por un solo grupo estructural, por ejemplo n-parafinas, o de compuestos formados por diferentes grupos estructurales enlazados entre sí, por ejemplo aromáticos con substituyentes alquil. Mediante el siguiente esquema de reacción trataré de ejemplificar lo antes dicho:



No hay diferencia en la distribución de productos si una mol de difenil y una mol de n-decano o si dos moles de n-pentilbenceno son desintegradas [16].

Por lo tanto, la importancia de esto radica en la cantidad de los diferentes grupos estructurales presentes y en el hecho de que no es necesario para la predicción de la producción conocer si éstos están enlazados entre sí o no.

En la figura 5.2 se indican las diferentes aproximaciones para el análisis PONA y para el análisis estructural. M-xylol representa un compuesto aromático para el cual el análisis PONA indica una composición de 100% de aromáticos, mientras que el análisis estructural reporta un contenido de 75% de carbonos aromáticos únicamente.

Un benceno el cual es substituido tres veces, representa un compuesto aromático componente del gasóleo, para el cual el análisis PONA establece una composición del 100% en aromáticos nuevamente. Mientras tanto, el análisis de grupos estructurales reporta un contenido en carbonos aromáticos del 37.5% solamente.

Esto muestra la amplia diferencia que existe para la predicción de la producción de ligeros en ambos métodos, ya que hay una considerable cantidad de productos ligeros derivados de la desintegración de los substituyentes en el benceno.

El análisis PONA ve a la molécula como un todo, mientras que el método de análisis estructural la ve como a la suma de los diferentes grupos estructurales que la conforman. Por lo tanto, el análisis PONA es bueno y suficiente para naftas, pero no para el gasóleo en general.

Hasta este punto únicamente se ha intentado mostrar que el contenido de carbonos parafínicos y aromáticos es de suma importancia para la predicción de la producción en base a la molécula promedio. Pero también es posible describir en una forma más detallada y precisa a estos carbonos. Es muy útil distinguir las diferentes posiciones de los carbonos parafínicos y aromáticos dentro de la molécula, tal y como se intenta mostrar en la figura 5.3. En base a estos datos se ha definido un índice de cadenas ramificadas, el cual es el resultado de la relación de la cantidad de carbón en los grupos metil y de la cantidad total de carbón parafínico en la molécula promedio.

La idea de la molécula promedio estadística se puede explicar mediante el siguiente ejemplo: para una mezcla de una mol de benceno y una mol de ciclohexano, el análisis de grupos estructurales da la siguiente descripción de la molécula promedio.

- Número promedio de carbonos; 6.
- Número promedio de átomos de carbono aromáticos; 3.
- Número promedio de átomos de carbono parafínicos; 3.
- Número promedio de grupos metil unidos directamente con átomos de carbono parafínicos; 0.
- Número promedio de sustituciones en los anillos aromáticos; 0.
- Índice de cadenas ramificadas; 0.

Así la molécula promedio consiste de una mitad de anillos aromáticos, tres átomos de carbón parafínico y ningún grupo metilo. También la parte aromática de la molécula promedio no está sustituida. Naturalmente que una molécula de semejantes características no es real, pero son informes estadísticos de mucho valor para describir sistemas complejos tales como la molécula de gasóleo [16].

ANÁLISIS DEL GASÓLEO.

La figura 5.4, muestra esquemáticamente el procedimiento experimental empleado para el análisis del gasóleo. A través de él se obtienen varias

Figura 5.2. Interpretación por análisis PONA y por análisis ESTRUCTURAL.

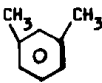
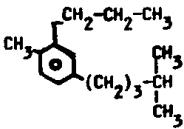
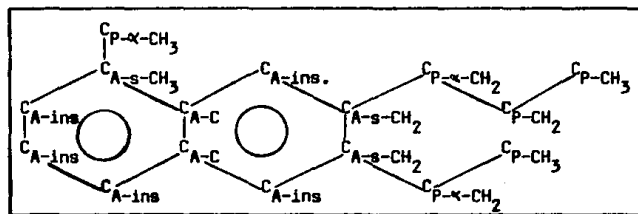
Compuesto.	Análisis PONA.	Análisis ESTRUCTURAL.
	100% aromático. 0% parafínico.	75% de C _A . 25% de C _P .
	100% aromático. 0% parafínico.	37.5% de C _A . 62.5% de C _P .

Figura 5.3. Clasificación de los átomos de carbono parafínico-aromáticos.



propiedades fundamentales del gasóleo, tales como: el contenido de C, S, H, etc., el comportamiento de la ebullición, la gravedad específica, el peso molecular promedio y el índice de refracción.

La muestra se separa por métodos cromatográficos: las n-parafinas son determinadas en forma directa por cromatografía de gases, usando una columna capilar revestida con polifenileter.

Para obtener el contenido de parafinas, monoaromáticos y poliaromáticos, el gasóleo se separa por cromatografía líquida preparativa de alta presión y posteriormente cada una de esas fracciones son recuperadas del solvente e investigadas por espectroscopia H-NMR, determinando el análisis elemental y el peso molecular promedio. Estos datos hacen posible la determinación de la molécula promedio [16].

DETERMINACIÓN DE N-PARAFINAS.

Aunque la suma de n-parafinas puede ser determinada por cromatografía líquida usando un tamiz molecular de 5 Å, se prefiere el método de cromatografía de gas debido a su alta precisión y facilidad de manejo.

Por el alto número de compuestos individuales es casi imposible obtener una separación completa mediante la cromatografía de gas común, pero afortunadamente las n-parafinas forman un grupo de compuestos individuales de concentración alta comparativamente. Así su elevación cumbre permite su determinación en una forma hasta cierto punto fácil. En la figura 5.5 se muestra un cromatograma típico del gasóleo.

SEPARACIÓN DEL GASÓLEO POR HPLC.

La cromatografía líquida preparativa de alta presión hace posible la separación y determinación de las diferentes fracciones que conforman al gasóleo. El empaque bauxita de la columna cromatográfica separa selectivamente al gasóleo en fracciones con ninguno, uno o más anillos aromáticos. Esta separación no es influida por el número de sustituciones, tamaño molecular o por el comportamiento de ebullición de cada uno de los compuestos individuales.

Mediante este método se pueden obtener las siguientes fracciones:
- Hidrocarburos parafínicos.

Figura 5.4. Procedimiento para la caracterización del gasóleo.

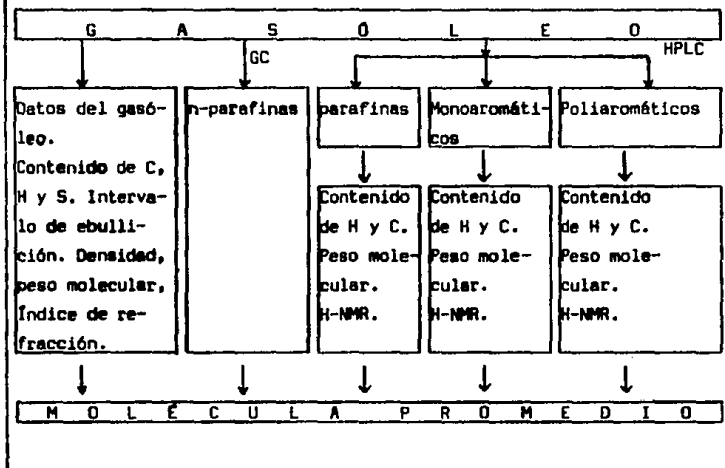
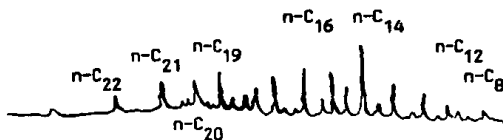


Figura 5.5. Determinación de n-parafinas por cromatografía de gas.



Columna: columna capilar, 50 metros de longitud, empacada con polifenileter.

Transportador: Helio, volumen de muestra: 0.2 microlitros.

- Monoaromáticos.
- Poliaromáticos (aromáticos con más de un anillo, por consiguiente, derivados del naftaleno y antraceno).

La figura 5.6 muestra un cromatograma de una separación del gasóleo. El n-hexano es usado como eluyente y la separación es ejecutada con una relación de flujo programada. Las fracciones se recuperan posteriormente del solvente por un procedimiento estándar y determinadas gravimétricamente. Estas tres fracciones también son investigadas por medio del método de espectroscopia H-NMR para obtener información detallada de la estructura de cada fracción.

ESPECTROSCOPIA H-NMR.

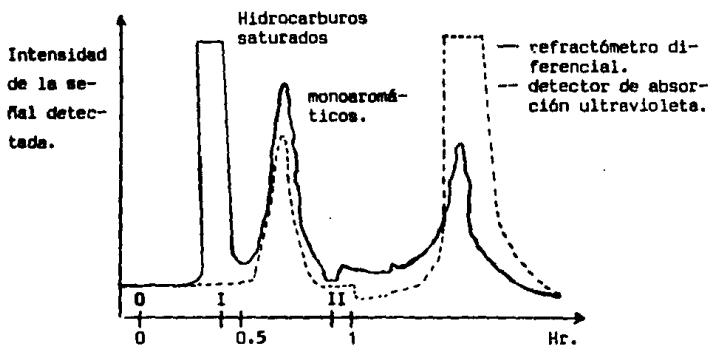
Por medio de la espectroscopia H-NMR se puede obtener información de la distribución del tipo de enlaces de hidrógeno presentes en compuestos simples o en mezclas, debido a que las señales del cambio químico de los distintos enlaces aparece en regiones diferentes del espectro.

Como se muestra en la figura 5.7, se pueden distinguir 5 tipos de enlaces de hidrógeno en el petróleo crudo: [16].

- a) H_A . Hidrógeno enlazado directamente a un anillo aromático.
- b) $H_{p-\alpha-CH_2}$. Hidrógeno contenido en grupos CH_2 o CH en posición α en un anillo aromático.
- c) $H_{p-\alpha-CH_3}$. Hidrógeno contenido en grupos metil en posición alfa en un anillo aromático.
- d) H_{p-CH_2} . Hidrógeno en grupos parafínicos CH_2 y CH que no se encuentran en posición alfa en el anillo aromático.
- e) H_{p-CH_3} . Hidrógeno contenido en grupos metil que no están en posición alfa en el anillo aromático.

Esas señales pueden ser cambios ligeros y manchas entre las regiones del tipo de enlace de hidrógeno, causadas por las diferentes condiciones espectroscópicas tales como temperatura, concentración, inestabilidad en el campo magnético, etc. Por lo tanto, se escoge la perpendicular al mínimo de la señal marcada entre dos máximos como la línea límite para dos

Figura 5.6. Separación del gasóleo por HPLC.

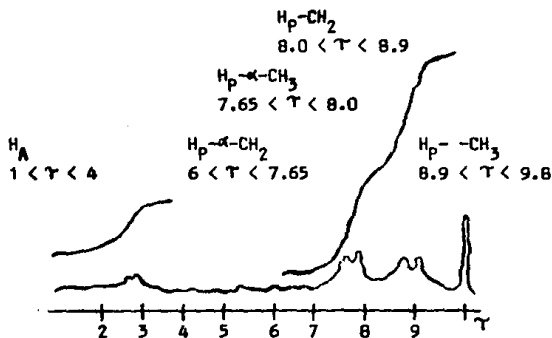


Precolumna: longitud = 1.0 m. ID = 1.0 cm. Empaque de la columna: Al_2O_3 de 32 a 63 micras más 1% de agua en peso.

Columna: longitud = 1.0 m. ID = 1.0 cm. Empaque de la columna: Al_2O_3 de 18 a 32 micras más 0.6% de agua en peso.

Solvente: n-hexano, temperatura: 25°C, presión de entrada a la columna: 0 - I = 5 bar: I - II = 25 bar: arriba de II = 50 bar. Muestra inyectada = 0.361 ml.

Figura 5.7. Espectro H-NMR de una fracción aromática.



tipos diferentes de enlaces de hidrógeno. El área bajo la curva comprendida entre los dos mínimos es directamente proporcional a la cantidad de átomos de hidrógeno que están unidos por este tipo de enlace.

EJEMPLOS.

En la tabla 5.2 se muestra un ejemplo del análisis estructural de una muestra de gasóleo. La separación por cromatografía líquida de alta presión resulta en: 72% en parafinas, 16% en monaromáticos y 12% en poliaromáticos, todos ellos en % en peso. La molécula promedio está representada por los datos de la columna derecha de la tabla, la cual muestra la distribución de los carbonos en los diferentes tipos de enlaces [16].

La molécula promedio del petróleo crudo, para este caso, está formada mediante 13.4 átomos de carbono parafínicos y 2.3 átomos de carbono aromáticos. Conteniendo 2.9 grupos metilo, con 0.3 de ellos unidos directamente a un carbono aromático. De los 2.3 carbonos aromáticos, 1.1 no están substituidos.

Por otra parte, podemos distinguir dos grupos de carbonos aromáticos substituidos; 0.6 de ellos están substituidos por grupos metileno y 0.3 por grupos metilo. Finalmente, 0.3 átomos de carbono están colocados en posición de conexión en el sistema de anillos aromáticos condensados y el índice de cadenas ramificadas reportado para esta molécula fue de 0.216.

En base a todo lo anterior resulta claro que la predicción de la producción mediante el conocimiento de algunas propiedades generales de la alimentación tales como el punto de ebullición, el índice de refracción, la densidad, etc., no ofrece la realidad óptima en concordancia con los resultados que se obtienen en una planta a escala total.

El nivel ordinario del análisis PDNA no mejora grandemente la predicción porque conoce solamente la cantidad total de la fracción aromática, omitiendo la producción de ligeros derivada de la desintegración catalítica de los substituyentes del anillo aromático.

Por fortuna, con el conocimiento de la estructura molecular promedio es posible establecer la contribución específica de cada uno de los grupos estructurales presentes y determinar la producción real.

Tabla 5.2. Ejemplo de un análisis estructural.

Fracción.	Monoaromáticos						Poliaromáticos			Hidrocarburos saturados.			Gasóleo calculado.		
	No. ató.		%.	No. ató.		%.	No. ató.		%.	No. ató.		%.	No. ató.		%.
	C	H		C	H		C	H		C	H		C	H	
C_A insus.	2.9	2.9	19.6	5.4	5.4	34.8							1.1	1.1	7.0
C_A sus- CH_2	2.2		14.9	1.9		12.3							0.6		3.8
C_A sus- CH_3	1.1		7.4	1.2		7.7							0.3		1.9
C_A cond.	0.0		0.0	2.6		16.8							0.3		1.9
C_A	6.2		41.9	11.1		71.6							2.3		14.6
C_p - α - CH_2	2.2	4.3	14.9	1.9	3.7	12.3							0.6	1.2	3.7
C_p - α - CH_3	1.1	3.4	7.4	1.2	3.7	7.7							0.3	0.9	1.8
C_p - CH_2	4.4	8.5	29.7	0.9	4.3	5.8	12.7	21.9	79.4	10.0	17.6	63.5			
C_p - CH_3	0.9	2.6	6.1	0.4	1.3	2.6	3.3	10.0	20.6	2.6	7.8	16.4			
C_p	8.6		58.1	4.4		28.4	16.0	31.9	100	13.4		85.4			
Índice de cadenas ramificadas.															
	0.23		0.36		0.21		0.216								

Extraído del análisis estructural de un petróleo crudo atmosférico.

Contenido aromático: 28% en peso (monoaromático 16% en peso, poliaromático 12% en peso).

BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA. (método proporcionado por los catalagramas de la davison).

INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO.

La única forma de evaluar el rendimiento de una unidad de desintegración catalítica consiste en calcular el balance térmico y de materiales. Eso se logra obteniendo de la unidad los datos necesarios para saber los flujos térmicos y de materiales de todas las corrientes. Cuando también se conocen los valores de gravedades específicas, análisis del gas de la chimenea, composiciones de las fracciones livianas y algunos ensayos de destilación, es posible calcular los rendimientos reales obtenidos en el reactor y las recuperaciones de los diversos componentes. Por otra parte debido a que las evaluaciones económicas se llevan a cabo en base a comparaciones, se debe tener especial atención en observar consistencia en la recolección de datos y en los métodos de cálculo [27].

BALANCE DE MATERIA.

Para explicar como se calculan los rendimientos reales de un reactor a partir del balance de materiales, se hará uso del siguiente ejemplo:

SUMMIT OIL COMPANY (ENSAYO No. 1).

a) Datos de entrada. La figura 5.8 permite observar la unidad de desintegración catalítica objeto de este ejemplo. Todos los datos, necesarios para calcular los rendimientos reales del reactor, se listan en la tabla 5.3. El método implantado para incluir corrientes adicionales es correcto, siempre que se conozcan sus regímenes de flujo y sus composiciones. Las corrientes adicionales que no se desintegran en la planta se califican de corrientes negativas [27].

b) Sumario de fracciones livianas. Para determinar el rendimiento en el reactor de butano e hidrocarburos más livianos se hace un sumario de las fracciones livianas. Cada corriente que está constituida por C_4 y componentes más livianos se convierte a barriles por día (b/d) y a libras por hora (lb/hr). Los componentes individuales se diferencian ligeramente

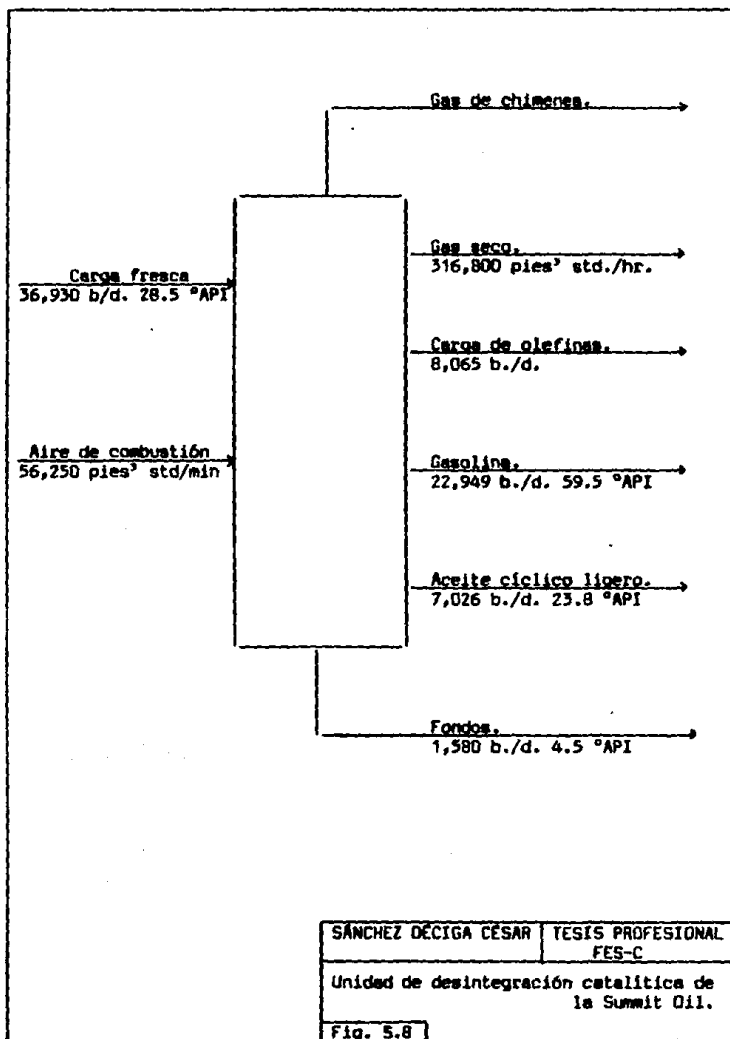


Tabla 5.3. Datos de entrada para el balance de materiales de la unidad de desintegración catalítica de la Summit Oil.

Nombre de la corriente,	Carga fresca	Aire de combustión.	Gas de chimenea.	Gas seco.	Carga de alquilación.	Gasolina	Aceite cíclico ligero.	Fondos
Flujo: b/d	36,930				8,065	22,949	7,026	1,580
pie ³ std./hr.		56,250*		316,800				
°API	28.5					59.5	23.8	4.5
Destilación P(mmHg)	760					760	760	
Temp. ini. de ebulli. 428						92	441	
10%	590					114	489	
30%								
50%						208	542	
70%								
90%						371	617	
Temp. final, °F.						425	649	
Componentes		% mol	% mol	% mol	% mol	% vol.		
H ₂			11.8					
C ₁			39.8					
C ₂ ==			13.0					
C ₂			19.3					
C ₃ ==			4.1	33.3				
C ₃			1.5	13.3				
iC ₄			1.5	27.5	1.3			
C ₄ ==			1.3	20.9	3.6			
nC ₄			0.3	3.1	1.7			
C ₅ +				1.9	93.4			
O ₂		0.2						
CO		3.5	0.7					
CO ₂		14.7	1.6					
N ₂ + A		81.6	5.1					
Total		100.0	100.0	100.0	100.0			

* pies³ std./min.

para las corrientes líquidas y gaseosas. Las fórmulas para realizar esos cálculos se muestran a continuación:

a) Para gases.

$$(\text{lb /hr})_i = \frac{\text{pies}^3 \text{ std. gas}}{\text{hr.}} \times \frac{1 \text{ mol de gas}}{379 \text{ pies}^3 \text{ std. gas.}} \times \frac{\% \text{ mol de } i}{100 \text{ moles gas.}} \\ \times \frac{\text{lbs de } i.}{1 \text{ mol de } i.}$$

El régimen de flujo en volumen de la corriente gaseosa se convierte a régimen de flujo en moles. El resultado se multiplica por el % en moles y por el peso molecular de cada componente a fin de calcular sus flujos en lbs /hr

$$(\text{b /d})_i = \frac{\text{lbs de } i.}{\text{hr}} \times \frac{(\text{b /d})_i}{(\text{lbs /hr})_i}$$

Para calcular los b /d de cada componente se multiplica el flujo en lbs /hr por el factor b /d por lbs /hr para dicho componente que aparece en la tabla 5.4 y en la tabla 5.5 [27].

b) Para líquidos.

$$(\text{b /d})_i = \frac{\% \text{ en vol. de } i.}{100} \times (\text{régimen de flujo, b /d})$$

$$(\text{lbs /hr})_i = [(\text{b /d})_i] / [(\text{b /d /lbs /hr})_i]$$

La cantidad de b /d de cada componente se calcula multiplicando su % en volumen correspondiente por el régimen de flujo, en b /d , para dicho componente. Las lbs / hr de cada componente se calculan dividiendo los b /d de ese componente entre el factor b /d X lbs /hr para el mismo.

En la tabla 5.4 se proporciona el sumario completo de fracciones livianas correspondientes al ejemplo que nos ocupa.

En ocasiones el análisis de la corriente líquida se da en % en moles, para calcular los b /d de cada componente el análisis se debe convertir

a % en volumen. En el ejemplo, la composición de la carga de alquilación se expresa en % en moles. A continuación se dan las ecuaciones para realizar la conversión indicada [27].

$$a) \frac{\% \text{ en mol de } i}{100 \text{ moles totales}} \times \frac{\text{barriles de } i}{\text{mol de } i} = \frac{\text{barriles de } i}{100 \text{ moles totales}}$$

$$b) \sum_{i=1}^n \frac{\text{barriles de } i}{100 \text{ moles totales}} = \frac{\text{barriles totales}}{100 \text{ moles totales}}$$

$$c) \frac{(\text{barriles de } i / 100 \text{ moles totales})}{(\text{barriles totales} / 100 \text{ moles totales})} \times 100 = \% \text{ en volumen de } i.$$

El % en moles de cada componente se multiplica por su factor de b/mol para calcular los barriles de cada componente por cada 100 moles de carga de alquilación. Los resultados se suman para obtener el total de barriles de carga de alquilación por centenar de moles de la misma. Posteriormente, los barriles de cada componente se dividen entre el total de barriles y se multiplica por 100, obteniéndose de esta forma el % en volumen para cada uno de dichos componentes [27].

El método para calcular las lbs /hr de C_5 en la gasolina se muestra en seguida. Las lbs/hr de gasolina parcialmente desbutanizada se calculan a partir de la gravedad API y del régimen de flujo. Las lbs /hr de C_4 se restan del total [27].

$$\frac{\text{lbs de gasolina}}{\text{hr}} = \frac{\text{barriles de gasolina}}{\text{día}} \times \frac{\text{lbs de gasolina}}{\text{galón de gasolina}} \times$$

$$\frac{42 \text{ gal de gasolina}}{\text{barril de gasolina}} \times \frac{1 \text{ día}}{24 \text{ hrs}}$$

$$= 22,949 \times 6.167 \times 42 \times 1/24 = 247,671$$

Gasolina total - $C_4 = C_5$ en la gasolina.

$$247,671 \text{ lbs /hr} - 13,127 \text{ lbs /hr} = 234,544 \text{ lbs /hr}$$

Tabla 5.4. Sumario de fracciones livianas.									
Componentes de la corriente	P.M.	Gas Seco				Carga de Alquilación.			
		b/d	% mol	b/d	lb/hr	% vol.	% mol	b/d	lb/hr
H ₂	2.02	0.9802	11.8	195.0	199				
C ₁	16.04	0.2286	39.8	1,220.0	5,336				
C ₂ ==	28.05	0.1716	13.0	523.0	3,048				
C ₂	30.07	0.1832	19.3	889.0	4,851				
C ₃ ==	42.08	0.1314	4.1	189.5	1,442	29.42	33.3	2,373	18,062
C ₃	44.09	0.1351	1.5	74.7	553	12.67	13.3	1,022	7,562
iC ₄	58.12	0.1216	1.5	88.6	729	31.07	27.5	2,505	20,604
C ₄ ==	56.10	0.1123	1.3	68.5	610	21.04	20.9	1,697	15,113
nC ₄	58.12	0.1176	0.3	17.1	146	3.30	3.1	273	2,322
iC ₅ +	72.15	0.1099				2.41	1.9	194	1,768
Inertes			7.4						
Total			100.0		16,914	100.00	100.0	8,064	65,431

Tabla 5.4. Sumario de fracciones livianas (continuación).						
Componentes de la corriente.	Gasolina			Total		% de recuperación
	% vol.	b/d	lb/hr	b/d	lb/hr	
H ₂					199	
C ₁					5,336	
C ₂ ==					3,048	
C ₂					4,851	
C ₃ ==				2,563	19,504	92.6
C ₃				1,097	8,115	93.2
iC ₄	1.3	298	2,453	2,892	23,786	96.9
C ₄ ==	3.6	826	7,357	2,592	23,080	97.4
nC ₄	1.7	390	3,317	680	5,785	97.5
C ₅ +	93.4	21,434	234,544	21,628	236,312	100.0
Inertes.						
Total	100.0	22,949	247,671	31,452	330,016	

Tabla 5.5. Propiedades físicas de los hidrocarburos.

Hidrocarburo	Peso molecular.	Punto de ebullición, °F	Densidad @ 60°F lb/galón	Factor b/d/lb/hr	Factor b/mol
H ₂	2.02	- 422.9	0.583	0.9802	0.0825
C ₁	16.04	- 258.9	2.50	0.2286	0.1528
C ₂ ---	28.05	- 154.7	3.33	0.1716	0.2006
C ₂	30.07	- 128.0	3.12	0.1832	0.2295
C ₃ ---	42.08	- 53.9	4.35	0.1314	0.2308
C ₃	44.09	- 43.8	4.23	0.1351	0.2482
iC ₄	58.12	+ 10.9	4.70	0.1216	0.2944
iC ₄ ---	56.10	+ 19.6	4.99	0.1145	0.2677
i-C ₄ ---	56.10	+ 20.7	5.00	0.1142	0.2671
trans-2-C ₄ ---	56.10	+ 33.6	5.08	0.1125	0.2629
cis-2-C ₄ ---	56.10	+ 38.6	5.22	0.1095	0.2559
mezcla C ₄ ---	56.10	+ ----	5.09	0.1123	0.2624
nC ₄	58.12	+ 31.1	4.86	0.1176	0.2847
iC ₅	72.15	+ 82.2	5.20	0.1099	0.3304
mezcla C ₅ ---	70.13	+ ----	5.51	0.1037	0.3030
nC ₅	72.15	+ 96.9	5.26	0.1086	0.3266
H ₂ S	34.08	- 75.3	6.58	0.0868	0.1233
C	12.01	----	----	-----	-----
CO	28.01	- 313.6	6.67	0.0857	0.1000
CO ₂	44.01	- 109.3	6.89	0.0829	0.1519
Aire	28.97	- 317.6	7.29	0.0784	0.0946

En el ejemplo no hay corrientes extrañas que contengan fracciones livianas capaces de alterar el balance de materiales. Si hubiera, entonces se convertirían a lbs /hr y b /d como se hizo en el ejemplo. Los valores correspondientes se tratarían como negativos al hacer la suma final para calcular los rendimientos del reactor [27].

c) **Compensación para el punto de corte de gasolina.** Varios son los métodos populares que se usan para comparar los rendimientos de gasolina bajo un punto de corte constante. Las compensaciones se hacen con relación a una constante:

400 ó 430°F de punto real de ebullición (punto final).

430°F de punto final de ebullición, norma D-86.

Punto de ebullición de 90%, según la norma D-86.

Comoquiera que los refinadores producen gasolina que se cife a la especificación D-86 de punto final, este método debería ser el más adecuado para hacer evaluaciones económicas. Lo malo es que el ensayo para determinar el punto final según la norma D-86 es de por sí inexacto. Mucho más confiable es el método de punto de ebullición de 90% de la especificación D-86 [27].

A continuación se mostrarán las compensaciones que se realizaron para el rendimiento de la gasolina de la Summit Oil para 90% de C_5 a 385°F.

1. Factor de corrección para compensar por punto de ebullición de 90% de la gasolina (C_5+).

Se desea saber cual es el rendimiento real de gasolina, para lo cual la temperatura estandar es:

Temperatura estandar ASTM D-86 90% = 385°F.

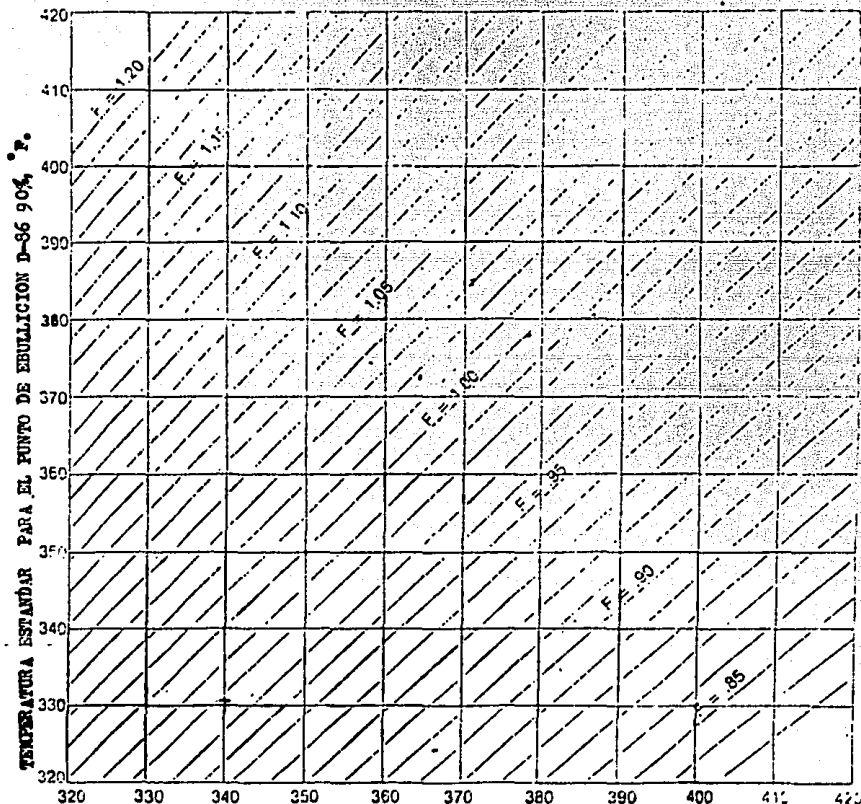
De la figura 5.9, en base a la temperatura estandar y a la temperatura reportada para el punto de 90% se obtiene el factor de corrección para este caso, resultando ser igual a 1.03.

Por lo tanto, el volumen de gasolina C_5+ a la temperatura estandar es igual al volumen de gasolina a la temperatura reportada multiplicado por el factor de corrección.

$$\begin{aligned}\text{Vol. de gasolina T(std.)} &= 1.03 \times 21,628 \text{ b /d} \\ &= 22,277 \text{ b /d}\end{aligned}$$

FIGURA No. 5.9.

PROCEDIMIENTO DE CORRECCION PARA LA PRODUCCION
DE GASOLINA EN BASE A LOS PUNTOS DE EBULLICION.
ASTM D-86 90.



TEMPERATURA REPORTADA PARA EL PUNTO DE EBULLICION
D-86 90% ° F.

2. Punto de ebullición promedio en volumen (PEPV).

$$\text{PEPV} = \frac{T(20\%) + T(50\%) + T(90\%)}{3}$$

$$\text{Gasolina: PEPV} = \frac{114 + 208 + 371}{3} = 231^{\circ}\text{F.}$$

$$\text{ACL: PEPV} = \frac{489 + 542 + 617}{3} = 549^{\circ}\text{F.}$$

A partir de la curva de destilación ASTM D-86 se obtiene la curva de destilación TBP (ver apéndice A).

La temperatura estándar TBP, 90% es igual a 430°F, con lo cual para la porción compensada de gasolina el PEPV es:

$$\text{PEPV} = \frac{\text{Temp. report. ASTM 90\%} + \text{TBP std. 90\%}}{2}$$

$$\text{PEPV} = \frac{371^{\circ}\text{F} + 430^{\circ}\text{F}}{2} = 401^{\circ}\text{F}$$

3. Cantidad aproximada de lbs /bl para la porción compensada de gasolina.

$$\text{lbs /bl de gasolina (C}_5\text{+)} = \frac{236,312 \text{ lb /hr} \times 24 \text{ hr /día}}{21,628 \text{ b /d}}$$

$$= 262.2 \text{ lb /bl}$$

lbs./bl. de aceite cíclico ligero en función de su gravedad API y su densidad. °API = 23.8, $\rho = 7.587 \text{ lbs /gal}$

$$\text{lbs /bl de A.C.L.} = 7.587 \text{ lbs /gal} \times 42 \text{ gal /bl}$$

$$= 318.7 \text{ lbs /bl}$$

lbs /bl para la fracción compensada de gasolina.

$$= \left| \frac{\text{PEPV de porción compensada de gasolina.} - \text{PEPV de gasolina}}{\text{PEPV de a.c.l.} - \text{PEPV de gasolina}} \right| \times$$

(lb./bl de a.c.l. - lb /bl de gasolina) + lb /bl de gasolina

$$= [(401 - 231)/(549 - 231)][318.7 - 262.2] + 262.2 = 292.4 \text{ lbs /bl}$$

4. Volumen y peso de la porción compensada de gasolina:

b /d de la porción compensada de gasolina = (F - 1) X b /d de gasolina a la temperatura ASTM 90% reportada.

$$= (1.03 - 1) \times 21,628 \text{ b/d}$$

$$= 649 \text{ b /d}$$

lb./hr. de la porción compensada de gasolina = (b/d porción compensada)(lb/bl porción compensada)(1 día/24 hrs)

$$= 649 \times 292.4 \times 1/24$$

$$= 7,907 \text{ lb /hr}$$

5. Compensación de los rendimientos de gasolina y aceite cíclico ligero.

b /d de gasolina a la temperatura estandar ASTM 90% (385°F) = b /d de gasolina a la temperatura reportada ASTM 90% (371°F) + b /d de la porción compensada de gasolina.

$$= 21,628 + 649 = 22,277 \text{ b./d}$$

lb/hr de gasolina a la temperatura estandar ASTM 90% (385°F) = lb/hr de gasolina a la temperatura reportada ASTM 90% (371°F) + lb/hr de la

porción compensada de gasolina.

$$= 236,312 + 7,907 = 244,219 \text{ lb /hr}$$

b/d de a.c.l. real = (b/d reportados - b/d de la porción compensada)

$$= 7,026 - 649 = 6,377 \text{ b /d}$$

lb /hr de a.c.l. real = (b /d reportados X lb /bl X 1 día/24 hr)
- lb /hr de la porción compensada.

$$= (7,026 \times 318.7 \times 1/24) - 7,907 = 85,392$$

d) Otras compensaciones del punto de corte. Siempre que en la unidad de desintegración haya fracciones que estén dentro del intervalo de ebullición de la gasolina, su cantidad debe ser determinada. El total se resta del régimen de carga fresca y del rendimiento de gasolina, de tal forma que la conversión se pueda calcular sin tener en cuenta a la gasolina. En el ejemplo que se está tratando, la cantidad de gasolina que contiene la carga es virtualmente nula y puede pasarse por alto [27].

e) Producción de coque. El cálculo se efectuará cuando se haga el balance de energía. Para este ejemplo es de 20,600 lb /hr [27].

f) Balance inicial de peso. Ya conocidos el peso y los flujos de volumen de cada componente, puede calcularse el balance inicial de peso en torno a la unidad de desintegración catalítica [27].

Balance inicial de peso.		
	lb /hr	b /d
Carga fresca.	475,916	36,930
Productos del reactor:		
C ₂ + ligeros	13,434	
C ₃	19,504	2,563
C ₃	8,115	1,097
iC ₄	23,786	2,892
C ₄	23,080	2,592
nC ₄	5,785	680
Gasolina (C ₅ + 90%, 385°F.)	244,219	22,277
A.C.L.	85,392	6,377
Fondos	23,961	1,580
Coque	<u>20,600</u>	<u> </u>
Total	467,876	40,058
Cierre inicial = (467,876/475,916) X 100 = 98.31%		

g) Corrección del balance. Según se explicó antes, los errores en el balance de materiales pueden afectar muy severamente las evaluaciones económicas. De ahí que sea necesario hacer correcciones para obtener un balance de peso del 100%. Los modos de lograrlo son tres y cada uno tiene sus ventajas:

1. Ajustar el régimen de carga.
2. Ajustar todos los productos en proporción a sus porcentajes en peso.
3. Ajustar ciertos componentes.

A continuación se efectuará el cálculo ajustando por incremento y en forma proporcional la gasolina y los componentes más livianos. Se seleccionó ese método por no afectar el cálculo de conversión[27].

$$\text{lb/hr (H}_2 \rightarrow \text{C}_5+) = (244,219 + 5,785 + 23,786 + 23,080 + 8,115 + 19,504 + 13,434) = 337,923 \text{ lb /hr}$$

lb/hr ($H_2 - C_5$) real = lb/hr de carga fresca - lb/hr de (a.c.l. + coque + fondos)

$$= 475,916 - (85,392 + 20,600 + 23,916)$$

$$= 345,963 \text{ lb/hr}$$

Factor de corrección = $345,963/337,923 = 1.0238$. Este factor se aplicará a los productos desde C_2 + ligeros hasta ($C_5 + 90\%$, 385°F .).

Balance final de peso		
	lb /hr	b /d
C_2 + ligeros	13,754	
C_3	19,968	2,624
C_3	8,308	1,123
iC_4	24,352	2,961
C_4	23,629	2,654
nC_4	5,923	696
Gasolina	250,029	22,807
A.C.L.	85,392	6,377
Fondos	23,961	1,580
Coque	<u>20,600</u>	<u> </u>
Total	475,916	40,822

h) Conversión.

Conversión aparente = $[(b/d \text{ de carga} - (b/d \text{ de a.c.l.} + b/d \text{ de fondos)}) / b/d \text{ de carga} \times 100]$

$$= [36,930 - (7,026 + 1,580)]/36,930 \times 100 = 76.7\%$$

Conversión real = $[36,930 - (6,377 + 1,580)]/36,930 \times 100 = 78.5\%$

Selectividad para la gasolina = Rendimiento de gasolina en % en volumen/
conversión real.

$$= (22,807/36,930)/0.78 = 0.7872$$

BALANCE TÉRMICO.

El cálculo del balance térmico es muy semejante al del balance de materiales y mediante él se determina, en lugar de la masa, la entalpía de entrada y salida de la unidad.

Las variables de operación del regenerador y del reactor están directamente relacionadas entre sí, pero eso no quiere decir que no se pueda estudiar el rendimiento de cada unidad por separado. [28].

ECUACIÓN DEL BALANCE TÉRMICO DEL REGENERADOR.

Los elementos básicos para llevar a cabo el balance térmico del regenerador son muy sencillos. Si la temperatura en el lecho del regenerador se emplea de dato de referencia, entonces la única fuente de calor es la combustión del coque que está en la corriente de catalizador agotado. El calor se necesita para elevar la temperatura del aire y del catalizador agotado a la del lecho; para incrementar la del gas de la chimenea de la temperatura del lecho a la de la chimenea, y para eliminar el coque del catalizador agotado. También hay transferencia de calor por convección y radiación hacia la atmósfera y, en cantidades menores, lo absorben cosas tales como los gases inertes y el vapor que se encuentra atrapado en el catalizador agotado, el carbón del catalizador regenerado, pérdidas originadas en la chimenea, las extracciones de catalizador, etc. Si sumamos las pequeñas pérdidas misceláneas de calor con las de radiación y el total lo denominamos constante C, entonces la ecuación del balance térmico se reduce a lo siguiente: [28].

$$\Delta H_{\text{comb.}} = \Delta H_{\text{aire}} + \Delta H_{\text{catalizador}} + \Delta H_{\text{coque}} + \Delta H_{\text{f.g.}} + \Delta H_{\text{desp.}} + C.$$

En donde f.g. = gas de chimenea.

EJEMPLO DEL BALANCE TÉRMICO DEL REGENERADOR.

Se seguirá usando el mismo ejemplo que se utilizó para el balance de materia. Si se conoce el análisis del gas de la chimenea y el régimen de aire, la producción y la composición del coque se puede calcular en base a la composición del aire, como se indica a continuación:

a) Cálculo estequiométrico de la producción de coque.

1. Composición del gas de chimenea (datos del análisis de Orsat).

$$\begin{aligned}O_2 &= 0.3\% \text{ en mol} \\CO &= 3.1\% \text{ en mol.} \\CO_2 &= 14.9\% \text{ en mol.} \\SO_2 &= 996 \text{ p.p.m.} \times 10^{-4} = 0.1\% \text{ en mol.} \\N_2 + A &= 81.6\% \text{ en mol.}\end{aligned}$$

2. Conversión del régimen de aire a moles/hora.

$$\begin{aligned}\text{moles de aire/hr} &= (\text{pies}^3 \text{ std. de aire/hr}) (1 \text{ mol de aire}/379 \text{ pies}^3) \\&= (56,250 \text{ pies}^3 \text{ de aire/min})(60 \text{ min/hr})(1 \text{ mol}/379 \text{ pies}^3) \\&= 8,905 \text{ moles de aire/hr}\end{aligned}$$

3. Cálculo de los moles de gas de chimenea.

$$\begin{aligned}\frac{\text{Moles de gas de chim.}}{\text{hr}} &= \frac{\text{moles de aire}}{\text{hr}} \times \frac{0.791 \text{ moles } (N_2 + A)}{1 \text{ mol de aire}} \times \\&\quad \frac{1 \text{ mol de gas de chim.}}{0.816 \text{ moles } (N_2 + A)}\end{aligned}$$

$$= [(8,905)(0.791)]/(0.816) = 8,632$$

4. Flujo molar por componente del gas de chimenea.

mol de i/hr = (mol gas chim./hr)(fracción mol de i en el gas de chim.)

$$\begin{aligned}O_2 &= 8,632 \times 0.003 = 25.9 \text{ moles/hr} \\CO &= 8,632 \times 0.031 = 267.6 \text{ moles/hr} \\CO_2 &= 8,632 \times 0.149 = 1,286.2 \text{ moles/hr.}\end{aligned}$$

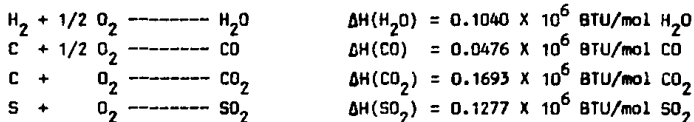
$$\text{SO}_2 = 8,632 \times 0.001 = 8.6 \text{ moles/hr}$$

$$\text{N}_2 + \text{A} = 8,632 \times 0.816 = 7,043.7 \text{ moles/hr}$$

5. Cálculo de H_2O formada durante la combustión.

Esta se genera por el H_2 que viene adsorbido en el carbón, tomando en

consideración las siguientes reacciones:



$$\frac{\text{moles de O}_2 \text{ que entran}}{\text{hr}} = \frac{\text{moles de aire entrada}}{\text{hr}} \times \text{fracción mol de O}_2$$

$$= 8,905 \times 0.21 = 1,870.1 \text{ mol de O}_2/\text{hr}$$

$$\frac{\text{moles de O}_2 \text{ que salen}}{\text{hr}} = \frac{\text{mol O}_2}{\text{hr}} + \frac{1/2 \text{ mol CO}}{\text{hr}} + \frac{\text{mol CO}_2}{\text{hr}} + \frac{\text{mol SO}_2}{\text{hr}}$$

$$= 25.9 + 1/2(267.6) + 1,286.2 + 8.6 = 1,454.5$$

Por lo tanto, la diferencia son moles de O_2 que salen en forma de agua:

$$\begin{aligned} \text{moles O}_2 \text{ como H}_2\text{O/hr} &= \text{moles O}_2 \text{ entrada/hr} - \text{moles O}_2 \text{ salida/hr} \\ &= 1,870.1 - 1,454.5 = 415.6 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{moles H}_2\text{O salida/hr} &= 2 \times \text{moles de O}_2 \text{ como H}_2\text{O/hr} \\ &= 2 \times 415.6 = 831.2 \end{aligned}$$

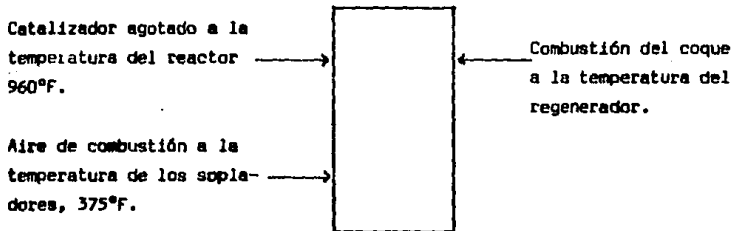
6. Cálculo de C, H y S que entran al regenerador con el catalizador:

$$\begin{aligned} \text{lb C/hr} &= (\text{mol CO/hr} + \text{mol CO}_2/\text{hr}) (\text{peso molecular del carbono}) \\ &= (267.6 + 1,286.2)(12) = 18,646 \text{ lb C/hr} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{lb H}_2/\text{hr} &= (\text{mol H}_2\text{O/hr})(\text{peso molecular del H}_2) \\ &= (831.2)(2.02) = 1,679 \text{ lb H}_2/\text{hr} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{lb S/hr} &= (\text{mol SO}_2/\text{hr})(\text{peso molecular del S}) \\ &= (8.6)(32.1) = 276 \text{ lb S/hr} \end{aligned}$$

b) Entrada de calor al regenerador.



1. Calor generado por las reacciones de combustión

$$\begin{aligned} \Delta H_C &= (\text{mol CO/hr}) \times \Delta H(\text{CO}) + (\text{mol CO}_2/\text{hr}) \times \Delta H(\text{CO}_2) + (\text{mol SO}_2/\text{hr}) \times \\ &\quad \Delta H(\text{SO}_2) + (\text{mol H}_2\text{O/hr}) \times \Delta H(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 267.6(0.0474 \times 10^6) + 1,286.2(0.1693 \times 10^6) + 8.6(0.1277 \times 10^6) \\ &\quad + 831.2(0.1040 \times 10^6) = 318 \text{ MMBTU/hr} \end{aligned}$$

2. Calor que entra con el coque (considerando al C, H y S).

$$\begin{aligned} Q_1 &= (\text{lb C/hr} + \text{lb H}_2/\text{hr} + \text{lb S/hr})(T_{\text{ent.}} - T_{\text{ref.}})(C_p \text{ del coque}) \\ &= (18,676 + 1,679 + 276)(960 - 60)(0.5) = 9.3 \text{ MMBTU/hr} \end{aligned}$$

3. Calor que entra con el aire.

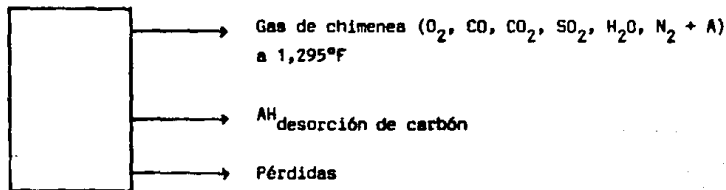
$$\begin{aligned} Q_2 &= mC_p(T_{\text{ent.}} - T_{\text{ref.}}) \\ &= (8,905 \text{ mol aire/hr})(7.07 \text{ BTU/mol aire } ^\circ\text{F})(375^\circ\text{F} - 60^\circ\text{F}) \\ &= 19.8 \text{ MMBTU/hr} \end{aligned}$$

4. Calor total que entra al regenerador.

$$Q(\text{total}) = \Delta H_C + Q_1 + Q_2 = 318 + 9.3 + 19.8 = 347.1 \text{ MMBTU/hr}$$

c) Salida de calor del regenerador.

Es importante hacer la observación de que no es necesario calcular el contenido calorífico del catalizador agotado a la entrada del sistema de regeneración debido a que se anula cuando se determina el calor a la salida.



1. Calor que sale con el gas de chimenea.

$$\begin{aligned} Q_1 &= \sum m_i C_{pi} (T_{\text{salida}} - T_{\text{referencia}}) \\ &= (25.9 \times 7.61 + 267.6 \times 7.34 + 1,286.2 \times 11.21 + 8.6 \times 11.46 + \\ &\quad 831.2 \times 8.85 + 7,043.7 \times 7.79)(1295 - 60) \\ &= 97.4 \text{ MMBTU/hr} \end{aligned}$$

2. Calor requerido para la desorción del carbón del catalizador.

$$\begin{aligned} Q_2 &= m_{\text{carbón}} \text{AH}_{\text{desorción}} \\ &= 18,646 \text{ lb/hr} \times 1,450 \text{ BTU/lb} \\ &= 27 \text{ MMBTU/hr} \end{aligned}$$

3. Pérdidas de calor.

El cálculo de pérdidas de misceláneas y de radiación es fácil debido a que dicho valor se suele considerar constante para cada unidad. En este ejemplo se considerará como el 4% del calor desprendido en la combustión del coque [28].

$$\begin{aligned} Q_3 &= 0.04 \times \text{AH}_c \\ &= 0.04 \times 318 \text{ MMBTU/hr} \\ &= 12.7 \text{ MMBTU/hr} \end{aligned}$$

4. Calor neto que entra al reactor.

La diferencia de Q de entrada menos Q de salida será el calor llevado por el catalizador hacia el reactor.

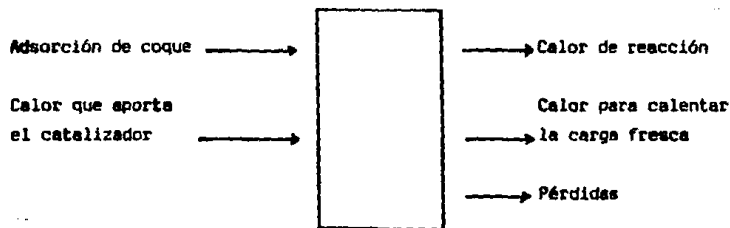
$$\begin{aligned} Q(\text{que entra al reactor}) &= Q(\text{de entrada al regenerador}) - Q(\text{de salida del regenerador}) \\ &= 347.1 \text{ MMBTU/hr} - (97.4 + 27 + 12.7) \text{ MMBTU/hr} \\ &= 210 \text{ MMBTU/hr} \end{aligned}$$

5. En base al calor que aporta el catalizador al reactor se puede calcular el flujo de catalizador circulante.

$$Q = m_{\text{cat.}} C_{p \text{ cat.}} (T_{\text{ent.}} - T_{\text{sal.}})$$

$$m_{\text{cat.}} = \frac{210,000,000 \text{ BTU/hr}}{(0.265 \text{ BTU/lb } ^\circ\text{F})(312^\circ\text{F})} = 2,539,913 \text{ lb/hr}$$

BALANCE TÉRMICO EN EL REACTOR.



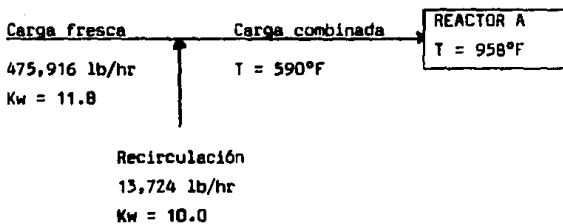
d) Calor generado por la adsorción del coque.

$$\begin{aligned} Q_1 &= m_{\text{carbón}} (\Delta H_{\text{adsorción}}) & \Delta H_{\text{adsorción}} &= \Delta H_{\text{desorción}} \\ &= 18,646 \text{ lb/hr} (1,450 \text{ BTU/lb}) = 27 \text{ MMBTU/hr} \end{aligned}$$

e) Calor que aporta el catalizador.

$$Q_2 = 210 \text{ MMBTU/hr}$$

f) Calor requerido para calentar la carga fresca.



Con la temperatura de carga combinada = 590°F, la Kw de la alimentación fresca y la temperatura del reactor = 958°F., se tiene en base a la figura 5.10 que el ΔH de la carga fresca es igual a 351 BTU/lb, con lo cual:

$$Q_3 = m \text{ de la carga fresca} \times \Delta H \text{ de la carga fresca} \\ = 475,916 \text{ lb/hr} \times 351 \text{ BTU/lb} = 167 \text{ MMBTU/hr}$$

g) Calor requerido para calentar la recirculación.

Con la temperatura de la carga combinada = 590°F, la temperatura del reactor = 958°F y Kw de la recirculación = 10.0, se tiene en base a la figura 5.10 que el ΔH de la recirculación es igual a 309 BTU/lb, con lo cual:

$$Q_4 = m \text{ de la recirculación} \times \Delta H \text{ de la recirculación} \\ = 13,724 \text{ lb/hr} \times 309 \text{ BTU/lb} = 4.2 \text{ MMBTU/hr}$$

h) Cálculo del calor de reacción.

$$Q_{\text{que entra al reactor}} = Q_1 + Q_2 = 237 \text{ MMBTU/hr}$$

$$Q_{\text{que sale del reactor}} = Q_{\text{de reacción}} + Q_3 + Q_4 + 0.025 Q_2 \text{ (pérdidas).}$$

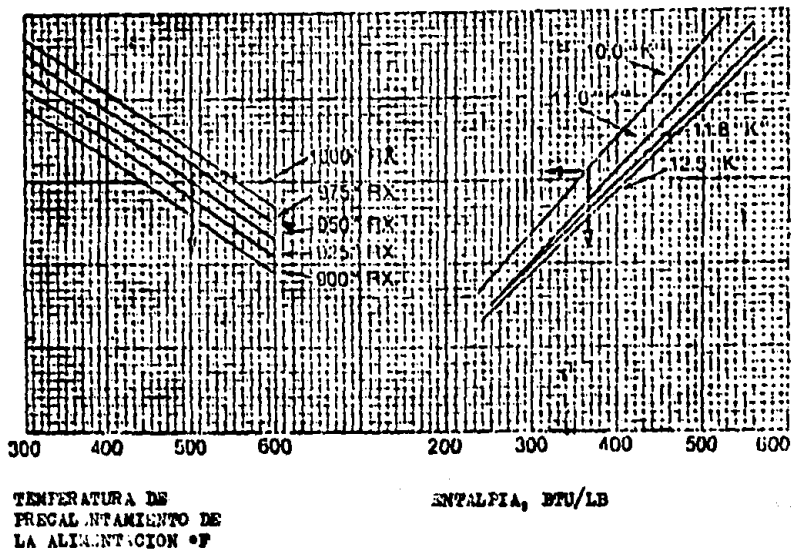
En este caso la constante de pérdidas de calor de la unidad tiene un valor de 2.5% del calor que acarrea el catalizador.

$$Q_{\text{que entra al reactor}} = Q_{\text{que sale del reactor}}$$

$$Q_{\text{de reacción}} = Q_{\text{que entra al reactor}} - (Q_3 + Q_4 + 0.025 Q_2) \\ = 237 - [167 + 4.2 + 0.025(210)] = 60.55 \text{ MMBTU/hr}$$

$$\Delta H(\text{de reacción}) = Q(\text{de reacción})/m(\text{carga fresca}) \\ = (60,550,000 \text{ BTU/hr})/(475,916 \text{ lb/hr}) \\ = 127.2 \text{ BTU/lb de carga fresca.}$$

FIG. No. 5.10 CAMBIO DE ENTALPIA EN LA ALIMENTACION



CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.

Mediante el análisis de la evolución del proceso de la desintegración catalítica se ha pretendido presentar cada una de las diferentes etapas de desarrollo del sistema de reacción, del sistema de regeneración y del catalizador hasta alcanzar el grado de perfección actual.

A través de dicho análisis se ha puesto de manifiesto la importancia que tiene cada uno de estos factores y su estrecha interrelación, lo que en conjunto ha permitido la creación de unidades de desintegración catalítica con una eficiencia muy superior a la de las unidades iniciales.

En las unidades modernas se puede llevar a cabo la desintegración catalítica de fracciones de petróleo con una elevada concentración de contaminantes sin llevar a cabo previamente el pretratamiento de dicha alimentación y logrando básicamente los mismos resultados de producción que se obtienen con alimentaciones convencionales.

Los catalizadores actuales permiten el empleo de temperaturas de operación superiores a las empleadas en las unidades iniciales, con lo cual la conversión y el octanaje de la gasolina obtenida se ven mejorados notablemente. Esto es posible gracias al importante desarrollo tecnológico presentado en el sistema de reacción a contraescalón, igualmente conocido como sistema de desintegración catalítica ultrasorthoflow, en donde el tiempo de reacción es fácilmente controlable a través de los ciclones de separación en donde, básicamente, se interrumpe por completo la reacción de desintegración catalítica.

La regeneración del catalizador también ha alcanzado un alto grado de perfección con el sistema de regeneración de combustión total del CO, en el cual se obtienen niveles de carbón en el catalizador regenerado mínimos, los cuales van de 0.01 a 0.05% en peso. Además de esto, este sistema permite el empleo de la energía calorífica de combustión del CO, dentro de la unidad misma, con alta eficiencia, mediante el intercambio directo de calor entre el catalizador regenerado y la alimentación por desintegrar.

Por otra parte la manipulación de las variables de proceso tales como la temperatura, la presión, la relación catalizador/aceite, el tiempo de reacción y el catalizador en sí, permiten que la producción sea dirigida hacia un producto particular, siendo éste por lo general gasolina de alto octanaje, aunque no siempre.

APENDICE A. AJUSTES DEL PUNTO DE CORTE DE LA GASOLINA.

A continuación se presentan dos métodos para la corrección de la producción de gasolina en base a una constante en el intervalo del punto de ebullición [29].

A) BASES DEL PUNTO ASTM D-86 90%. Este método empírico requiere solamente del punto real D-86 90% y del punto base D-86 90% [29].

Ejemplo: La producción de gasolina, para el ejemplo de la Summit Oil, reportada en bruto es de 21,628 b/d con un punto de ebullición de 90% de 371°F y la producción de A.C.L. reportada también en bruto es de 7,026 b/d, esta refinería ha establecido de experiencias anteriores que la gasolina catalizada de punto D-86 90% que no exceda los 385°F será considerada como gasolina especial para el punto final; pero si la temperatura es superior a este punto entonces la gasolina dejará de ser especial. Por esta razón, emplean el punto de 385°F a 90% para estimar la producción real de gasolina. De la gráfica 5.9 se obtiene el factor de corrección para este caso, el cual es igual a 1.03. Así la producción real de gasolina es:

$$1.03 \times 21,628 \text{ b/d} = 22,277 \text{ b/d}$$

Y la producción real de A.C.L. (después de la corrección de punto final) es:

$$7,026 - (0.03 \times 21,628) = 6377 \text{ b/d}$$

B) BASES DEL PUNTO FINAL TBP. Para hacer uso de este método, los puntos de ebullición reales (TBP) para la destilación del aceite cíclico ligero y de la gasolina son requeridos. Aunque los puntos de ebullición reales no son presentados comúnmente en estas corridas, dichos puntos se pueden estimar a partir de la curva de destilación D-86 [29].

Una constante del punto de corte TBP es empleada para todos los ajustes. La temperatura generalmente usada es 430°F. Esto es debido a que el punto final especial en la gasolina es de 430°F para D-86.

La corrección se hace mediante la adición total de la gasolina que se encuentra en el A.C.L. (430 -) y la sustracción total del A.C.L. contenido en la gasolina (430 +) a la producción de gasolina bruta reportada.

La operación inversa se lleva a cabo para la estimación de la producción de aceite cíclico ligero [29].

Ejemplo: La producción bruta de gasolina reportada es de 21,628 b/d y la producción bruta de A.C.L. es de 7,026 b/d, y la curva de destilación D-86 es;

	Gasolina	A.C.L.
IBP	92	441
10%	114	489
30%	162	520
50%	208	542
70%	276	578
90%	371	617
EP	425	649

Los puntos de ebullición de la gasolina del 50% al punto final (EP) y los puntos de ebullición del aceite cíclico ligero del 50% al punto inicial (IBP) son convertidos a puntos de ebullición reales (TBP) usando la tabla del apéndice B como sigue:

Gasolina	
50% ajuste	= - 6°F
TBP 50-70% diferencia	= 82°F
TBP 70-90% diferencia	= 102°F
TBP 90-EP diferencia	= 58°F

Los puntos de ebullición reales para la gasolina son:

50%	= 208 - 6 = 202°F
70%	= 208 + 82 = 290°F
90%	= 290 + 102 = 392°F
EP%	= 392 + 58 = 450°F

Mediante una interpolación lineal se obtiene que la gasolina contiene 3.4% en volumen de aceite cíclico ligero ó 746 b/d.

Aceite Cíclico ligero

50% ajuste = +7 °F

TBP IBP-10% diferencia = 78 °F

TBP 10-30% diferencia = 53 °F

TBP 30-50% diferencia = 37 °F

Los puntos de ebullición reales para el aceite cíclico ligero son:

50% = 549 °F

30% = 512 °F

10% = 459 °F

IBP = 381 °F

Por interpolación lineal se obtiene que el aceite cíclico ligero contiene 6.3% en volumen de gasolina ó 441 b/d.

Mediante el método de punto de corte TBP 430°F la producción de gasolina es $21,628 - 746 + 441 = 21,323$ b/d y la producción de aceite cíclico ligero es $7,026 + 746 - 441 = 7,331$ b/d [29].

Apendice B. Conversión de la temperatura ASTM 50% a temperatura TBP 50%.

ASTM	diferen- cia.	TBP	ASTM	diferen- cia.	TBP	ASTM	diferen- cia.	TBP	ASTM	diferen- cia.	TBP
100	- 9	91	547	8	555	731	25	756	834	42	876
120	- 8	112	562	9	571	738	26	764	838	43	881
155	- 7	148	576	10	586	746	27	773	843	44	887
193	- 6	187	589	11	600	753	28	781	847	45	892
228	- 5	223	604	12	616	760	29	789	851	46	897
260	- 4	256	616	13	629	767	30	797	855	47	902
294	- 3	291	628	14	642	773	31	804	859	48	907
325	- 2	323	639	15	654	780	32	812	863	49	912
356	- 1	355	650	16	666	786	33	819	866	50	916
385	0	385	661	17	678	791	34	825	870	51	921
410	1	411	671	18	689	797	35	832	874	52	926
435	2	437	680	19	699	803	36	839	877	53	930
457	3	460	689	20	709	808	37	845	881	54	935
476	4	480	698	21	719	814	38	852	884	55	939
495	5	500	707	22	729	819	39	858	887	56	943
513	6	519	715	23	738	824	40	864	891	57	948
530	7	537	723	24	747	829	41	870	894	58	952
547		555	731		756	834		876	897		956

Apendice B. Conversión ASTM-TBP*. (continuación).

ASTM T	TBP T						ASTM T	TBP T					
	0-10	10-30	30-50	50-70	70-90	90-100		0-10	10-30	30-50	50-70	70-90	90-100
2	6	5	4	4	3	3	62	94	86	81	76	72	68
4	11	10	8	7	6	5	64	97	88	83	78	74	70
6	16	15	12	10	9	8	66	99	90	84	80	75	73
8	20	19	17	14	12	10	68	102	92	86	82	77	76
10	22	23	19	17	15	13	70	104	94	88	84	79	78
12	27	26	22	20	18	15	72	106	95	90	86	81	81
14	30	30	25	22	20	17	74	109	97	92	87	83	84
16	34	33	28	25	23	19	76	112	99	94	89	85	87
18	37	36	31	28	25	21	78	114	100	95	91	87	90
20	40	39	34	30	28	23	80	117	102	97	93	88	93
22	43	42	37	33	30	25	82	120	104	99	95	90	96
24	46	44	39	35	33	27	84	123	105	101	96	92	99
26	49	47	42	38	35	29	86	127	107	103	98	94	102
28	51	49	44	40	37	31	88	131	108	104	100	95	106
30	54	52	47	42	39	33	90	135	110	106	102	97	109
32	57	54	49	45	42	35	92	-	112	108	103	99	-
34	60	57	52	47	44	37	94	-	114	110	105	101	-
36	62	59	54	49	46	39	96	-	115	111	107	103	-
38	65	61	56	51	48	41	98	-	117	113	109	105	-
40	68	63	59	54	50	43	100	-	119	115	110	107	-
42	70	66	61	56	52	45	110	-	128	124	119	116	-
44	73	68	63	58	54	47	120	-	137	133	129	126	-
46	75	70	65	60	56	49	130	-	146	142	139	136	-
48	78	72	67	62	58	51	140	-	156	152	149	146	-
50	80	74	69	64	60	53	150	-	167	163	160	157	-
52	82	76	71	66	62	55							
54	85	78	73	68	64	58							
56	87	80	75	70	66	60							
58	90	82	77	72	68	62							
60	92	84	79	74	70	65							

* Conversiones tomadas de las figuras 4 y 7, "Phase Relations of Petroleum Fractions" por Edmister and Pollock, Chem, Engs, Progress 44, No. 12, pp. 905 (Dec., 1948).

BIBLIOGRAFIA.

1. Avidan, A. A.; Edwards, M.; Owen, H. "Innovative Improvements Highlight FCC's Past and Future". Oil and Gas Journal. 1990, 88(2), 33-55.
2. Avidan, A. A.; Shinnar, R. "Development of Catalytic Cracking Technology. A Lesson in Chemical Reactor Design". Ind. Eng. Chem. Res. 1990, 29(6), 931-942.
3. Biswas, J. and Maxwell, I. E. "Octane Enhancement in Fluid Catalytic Cracking: I. Role of ZSM-5 Addition and Reactor Temperature". Appl. Catal. 1990, 58(1), 1-18.
4. Biswas, J. and Maxwell, I. E. "Octane Enhancement in Fluid Catalytic Cracking: II. Operation in the Over Cracking Regime". Appl. Catal. 1990, 58(1), 19-27.
5. Biswas, J. and Maxwell, I. E. "Octane Enhancement in Fluid Catalytic cracking by Operation in the Overcracking Regime". Am. Chem. Soc. Div. Petr. Chem. 1989, 34(4), 780-787.
6. Byrne, J. W.; Speronello, B. K. and Leuenberger, E. L. "New FCC Catalyst Cuts SO_x Emissions; Cracks". Oil and Gas Journal. Oct. 15, 1984. 101-111.
7. Chen, Y. N. and Lucki, J. S. "Nonregenerative Catalytic Cracking of Gas Oil". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1986, 25(3), 814-820.
8. Corella, J.; Fernández, A. and Vidal, M. J. "Pilot Plant for the Fluid Catalytic Cracking Process; Determination of the Kinetic Parameters of Deactivation of the Catalyst". Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1986, 25(4), 554-562.
9. Corma, A.; Faraldos, M. and Martínez, A. "Hydrogen Transfer on USY Zeolites During Gas Oil Cracking; Influence of the Adsorption Characteristics of the Zeolite Catalysts". Journal of Catalysis, 1990, 122, 230-239.
10. Ding-Zhu Wang, Xue-Dong Lu and Cai-Hong Yang. "Effect of Acidity of HZSM-5 Type Zeolite on Conversion of Alkenes to Gasoline and Aromatics". Applied Catalysis. 1990, 59(1), 75-88.
11. Ebel, R. H. "Sieve Properties Can Yield Superior Cracking Catalysts" Oil and Gas Journal, April 1, 1968, 116-118.
12. Ford, W. D.; D'Souza, G. J. and Murphy, J. R. "FCC Advances Merged in New Design". Oil and Gas Journal. May. 22, 1978, 63-69.

13. Habib, T. E. Jr. "The Effect of Catalyst, Feedstock and Operating Conditions on the Composition and Octane Number of FCC Gasoline". American Chemical Society Division of Petroleum Chemistry, 1989, 34(4); 675-680.
14. Hettinger, W. P.; Beck, H. W.; et al. "New Tests Rate FCC Catalysts for Resid". Oil and Gas Journal. April 9, 1984, 102-111.
15. Kugler, E. L. and Leta, D. P. "Nickel and Vanadium on Equilibrium Cracking Catalyst by Imaging Secondary Ion Mass Spectrometry". Journal of Catalysis. 1980, 109, 387-395.
16. Lassman, E. and Wernicke, J. "Method Sharpens Gas Oil Ethylene Yield Predictions". Oil and Gas Journal. Jan. 8, 1979, 95-100.
17. McElhiney, G. "FCC Catalysts Selectivity Determined from Microactivity Tests". Oil and Gas Journal. Feb. 8, 1988, 35-38.
18. Mott, W. R. "New Concept Measures Catalyst Performance". Oil and Gas Journal. Jan. 26, 1987, 73-77.
19. Murcia, A. A. and Soudek, M. "Add Flexibility to FCC's". Hydrocarbon Processing. September 1979, 131-135.
20. Murphy, J. R. "Catalyst and Design Spur FCC Revival". Oil and Gas Journal. November 23, 1970, 72-77.
21. Murphy, J. R. and Soudek, M. "Modern FCC Units Incorporate Many Design Advances". Oil and Gas Journal. Jan. 17, 1977, 70-76.
22. Nace, M. D.; Sterling, V. E. and Weekman, W. V. Jr. "Application of a Kinetic Model for Catalytic Cracking; Effects of Charge Stocks". Ind. Eng. Chem. Process Des. Development. 1971, 10(4), 530-537.
23. Nace, M. D. "Catalytic Cracking Over Crystalline Aluminosilicates". Ind. Eng. Chem. Product Research and Development. 1969, 8, 24-31.
24. Nace, M. D. "Catalytic Cracking Over Crystalline Aluminosilicates". Ind. Eng. Chem. Product Research and Development. 1969, 8, 31-38.
25. Nace, M. D.; Sterling, V. E. and weekman, W. V. Jr. "Application of a Kinetic Model for Catalytic Cracking; Some Effects of Nitrogen Poisoning and Recycle". 1971, 11(2), 261-265.
26. "New FCC Design Now Commercial". Hydrocarbon Processing. September 1987, 67.
27. Pierce, R. E. "Questions Frequently Asked About Cracking Catalyst: Part I; Material Balance". Petroleum Chemicals Department. 20-38. (Catálogo proporcionado por el I.M.P.).

28. Pierce, R. E. "Questions Frequently Asked About Cracking Catalyst: Part II; Heat Balance". Petroleum Chemicals Department. 9-15. (Catalagrama proporcionado por el I.M.P.).
29. Pierce, R. E. "Questions Frequently Asked About Cracking Catalyst: Part III; Appendix Useful Information. Petroleum Chemicals Department. 13-18. (Catalagrama proporcionado por el I.M.P.).
30. Pellet, J. R.; Blackwell, S. C. and Rabo, A. J. "Catalytic Cracking Studies and Characterization of Steamed Y and LZ-210 Zeolites". Journal of Catalysis. November 1988, 114(1), 71-89.
31. Raterman, E. M. "FCC Catalyst Flow Problem Predictions". Oil and Gas Journal. Jan. 7, 1985, 87-92.
32. Scherzer, J. "Dealuminated Faujasite-Type Structures With $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ratios Over 100". Journal of Catalysis. 1978, 54(2), 285-288
33. Scherzer, J. "Octane Enhancing. Zeolitic FCC Catalysts: Scientific & Technical Aspects". Catal. Rev. Sci. Eng. 1989, 31(3), 215-354.
34. Squires, M. A.; Kwauk, M. and Avidan, A. A. "Fluid Beds: At Last, Challenging two Entrenched Practices". Science. Dec. 20, 1985, 230(4732) 1329-1337.
35. Vasalos, I. A.; Strong, E. R. and D'Souza, G. J. "New Cracking Process Controls FCCU SO_x ". Oil and Gas Journal. June 27, 1977, 141-148.
36. Vislocky, M. J. "The Effect of Feed Type and Operating Conditions on FCC Gasoline Properties; A Pilot Plant Study". Am. Chem. Soc. Div. Petr. Chem. 1989, 34(4), 772-779.
37. Weekman, V. W. Jr. and Nace, M. D. "Kinetics of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed, Moving, and Fluid Bed Reactors". AIChE Journal, 1970, 16(3), 397-404.
38. Weekman, V. W. Jr. "Kinetics and Dynamics of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed-Bed Reactors". Ind. Eng. Chem. Process Design and Development. July 1969, 8(3), 385-391.
39. Weekman, V. W. Jr. "A Model of Catalytic Cracking Conversion in Fixed, Moving, and Fluid-Bed Reactors". Ind. Eng. Chem. Process Design and Development. January 1968, 7(1), 90-95.
40. Whittington, E. L.; Murphy, J. R. and Lutz, I. H. "Striking Advances Show up in Modern FCC Design". Oil and Gas Journal. October 30, 1972, 49-54.

41. Young, W. G. and Rajagopalan Kuppaswamy. "Techniques for Evaluating Heavy Oil Cracking Catalysts". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985, 4, 995-999.

42. Huheey, J. E.

QUÍMICA INORGÁNICA. "Principios de estructura y reactividad". Segunda Edición, México D.F., Editorial Harla, 1981.

43. Nelson, W. L.

PETROLEUM REFINERY ENGINEERING.

Second Edition, New York, McGraw Hill Book Company, Inc., 1941

44. Thompson, E. V. y Ceckler, W. H.

INTRODUCCIÓN A LA INGENIERÍA QUÍMICA.

Primera Edición, Bogotá Colombia, McGraw Hill Latinoamericana, 1980.

45. Wojcieckowski, B. W.

CATALYTIC CRACKING. Catalysts, Chemistry, and Kinetics.

First Edition, New York, Marcel Dekker, Inc., 1983

46. EL PETRÓLEO. Gerencia de información y relaciones públicas de petróleos mexicanos. 1984.