

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

MODELO DE SIMULACIÓN PARA EL REACTOR –
REGENERADOR DE LA PLANTA FCC

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

P R E S E N T A

I. Q. ANGEL GUILLERMO ZITLALPOPOCA SORIANO



DIRECTOR DE TESIS: M. CELESTINO MONTIEL MALDONADO

MÉXICO. D. F

2005

m 347816



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INTEGRACIÓN DE JURADO PARA EXAMEN T. Alumno: 7024-B*
DE GRADO DE MAESTRO

Universidad de Administración de Posgrado
Recepción General de Administración Escolar, UNAM
Presente

Fecha: 12.05.2005

Comité Académico del Posgrado en Ingeniería, por este conducto, y con base en el artículo 19 del RGEP, solicito la integración del jurado para la presentación de mi examen de grado que, de acuerdo a mi tutor principal y/o comité tutorial, podría estar conformado por los miembros aquí propuestos.

Alumno: **Zitlalpopoca Soriano Angel Guillermo**

Número de Cuenta: **501040440**

Área de Conocimiento: **Ing. Química**

Fecha de Ingreso: **2002-1**

Plan de Estudios: **05-4039**

C. Disciplinario: **Ingeniería de procesos**

Fecha de Nac.: **19 de noviembre de 1977**

Nombre	Grado - Nombre	Entidad Académica o Institución
Presidente	M. en C. Manuel Vázquez Islas	• FQ
Secretario	Dr. Pedro Roquero Tejeda	• FQ
Asesor	Dr. Mario Bravo Medina	• U. Iberoamericana
Suplente	Dr. Mario Vizcarra Mendoza	• UAM I
Suplente	Dr. Javier Audry Sánchez	• FQ

Título de la Tesis: **Modelo de simulación para el reactor-regenerador de la planta FCC**

Respetablemente

Vo. Bo. del Tutor Principal

Firma del Alumno

Celestino Montiel Maldonado

Teléfono(s): **56725594** Correo Electrónico: **angelgzs@hotmail.com**

Este formulario será llenado por el SACC.

Recomienda su aprobación: SI NO

Fecha de recepción en el SACC: _____

Observaciones y/o modificaciones:

Se anexa al presente, el documento original solicitado por el alumno.

Nombre y Firma del Presidente del SACC

Fecha: _____

Este formulario será llenado por el Coordinador del Programa.

Recomienda: SI NO

Observaciones y/o modificaciones:

Firma del Presidente del Programa
Vilfrido Rivera Gómez Franco
Coordinador del Programa

9 de Junio del 2005
Fecha de aprobación del CA

AGRADECIMIENTOS

A los miembros del jurado, por su atención dedicada al presente trabajo y sus valiosas sugerencias y recomendaciones

Al M. Celestino Montiel por su dirección.

A mis profesores del posgrado.

A todos los bibliotecarios por su servicio para este trabajo.

A toda persona que no la haya mencionado pues su contribución es tan bien importante.

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

A la UNAM por acogerme en sus recintos.

DEDICATORIAS

Al Señor todopoderoso

A mi madre Emi

A mis hermanos (Marce y Daniel)

A mis amigos y amigas

A mis tías

A mis primos

A mis pequeños sobrinos

MODELO DE SIMULACIÓN PARA EL REACTOR REGENERADOR DE LA PLANTA FCC

INDICE

Índice de figuras	iv
Índice de tablas	v
Introducción	vi
CAPITULO 1	
GENERALIDADES	
1.1. Introducción	1
1.2 Descripción del proceso de desintegración catalítica	6
1.2.1 Pre calentamiento de la alimentación	6
1.2.2 RISER	7
1.2.3 Regenerador	8
1.2.4 Fraccionador principal	9
1.2.5 Planta de Gas	10
1.2.6 Sección de tratamiento	12
1.2.7 Variables de operación	12
1.2.8 Costos del proceso	14
1.3 Catalizadores de desintegración catalítica	15
1.3.1 Componentes de un catalizador de desintegración catalítica	17
1.3.2. Análisis del catalizador en equilibrio	19
1.3.2.1 Propiedades físicas	19
1.3.2.2 Propiedades químicas	20
1.3.2.3 Factores que influyen en la actividad y estabilidad de los catalizadores zeolíticos de desintegración	20
1.4 Química del proceso de desintegración catalítica	22
1.5 Desactivación catalítica	27
1.5.1 Función de decaimiento de la actividad catalítica	28
1.6 Cinética de combustión de residuos carbonosos	28
CAPITULO 2	
CARACTERIZACION DE LA ALIMENTACIÓN, ESQUEMAS DE REACCION Y MODELOS CINÉTICOS	
2.1 Caracterización de la alimentación en la unidad FCC	29
2.1.1 Gravedad °API	29
2.1.2 Curvas de destilación	29
2.1.3 Viscosidad	30
2.1.4 Correlaciones empíricas	30
2.2 Esquemas de reacción y modelos cinéticos	31
CAPITULO 3	
MODELO RISER – REGENERADOR	
3.1 Teoría y antecedentes	38
3.2 Desarrollo de modelos	38
3.2.1 El modelo para el riser	40
3.2.2 El modelo para el regenerador	43
3.2.2.1 Hidrodinámica del regenerador	43
3.2.2.2 Cinética del quemado de coque en el regenerador	45
3.3 Algoritmo de solución para el estado estacionario	51
CAPITULO 4	
RESULTADOS	
4.1 Perfiles de composición para el riser	54
4.2 Perfiles de temperatura para el riser y el regenerador	61
CONCLUSIONES	
BIBLIOGRAFIA	
ANEXOS	

Índice de figuras

No. Figura		Pág.
1.1	Modelos de FCC I	4
1.2	Modelos de FCC II	5
1.3	Proceso de desintegración ULTRACAT	5
1.4	Proceso de refinación	6
1.5	Riser – Regenerador	7
1.6	Fraccionador Principal	10
1.7	Planta de Gas	11
1.8	Geometría de las zeolitas USY y REY	15
1.9	Comparación de la zeolita faujasita Y y zeolita ZSM-5	16
1.10	Forma Tetraédrica	17
2.1	Modelo de tres lumps	31
2.2	Modelo de cuatro lumps	32
2.3	Modelo de cinco lumps	32
2.4	Modelo de diez lumps	33
3.1	Diagrama de simulación para el modelo del riser – regenerador	39
3.2	Forma del elemento	40
3.3	Esquema de simulación para el estado estacionario riser – regenerador	51
4.1	Ph vs distancia adimensional	54
4.2	Nh vs distancia adimensional	54
4.3	Ah vs distancia adimensional	55
4.4	Cah vs distancia adimensional	55
4.5	Fracción de HFO vs distancia adimensional	56
4.6	PI vs distancia adimensional	56
4.7	NI vs distancia adimensional	57
4.8	AI vs distancia adimensional	57
4.9	Cal vs distancia adimensional	58
4.10	LFO vs distancia adimensional	58
4.11	Gasolina vs distancia adimensional	59
4.12	Coque vs distancia adimensional	59
4.13	HFO, LFO, G vs altura del riser	60
4.14	Temperatura adimensional vs distancia adimensional	61
4.15	Perfil de coque en el regenerador	61
4.16	Temperatura de emulsión en el regenerador	62
4.17	Temperatura de burbuja en el regenerador	62

Índice de tablas

No. Tabla	Pág.
1.1 Costos de inversión	14
1.2 Servicios y uso de catalizador	14
1.3 Criterios para la selección de catalizadores para FCC	21
2.1 Valores de coeficientes cinéticos para [K] a 1000 ° F	35
2.2 Valores de energías de activación y calor de reacción para el esquema de diez especies	35
3.1 Parámetros cinéticos para las reacciones de oxidación y quemado de coque	52

INTRODUCCIÓN

La industria del petróleo es y ha sido fuente de trabajo considerable de investigación desde el comienzo del siglo pasado. Los procesos de refinación de petróleo han experimentado una expansión tremenda y cambios desde 1940.

El principal adelanto fue la introducción del proceso de desintegración catalítica, que desde su inicio ha tenido gran importancia en los esquemas de refinación, particularmente en el aprovechamiento integral del petróleo crudo, pues a partir de fracciones residuales puede generar gasolina de alto octano, gas L.P., gas seco y aceite cíclico.

Debido a que el proceso de desintegración catalítica de lecho fluidizado es considerado por muchas refinerías como la base de su rentabilidad, éstas dependen básicamente de su operación exitosa para determinar si son competitivas.

Como consecuencia de las restricciones ecológicas, la orientación del proceso ha cambiado hacia la producción de olefinas, materias primas esenciales para la producción de gasolinas de mayor calidad que incluyan compuestos oxigenados como sustitutos de antidetonantes a base de plomo. Así también, se han incluido tecnologías que permiten eliminar las emisiones de catalizador, monóxido de carbono, óxidos de azufre y nitrógeno; así como los diseños que permiten el procesamiento de residuos atmosféricos y de vacío que contribuyen a aprovechar en mayor grado los fondos del barril.

Por la importancia del proceso, se formuló un modelo aproximado en régimen permanente para el sistema reactor regenerador (capítulo 3), se presentan primeramente una serie de generalidades como es la descripción del proceso de desintegración catalítica, las reacciones más representativas y la acción de los catalizadores en este proceso (capítulo 1), se presentan también algunos modelos cinéticos desarrollados y parte de sus parámetros característicos, junto con los métodos para la caracterización de la alimentación en la unidad FCC (capítulo 2).

Como se mencionó el capítulo 3 muestra el desarrollo de los modelos para cada uno de los reactores que conforman la unidad FCC, junto con el algoritmo de solución para el régimen estacionario.

Los resultados numéricos del modelo se presentan en el capítulo 4 por medio de una serie de gráficas donde muestran las variaciones de composición de las diferentes especies que conforman el esquema cinético de diez especies utilizado en este trabajo, así como el cambio de temperatura.

CAPITULO 1 GENERALIDADES

1.1 INTRODUCCION

La industria del petróleo es y ha sido fuente de trabajo considerable de investigación desde el comienzo del siglo pasado. Los procesos de refinación de petróleo han experimentado una expansión tremenda y cambios desde 1940.

El principal adelanto fue la introducción del proceso de desintegración catalítica, que desde su inicio ha tenido gran importancia en los esquemas de refinación, particularmente en el aprovechamiento integral del petróleo crudo, pues a partir de fracciones residuales puede generar gasolina de alto octano, gas licuado de petróleo, gas seco y aceite ciclico.

Debido a que el proceso de desintegración catalítica de lecho fluidizado es considerado por muchas refinarias como la base de su rentabilidad, éstas dependen básicamente de su operación exitosa para determinar si son competitivas.

Como consecuencia de las restricciones ecológicas, la orientación del proceso ha cambiado hacia la producción de olefinas, materias primas esenciales para la producción de gasolinas de mayor calidad que incluyan compuestos oxigenados (Metilterbutileter, Teramilometileter) como sustitutos de antidetonantes a partir de plomo. Así también, se han incluido tecnologías que permiten eliminar las emisiones de catalizador, monóxido de carbono, óxidos de azufre y nitrógeno; así como los diseños que permiten el procesamiento de residuos atmosféricos y de vacío que contribuyen a aprovechar en mayor grado los fondos del barril.

Esto ha obligado al desarrollo de estudios que permitan el mejoramiento del proceso a nivel mundial. De tal forma, se han generado incentivos económicos enfocados hacia el desarrollo de modelos matemáticos que involucren la simulación, optimización y el control del proceso, debido a la gran importancia del incremento en el rendimiento de gasolina y otros productos de interés.

Es por eso en este trabajo se retoma la importancia en cuanto a la formulación de un esquema de simulación para la planta de FCC en régimen estacionario

Haciendo referencia de la literatura, se encuentran diversos trabajos presentando el sistema reactor-regenerador desde diferentes puntos de vista, en algunos casos no se representa de manera adecuada el comportamiento observado industrialmente. Existe un enorme grado de incertidumbre sobre la cinética de las reacciones de desintegración y la desactivación catalítica debido a la deposición de coque en el reactor y el proceso de quemado de coque en el regenerador. Los mecanismos exactos de reacción aún no están completamente entendidos.

Esto debido a la naturaleza multicomponente de la alimentación y la gran cantidad de reacciones que se presentan durante la desintegración del gasoleo, dificultando su identificación. Sin embargo, una útil herramienta para trazar las principales características de las reacciones es el uso de esquemas cinéticos conjuntados. Este concepto está basado en

el trabajo realizado por Wei y Kuo el cual muestra que es posible agrupar un número de especies y describir el comportamiento total de la reacción del sistema. Muchos esquemas han sido sugeridos, cada uno con sus ventajas y limitaciones. La cinética de quemado de coque alrededor de los catalizadores de desintegración también ha sido sujeto de mucho trabajo de investigación.

El primer proceso comercial de desintegración catalítica para la producción de gasolinas a partir de fracciones residuales, data del final de la cuarta década de siglo pasado. Este primer proceso conocido como proceso Houdry, en honor a su inventor, era un proceso con reacción en lecho fijo. El proceso era cíclico, con tiempos de 10 minutos para la reacción, 10 minutos para cambio de reactor y válvulas, y de 10 a 20 minutos para el quemado de carbón. El calor de combustión era transferido al sistema reaccionante mediante un dispositivo de transferencia de calor a base de sal fundida.

El proceso Houdry evolucionó rápidamente y se transformó en el proceso en lecho móvil (TCC) con el cual se eliminaron algunos inconvenientes del proceso de lecho fijo, como los relacionados con el intercambio de calor y la flexibilidad de la operación. Las unidades desintegradoras eran verdaderas maravillas mecánicas que utilizaban complicados sistemas para la transferencia del catalizador del reactor al regenerador.

En el año 1943, se estrenó en la refinería de Baton Rouge, Louisiana, la primera unidad de desintegración catalítica en lecho fluidizado en flujo ascendente (Modelo I) por parte de la compañía Standar Oil. Las ventajas del proceso en cama fluida fueron evidentes y rápidamente las diversas firmas de ingeniería aceleraron su evolución.

En 1944 aparece la unidad en flujo descendente (Modelo II) de la Standar Oil Development con la cual se simplificaba la recuperación de catalizador y la distribución de las instalaciones. Para 1947 se introduce el modelo III, de presiones equilibradas, diseñado por la compañía Kellogg. En este diseño los reactores están localizados lado a lado y a la misma altura. Reduciendo el tamaño de la unidad y con las ventajas siguientes: facilidad de mantenimiento, menor costo inicial, operación a baja presión, con la consecuente producción de coque y menor pérdida de actividad catalítica.

La unidad modelo IV de la compañía ESSO fue lanzada al mercado en 1951, sus ventajas principales son la reducción en el tamaño de la unidad sin sacrificar la capacidad y el empleo de líneas de transferencia de diseño especial que minimiza la erosión.

Otras compañías continuaban estudiando y desarrollando sus propias concepciones. Así la UOP puso en operación, en 1947, la primera unidad con el reactor y el regenerador superpuestos con las ventajas resultantes como son la eliminación de líneas de trasiego, reactor más pequeño y menor costo de construcción.

La compañía Kellogg, en 1951, pone en marcha la primera unidad Orthoflow A que elimina las líneas externas para el catalizador, utilizando tuberías rectas y válvulas tipo macho para la circulación de catalizador. La unidad Orthoflow C, separa la alimentación de la recirculación introduciéndolas en líneas diferentes.

Con la introducción en la década de los sesentas de los catalizadores zeolíticos cuya actividad es mucho mayor a la de los catalizadores de sílica-alúmina amorfos, se planteó la necesidad de reducir el tiempo de contacto de catalizador y el aceite a fin de disminuir la sobredesintegración y hacer más eficiente la operación. La respuesta a esta necesidad fueron las unidades con reacción en el tubo elevador (Riser), con la cual la flexibilidad en el control de la reacción es mayor, pudiendo de esta manera aumentar su eficiencia y aprovechar esa importante característica.

Flexicracking. Este es un proceso que es capaz de procesar diferentes cargas, desde gasóleos ligeros hasta aceites desasfaltados. Utiliza ciclones de máxima eficiencia que permiten eliminar el asentador de lodos y por lo tanto el dañino efecto desactivador de la recirculación. Incorpora además equipo para efectuar una combustión controlada, para el control de contaminantes atmosféricos y para la máxima recuperación de energía.

Ultracat. La característica más relevante de este diseño la constituye el regenerador, con el cual se pueden lograr contenidos de carbón en el catalizador regenerado aún menores que un 0.05% en peso. Incorpora además, un sistema multietapa de agotamiento de hidrocarburos en el catalizador, lo cual hace más eficiente la operación, pues se quema menor cantidad de hidrocarburos valiosos.

Ultra Orthoflow. Este diseño permite aprovechar en forma más eficiente la superactividad de los catalizadores zeolíticos, lo cual se logra incorporando el sistema de regeneración del proceso Ultracat a las ventajas ofrecidas por el diseño Orthoflow, el cual se ha enriquecido con el uso de ciclones en el tubo elevador que permiten una mejor separación hidrocarburo-catalizador y mayor eficiencia en la recuperación de este último.

HOC. Finalmente se tienen las nuevas unidades HOC, diseñadas para la conversión de fracciones residuales pesadas, con lo cual se incrementa aun más la producción de destilados ligeros y medios, y se reduce la producción de combustibles, obteniéndose, además, grandes cantidades de vapor para uso interno de la refinería.

En la actualidad la mayoría de las unidades FCC efectúan la reacción de desintegración en el tubo elevador.

Los nuevos diseños enfrentan la necesidad de resolver problemas ecológicos y económicos. Los problemas ecológicos están enfocados al control de las emisiones a la atmósfera, mediante el uso de equipos de recuperación de catalizador de mayor eficiencia y de catalizadores más densos, así como de mayor resistencia mecánica, reduciendo al mismo tiempo la cantidad de los nocivos óxidos de nitrógeno, azufre y carbono producidos durante la combustión.

Para ello se ha pensado en sistemas de hidrotreatmento de la carga para reducir el SO_2 , el uso de unidades con regeneración completa para convertir el CO en CO_2 totalmente, y el uso de oxígeno para enriquecer el aire de combustión reduciendo también las emisiones de NO_x .

Otro factor importante que influye en los nuevos desarrollos es la necesaria reducción del plomo en las gasolinas, lo cual implica mayor requerimiento de octano de las gasolinas de

FCC, lo que se logra optimizando la desintegración en el elevador, y con el uso de zeolitas estereoselectivas que mejoran el número de octano.

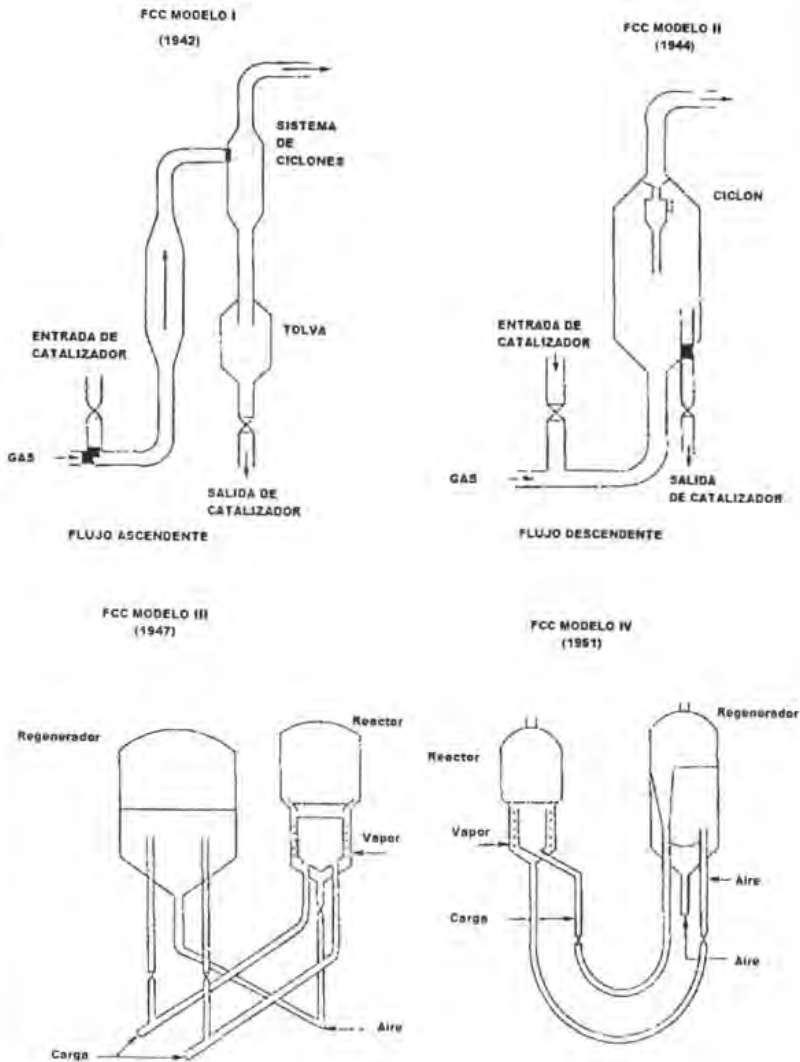


Figura 1.1

Las alimentaciones a la unidad de desintegración catalítica de lecho fluidizado están principalmente en el rango de gasoleo vacío pesado. Los rangos típicos de ebullición están entre 640 °F y 980 °F. Este gasoleo es limitado en su punto final por el máximo tolerable de metales, además los nuevos catalizadores de zeolitas han demostrado mayor tolerancias a los metales que los anteriores catalizadores de silica-alumina.

1.2.2 RISER

El corazón del proceso consiste de un riser y un regenerador interconectados para permitir la transferencia del catalizador gastado del riser al regenerador y del catalizador regenerado de vuelta al reactor. El aceite es craqueado en la sección del riser por exposición de este a altas temperaturas y en contacto con el catalizador. El calor para el craqueo del aceite es suministrado por la exotermicidad de la reacción generada durante la regeneración del catalizador. Esta es transferida por sí misma de la corriente del catalizador regenerado. Las corrientes de aceite (alimentación y recirculación) son introducidas hacia esta corriente de catalizador caliente dirigidas al riser. Mucho de la desintegración ocurre en la fase dispersada de catalizador a lo largo de la línea de transferencia o riser.

El riser es esencialmente un tubo vertical, con dimensiones típicas de 2 a 6 pies en el diámetro y de 75 a 120 pies de longitud.

El contacto final con el lecho de catalizador en el riser completa el mecanismo de desintegración. El aceite craqueado vaporizado del reactor es convenientemente separado de las partículas de catalizador por ciclones y dirigidos a la sección de recuperación de la unidad.

Aquí este es fraccionado según los requerimientos del producto. El catalizador gastado es dirigido del riser al regenerador después de la separación del aceite.

El flujo de catalizador gastado es controlado por el uso de una válvula que se desliza atrás y adelante.

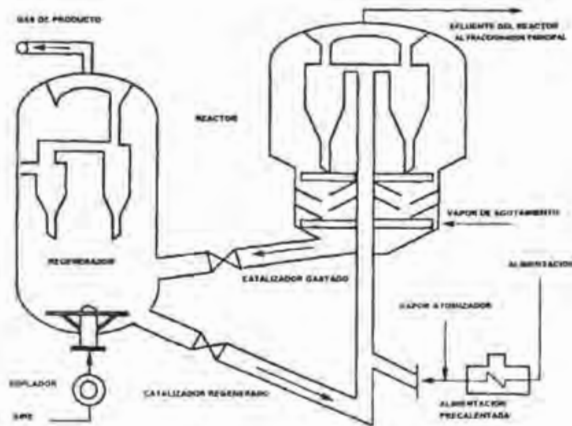


Figura 1.5 Riser - Regenerador

1.2.3 REGENERADOR

El regenerador tiene dos funciones principales: restablecer la actividad del catalizador y suministrar el calor de craqueo para la alimentación.

El catalizador gastado entra al regenerador con una composición en peso entre 0.8 y 2.5 % de coque, dependiendo de la calidad de las alimentaciones. Los componentes de coque son el carbono, hidrógeno y cantidades traza de nitrógeno y azufre.

Las reacciones típicas de combustión en el regenerador se presentan a continuación (Reza Sadeghbeigi, 1995):

		BTU / lb de C, H ₂ S o S
C + ½ O ₂	→ CO	3968
2CO + O ₂	→ 2CO ₂	10100
C + O ₂	→ CO ₂	14100
H ₂ + ½ O ₂	→ H ₂ O	52125
S + xO	→ SO _x	3983
N + xO	→ NO _x	—

Aire es introducido hacia el regenerador y el lecho fluido del catalizador. El aire reacciona con el carbón revestido sobre el catalizador para formar CO / CO₂.

Existen dos regiones en el regenerador: la fase densa y la fase diluida.

El calor y el catalizador libre de carbón completan el ciclo para retornar al riser. El gas de producto saliente del regenerador es rico en CO. Esta corriente es a menudo dirigida a un generador de vapor diseñado especialmente donde el CO es convertido a CO₂ y el calor exotérmico de la reacción es usado para la generación de vapor.

Existen dos métodos de regeneración practicados por las plantas de FCC:

La combustión parcial y combustión completa.

Estos métodos de regeneración son diferenciados el uno del otro por la temperatura de operación y la eficiencia de carbono removido de las partículas de catalizador.

En el modo de combustión parcial, algo del carbono sobre el catalizador gastado no está completamente quemado a monóxido de carbono.

Muchas refinerías operan regeneradores en quemado parcial así no exceden la temperatura permitida dentro de los mismos. Además, cambiar a un modo de quemado parcial puede permitir procesar alimentaciones más pesadas y permanecer dentro de los límites de temperatura del regenerador.

En el modo de combustión parcial, la temperatura en el regenerador es controlada por la regulación en el flujo de aire para combustión.

En el modo de combustión completa de regeneración utiliza exceso de oxígeno para completar la combustión de CO y reducir el contenido de carbono en el catalizador regenerado menor que 0.1 % en peso.

La combustión completa puede lograrse ya sea térmicamente o por la adición de un promotor de combustión. La conversión térmica de CO a CO₂ puede ocurrir en un diseño apropiado del regenerador; sin embargo, por sus características ideales no puede algunas veces alcanzarse, por lo que la mayoría de los desintegradores usa un catalizador promotor de combustión de CO para fomentarla en la fase densa. El promotor contiene bajos niveles de platino y/o paladio. La combustión completa tiene tanto ventajas como desventajas:

Ventajas

- Mayor selectividad del catalizador a causa de menor contenido de carbono en el catalizador regenerado.
- Menor contenido de CO en el gas ventilado.
- Mayor calor liberado en el regenerador el cual será benéfico cuando se procesen alimentaciones hidrotratadas que no produzcan suficiente coque para el balance de calor.

Desventajas

- Menor proporción catalizador / gasóleo a causa de mayor temperatura en el regenerador.
- Mayor requerimiento para aire para la combustión.
- Impacto más duro sobre la actividad del catalizador debido a la desactivación térmica.

1.2.4 FRACCIONADOR PRINCIPAL

La función principal del fraccionador es condensar y separar los productos de la reacción. La separación es realizada por condensación y revaporización de los hidrocarburos presentes.

La operación de la columna principal es similar a una torre de crudo pero con dos diferencias. Primero, los vapores efluentes deben ser enfriados antes de comenzar el fraccionamiento. Segundo, grandes cantidades de gases irán hacia arriba con la gasolina inestabilizada para la separación posterior.

El principal propósito de la sección de fondo es proporcionar una zona de transferencia de calor.

El calor recuperado de los fondos de la columna principal es usado para precalentar la alimentación fresca, generar vapor, sirve como medio de calentamiento para la planta de gas, o alguna combinación de estas corrientes. El producto más pesado de la columna principal se llama aceite decantado.

A parte del aceite decantado, la columna principal es a menudo diseñada para tener tres posibles cortes: aceite cíclico pesado, aceite cíclico ligero y nafta pesada.

El aceite cíclico ligero es retirado de la columna principal y dirigido a un lado del agotador. Después de esto es bombeado a un almacenaje o un hidrotratador de diesel para remover azufre.

El aceite cíclico pesado, nafta pesada y otras corrientes de reflujo son usadas para remover el calor del fraccionador y suministrar calor para el gas insaturado de la sección de recuperación.

La gasolina sin estabilizar y los gases ligeros pasan a través de la columna principal y salen como vapor. El vapor es enfriado y parcialmente condensado en los condensadores del fraccionador.

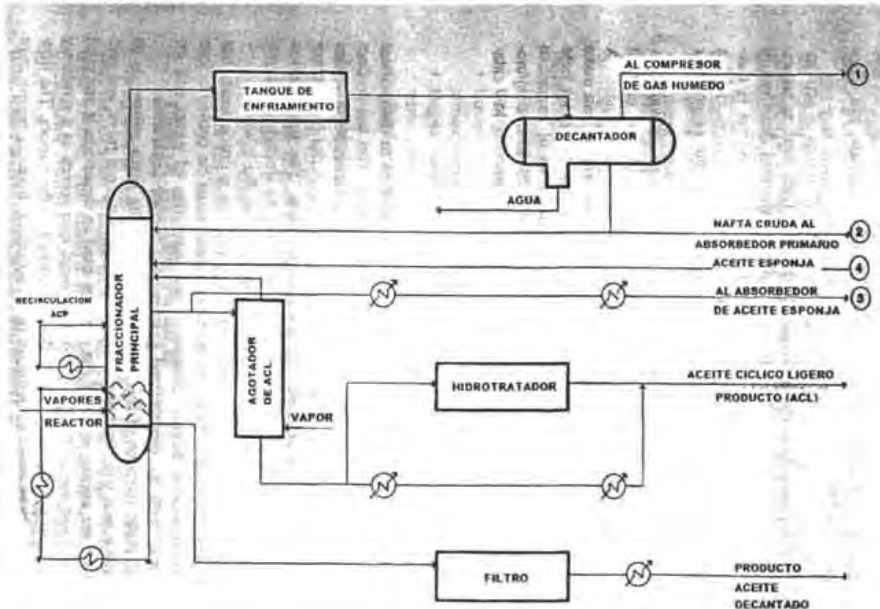


Figura 1.6 Fraccionador principal

1.2.5 PLANTA DE GAS

El papel de la planta de gas es separar la gasolina inestabilizada y gases ligeros hacia gas, compuestos con C_3 y C_4 y gasolina.

La corriente parcialmente condensada de los condensadores del fraccionador principal contienen vapores, hidrocarburos líquidos y agua.

Estos fluyen a un receptor que opera a bajas presiones. En el tanque acumulador, el hidrocarburo vapor, hidrocarburo líquido y el agua son separados.

Los hidrocarburos vapor fluyen a un compresor de gas húmedo.

Un compresor centrífugo de dos etapas externo es empleado para subir la presión de la corriente gaseosa. Los vapores de la primera etapa de descarga del compresor son parcialmente condensados y separados hacia un tanque intermedio. El hidrocarburo líquido es bombeado ya sea por un separador de alta presión o directamente al agotador.

El vapor del tanque intermedio fluye a una segunda etapa de compresión. De la descarga de la segunda etapa, el vapor comprimido es a menudo mezclado con gases y corrientes de gases licuados de petróleo de otras unidades de la refinería.

El vapor y el líquido del separador de alta presión fluyen al absorbedor primario y al agotador, respectivamente.

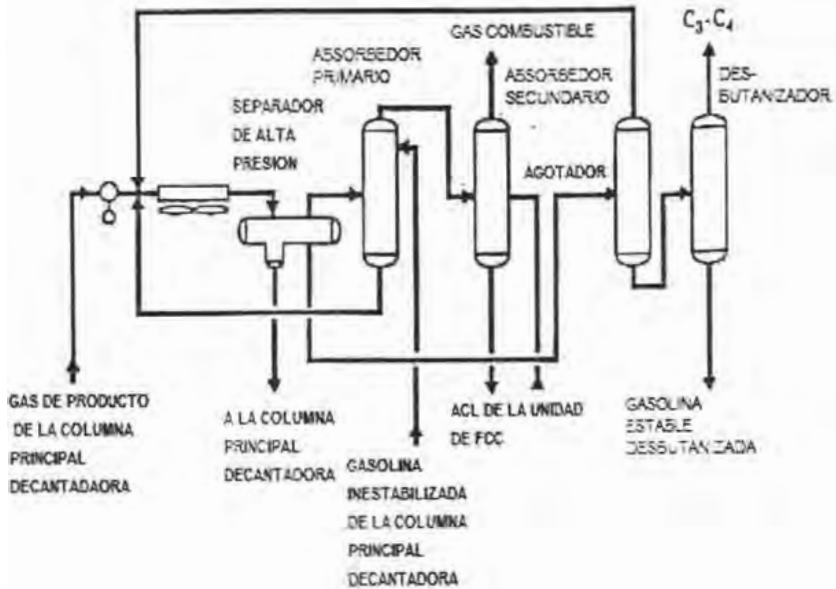


Figura 1.7 Planta de Gas

1.2.6 SECCION DE TRATAMIENTO

Los productos de la planta de gas, contienen varios niveles de compuestos sulfúricos que requieren tratamiento. Otras impurezas tales como el carbonilo y azufre elemental pueden estar presentes. Las refinerías usan una familia de soluciones amina y cáusticas para remover estas impurezas. Los solventes amina conocidos como alcanolaminas remueven tanto H_2S y CO_2 . El ácido sulfhídrico es venenoso y tóxico.

Variables del proceso

Existen un gran número de variables en la operación y diseño de una planta de FCC la cual puede ser usada para adecuarse distintos tipos de alimentaciones y objetivos de operación.

1.2.7 Variables de operación

Las variables de operación pueden ser agrupadas en variables dependientes e independientes. Muchas variables, tales como la temperatura del regenerador y la circulación del catalizador, son consideradas variables dependientes porque los operadores no tienen control directo sobre ellas. Las variables independientes son aquellas donde los operadores sí tienen manejo sobre estas, por ejemplo la temperatura de salida del riser o la velocidad de recirculación.

Dos variables dependientes de operación útiles en una discusión de otras variables son la conversión y la relación catalizador / aceite. La conversión es una medida del grado en la cual la alimentación es craqueada hacia productos más ligeros y coque durante el proceso en la FCC. En general, tanto la conversión de la alimentación se incrementa, los rendimientos de gas licuado de petróleo, gas seco, y coque también, mientras los rendimientos del aceite cíclico ligero y los fondos del fraccionador decrecen, el rendimiento de gasolina se incrementa, decrece, o permanece constante dependiendo la situación.

A continuación, se presentan algunos efectos observados en unidades comerciales al variar otras variables de operación.

A) Temperatura del riser

El aumento de la temperatura del riser presenta los siguientes efectos:

- Aumenta la conversión.
- Aumenta ligeramente el rendimiento de gasolina.
- Aumenta el rendimiento de gases (C_3 y C_4) e inclusive, el de gas seco.
- Aumenta la relación catalizador / aceite y la temperatura del regenerador.

Una mayor temperatura en el riser implica mayor carga térmica, la cual es suministrada por una mayor cantidad de calor manifestada a través del aumento de la tasa de circulación del catalizador y en la temperatura del regenerador.

B) Flujo de alimentación

El aumento o disminución, en el flujo de alimentación, provocan variaciones en el requerimiento térmico, lo cual se refleja en la tasa de circulación de catalizador y en la temperatura del regenerador. El nivel de conversión tenderá a disminuir al aumentar la carga, disminuyendo los rendimientos de gasolina y gases (C_3 y C_4).

C) Flujo de recirculación

Antes del empleo de los catalizadores zeolíticos, la relación de recirculación se mantenía en niveles altos, con el fin de compensar la baja actividad y pobre selectividad de los catalizadores amorfos, reduciéndose con ello la capacidad efectiva de desintegración. En la actualidad, el objetivo principal de recircular es el de recuperar el catalizador arrastrado hasta el fraccionador.

La conversión puede o no incrementarse con la recirculación, ello depende de la composición química del corte que se recircula; de este modo si se recirculan todos no deberá esperarse ningún incremento en la conversión o rendimiento de gasolina o gas LP, por el contrario se incrementará el rendimiento de gas seco y fondos pues la composición química de este corte es basada en hidrocarburos policíclicos de tipo nafténico y aromáticos con grupos alquilo de cadena corta (C_1 a C_3).

Recircular aceite cíclico pesado es posible aumentar el rendimiento de gasolina, aceite cíclico ligero y gases pues su composición química así lo permite.

D) Temperatura de precalentamiento de la carga

El efecto de esta variable es fundamental sobre el equilibrio térmico. Un aumento de esta variable implica menor requerimiento térmico. Un aumento de esta variable implica menor requerimiento térmico, con lo cual la circulación de catalizador disminuye, la eficiencia del agotador aumenta, con el consecuente incremento del rendimiento de productos líquidos. La conversión disminuye ligeramente y la temperatura del regenerador aumenta.

En algunos casos, la metalurgia del regenerador limita la temperatura de precalentamiento de la carga, pero con el empleo de aceros inoxidable, la temperatura del regenerador puede ser incrementada hasta 750 °C, con lo cual se pueden manejar temperaturas de precalentamiento hasta de 380 °C.

E) Tasa de reposición de catalizador fresco

Las pérdidas de catalizador y la desactivación del mismo hacen necesario añadir catalizador fresco al sistema. La tasa y modo de reposición afectan la actividad del catalizador de equilibrio y con ello la conversión total y rendimiento de productos.

Reponer catalizador fresco en forma masiva y rápida puede aumentar bruscamente la actividad del sistema lo que resultará en mayor generación de gas seco y coque e incluso puede desbalancear el equilibrio térmico de la unidad y provocar el paro de la misma. Por el contrario reposiciones menores a la requerida por la velocidad de desactivación pueden ocasionar problemas de baja actividad, baja conversión total y menor rendimiento de productos e incluso puede provocar problemas de circulación por el cambio en la granulometría del catalizador de equilibrio.

La definición de la política de reposición de catalizador fresco debe considerar cuidadosamente la velocidad de desactivación observada, el nivel de pérdidas de catalizador de equilibrio, así como el nivel de actividad actual y el requerido en el sistema.

F) Punto final de gasolina

El punto de corte de gasolina / aceite ciclico ligero puede ser cambiado significativamente para modificar el rendimiento de producto entre la gasolina y el aceite ciclico ligero mientras ambos productos estén dentro de las especificaciones aceptables. Cambiar el punto de corte puede alterar el contenido de octano en la gasolina y contenido de azufre.

A un punto de corte más bajo resulta en un mas bajo contenido de azufre y generalmente mayor octano, pero claro el rendimiento de gasolina es reducido.

1.2.8 Costos del proceso

En esta sección se presenta los costos típicos para la planta de FCC. Estos costos son incluidos solamente para propósitos de orientación; aplicaciones específicas necesitan evaluarse individualmente.

Inversión. El capital de inversión para las varias secciones de una nueva planta FCC con capacidad de 60,000 BPSD operando con 5% en peso de coque es mostrada en la tabla. En general, los costos para otras capacidades varían de acuerdo a la relación de las capacidades aumentadas en un orden de 0.6.

Tabla 1.1 Costos de inversión

	Costo estimado, millones (dólares)
Sección del riser	22.7
Sección del regenerador	50.0
Columna principal	27.8
Sección planta de gas	35.8
	136.3

Servicios. Para darse una idea por los costos de operación para una planta típica de FCC, los servicios y uso de catalizador se presentan la siguiente tabla. El balance de servicios asume un soplador de aire manejado con energía eléctrica con un compresor de gas. Para plantas extensas, una turbina de recuperación es a menudo utilizada para recuperar energía disponible del flujo de gas presurizado. Esta tiene un obvio impacto en el balance de los servicios de la planta.

Tabla 1.2 Servicios y uso de catalizador

Servicios	
Electricidad, kWh / bbl FF	-8.8
Vapor, lb / bbl FF	
Alta presión (600 lb /in ²)	34.4
Media presión (150 lb /in ²)	-45.1
Baja presión (50 lb /in ²)	8.0
Agua tratada lb/bbl FF	-73.5
Agua de enfriamiento gal / bbl FF	-270
Catalizador lb/bbl FF	-0.16

Nota: bbl FF = barriles por alimentación fresca. Los valores negativos son consumo, los positivos son producción.

1.3 Catalizadores de desintegración catalítica

Desarrollo de catalizadores

Considerando la importancia estratégica del proceso de desintegración catalítica en lecho fluidizado (FCC) en los esquemas de refinación en general y en la producción de gasolinas de alto octano y gas L.P., junto con los cambios experimentados en estos, han inducido al desarrollo de catalizadores especializados, por eso en esta sección abordamos su importancia dentro de la FCC.

Un catalizador es una sustancia que acelera(o algunas veces desacelera) la velocidad de reacción al equilibrio químico. El cloruro de aluminio fue el primer catalizador descubierto por Friedel Craft que pudo catalíticamente desintegrar aceites pesados a hidrocarburos ligeros. Los catalizadores comerciales de craqueo caen hacia una de las tres siguientes categorías, aluminio silicatos naturales tratada ácida, sílica-alumina sintética amorfa y catalizadores cristalinos sintéticos sílica-alumina llamados zeolitas. Cada uno de estos catalizadores fue usado durante cierta etapa y es presentada cronológicamente.

La arcilla natural fue el primer catalizador usado durante principios de 1940. Las arcillas de ácido lechado del tipo montomorilonita fueron ampliamente empleadas por la industria. Estos catalizadores sufrieron también de baja actividad y selectividad.

La explicación de la actividad catalítica de las arcillas fue dada más tarde cuando se dedujo que la alúmina, tetrahédricamente coordinada en la matriz sílica-alúmina de la arcilla lixiviada con el ácido, era la responsable de tal efecto.

En pocos años, la sílica-alumina sintética rápidamente dominaba la industria de desintegración catalítica. Esta fue a través de distintas etapas de desarrollo comenzó con baja actividad conteniendo 10-13 % de alumina, después más actividad y mayor estabilidad.

En 1957, Charles Plank y Ed Rosinsky hacen el descubrimiento del extraordinario efecto catalítico de las zeolitas en la desintegración de fracciones del petróleo, el cual es considerado uno de lo más importantes para la industria petrolera.

Las zeolitas específicamente faujasitas X y Y demostraron una gran actividad catalítica por lo que rápidamente fueron incorporadas a los catalizadores comerciales, registrándose su primera aplicación en 1962 y siendo, desde entonces, la piedra angular de los catalizadores para desintegración de las fracciones superiores del petróleo.

Los catalizadores basados en zeolitas faujasitas han evolucionado paulatinamente, orientando su desarrollo hacia los requerimientos y necesidades de la industria.

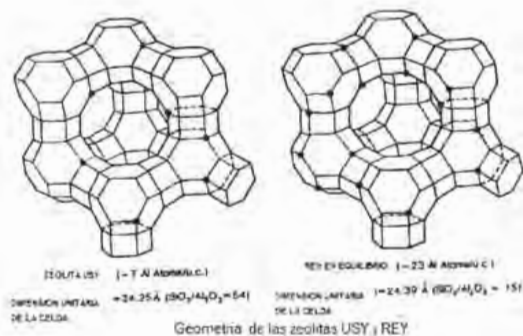


Figura 1.8

El uso de catalizadores de zeolitas tiene diferentes ventajas como (D.E.W. Vaughan, 1988):

- Mayor actividad que los catalizadores convencionales permite tiempos de residencias cortos y mejora las velocidades de salida.
- Incremento significativo en la conversión por transferencia sin sobredesintegración. Estos resultados de alta selectividad a gasolina comparados a coque y gases secos.
- Otros cambios en las propiedades del catalizador tales como, estabilidad térmica e hidrotérmica, resistencia a la reducción, resistencia al envenenamiento por metales y nitrógeno, y manufactura relativamente a mas bajo costo.

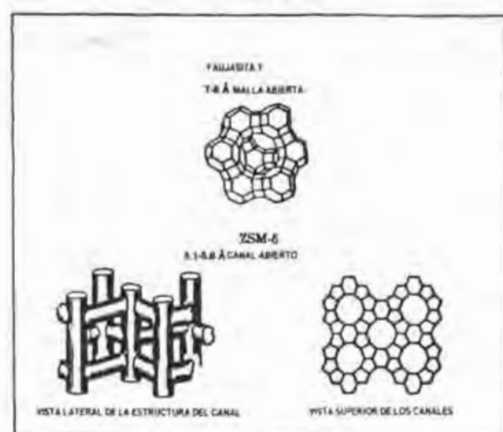
Diferentes tipos de catalizadores zeolíticos son clasificados de acuerdo a su composición: catalizadores que contienen zeolita Y en una matriz catalíticamente inerte, catalizadores que contienen zeolita Y en una matriz catalíticamente activa, y catalizadores que contienen tierras raras en zeolita Y, y un aditivo que aumenta el octano como es la zeolita ZSM-5.

Los cambios abruptos en las propiedades de los catalizadores y su comportamiento pueden ser observados. Esto se debe al uso de aditivos los cuales aumentan grandemente la flexibilidad de la unidad de desintegración catalítica. Estos evitan la tarea molesta de tener que cambiar un inventario completo de catalizador para acceder con un cambio de temperatura en los objetivos de operación de la unidad. Ellos pueden ser fácilmente tomados dentro y fuera del uso y sus efectos son rápidamente moderados. También son económicos a causa de que no requieren de operación externa para purificar la carga de alimentación de algunos metales envenenados (Farag, 1993).

El desarrollo de patentes de zeolitas puede ser dividido generalmente en diferentes tipos:

- 1) Nuevas estructuras teniendo una novedosa topología y composición química definida.
- 2) Estructuras conocidas con composición química expandida.
- 3) Métodos novedosos de síntesis o zeolitas específicas conocidas.
- 4) Métodos de activación o materiales regenerados, pasivados y desactivados en uso.

Figura 1. 9



Comparación de las zeolitas Faujasita Y y ZSM-5

1.3.1 Componentes de un catalizador de desintegración catalítica

Los catalizadores de desintegración de gasóleos para lechos fluidizados están integrados básicamente de un componente activo y la matriz.

El componente activo está constituido por un silicoaluminato cristalino denominado zeolita faujasita Y, representando el 10-30% peso del catalizador. Este componente es un mineral cristalino, identificado por Cronstedt en 1756, consistente en una red cristalina de forma tridimensional de aluminosilicatos ordenados de forma combinada homogénea, tanto en aluminatos (AlO_4) y silicatos (SiO_4), los cuales en forma tetraédrica son unidos por sus vértices con los oxígenos correspondientes.

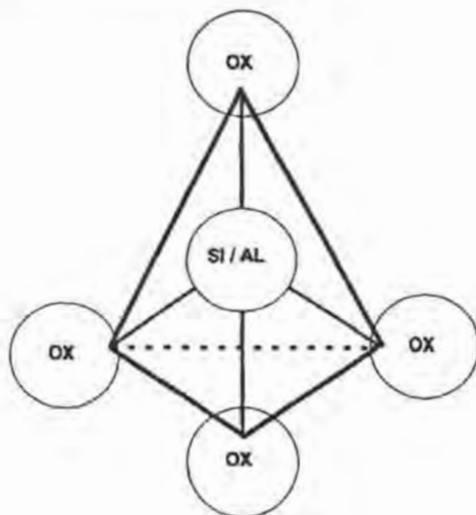


Figura 1.10

Estos compuestos cristalinos (zeolitas) son obtenidos por la desintegración de geles de silicoaluminatos amorfos mediante iones hidroxilo, produciendo especies de silicoaluminatos solubles, los cuales conforman el centro de nucleación del cristal y posteriormente, por efecto de condiciones de síntesis (tiempo y temperatura), continúan su crecimiento formando en primera instancia la unidad de sodalita o bloque de construcción del cristal de la zeolita hasta completar la estructura de ésta.

Sin embargo, esta teoría de crecimiento no es la única, algunos investigadores sostienen que la etapa de nucleación se puede desarrollar en fase sólida, mediante un ordenamiento de las redes de silicoaluminatos vía condensación, para continuar posteriormente con la etapa de crecimiento normal hasta obtener la estructura final de la zeolita.

Durante el ordenamiento de silicatos y aluminatos en la red cristalina se generan sitios ácidos los cuales, por efecto de síntesis, se encuentran neutralizados con iones de sodio,

como se observa en la figura anterior, sitios ácidos que es necesario activar nuevamente, eliminando los iones de sodio mediante intercambios iónicos, obteniendo como resultado una zeolita con superficies ácidas del tipo Lewis y Bronsted.

Los sitios ácidos juegan el papel más importante en la formación del ión carbonilo, indispensable para iniciar el mecanismo de desintegración de hidrocarburos.

Las propiedades finales de una zeolita faujasita Y es función del tipo y número de sitios ácidos formados, así como de la estabilidad térmica e hidrotérmica presente. Considerando que ésta es función directa de la relación $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ que contenga y del grado de intercambio de tierras raras, es importante efectuar una selección de la zeolita requerida en el catalizador, acorde a los requerimientos de la unidad y a los requerimientos de producción. Los aspectos más importantes a considerar en esta selección se enumeran a continuación:

1. Tamaño de poro de la zeolita, el cual debe ser de un tamaño adecuado para permitir a los reactivos el paso a los centros ácidos localizados en la caja de la zeolita.
2. Acidez, que puede clasificarse de tres maneras:
 - Población de sitios ácidos
 - Distribución de sitios ácidos
 - Fuerza ácida total
3. Estabilidad térmica e hidrotérmica, suficiente para soportar las condiciones de reacción y regeneración.
4. Resistencia a los venenos (Ni, V, Na, N_2 , S_2 , etc.)
5. Economía, bajo costo y disponibilidad

Otro componente básico del catalizador lo representa la matriz (70-90 % peso del catalizador), y está conformada por silicoaluminatos amorfos, los cuales tienen una concentración menor de sitios ácidos comparativamente con la zeolita Y. Entre las funciones de este componente se encuentran las siguientes:

- Soportar de una manera distribuida el material activo (zeolita)
- Impartir el tamaño adecuado de partícula para la fluidización
- Minimizar la atrición y pérdida de zeolita
- Servir como medio de transferencia de calor
- Absorber contaminantes (V, Ni, Cu, Fe)
- Catalizar la desintegración en baja escala

De la misma manera que para la zeolita es necesario conocer las características de la matriz, con la finalidad de ajustar ésta a las condiciones más adecuadas a los requerimientos de la unidad; entre estas características se encuentran las siguientes:

- Los sitios activos de la matriz presentan menor actividad desintegradora
- A mayor contenido de alúmina, se incrementa la actividad de la matriz

- A mayores áreas superficiales, se tiene una mejor dispersión del componente activo, aunado a una mayor resistencia a la desactivación por metales.

Es importante mencionar que existe un tercer componente para los catalizadores de alta estabilidad, este componente lo integran las tierras raras, las cuales se encuentran en una baja concentración (máximo 2.5% peso) en el catalizador y cuya función es proporcionar una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica.

1.3.2 Análisis del catalizador en equilibrio

1.3.2.1 Propiedades físicas

Las propiedades físicas del catalizador son: el área superficial, la densidad aparente, volumen de poro y la distribución de tamaño de partícula.

Área superficial. Es la suma de las áreas de la zeolita y la superficie de la matriz. En condiciones hidrotérmicas en el desintegrador catalítico destruye la estructura de la zeolita y así reduce el área superficial de ésta. El tratamiento hidrotérmico tiene menor efecto sobre el área superficial de la matriz, pero el área superficial de ésta es afectada por el colapso de poros pequeños a poros más grandes.

Densidad aparente. La densidad aparente puede ser usada para medir problemas de flujo del catalizador. Una elevada densidad puede restringir la fluidización y una muy baja densidad puede resultar en una pérdida excesiva de catalizador. Normalmente, la densidad de equilibrio del catalizador es más alta que la densidad de catalizador fresco debido a los cambios térmicos e hidrotérmicos en la estructura del poro que ocurre en la unidad.

Volumen de poro. Es una indicación de la cantidad de vacíos en las partículas de catalizador y puede ser un indicio en la detección del tipo de desactivación en el catalizador. La desactivación hidrotérmica tiene efecto muy pequeños sobre el volumen de poro, mientras en la desactivación térmica decrece el volumen de poro.

Diámetro de poro. El diámetro promedio de poro de un catalizador puede ser calculado del reporte de análisis del catalizador en equilibrio de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Diámetro de poro} = (\text{volumen de poro}) (4)(10,000) / \text{área superficial}$$

Distribución de tamaño de partícula. Es un importante indicador de las características de fluidización del catalizador, el comportamiento de ciclones y la resistencia a la atrición del catalizador. Una caída en el contenido de finos indica la pérdida de la eficiencia en el ciclón.

Un incremento en el contenido de finos del catalizador en equilibrio indica incremento a la atrición del catalizador.

1.3.2.2 Propiedades químicas

Los elementos clave que caracterizan la composición química del catalizador son la alúmina, sodio, metales y carbono sobre el catalizador regenerado.

Alúmina. El contenido de alumina del catalizador en equilibrio es el porcentaje en peso de la alúmina (activa o inactiva) en el catalizador. El contenido de alumina es directamente relacionado con el contenido en el catalizador fresco. Por lo regular la medición de este parámetro sirve para determinar el porcentaje de nuevo catalizador para la unidad.

Sodio. El contenido de sodio es la suma de sodio agregado con la alimentación y el sodio sobre el catalizador fresco. El sodio desactiva los sitios ácidos del catalizador y causa la ruptura en la estructura de la zeolita. Este también puede reducir el octanaje de la gasolina.

Metales. Estos causan las reacciones de deshidrogenación, las cuales incrementan el hidrógeno y reducen el rendimiento de gasolina. La cantidad de metales sobre el catalizador en equilibrio es determinada por sus niveles en la alimentación y la velocidad de adición del catalizador. El contenido de estos puede ser determinado por un balance. Los metales considerados son por lo regular los siguientes: níquel, cobre, fierro, vanadio, titanio, calcio y potasio.

Carbono. El análisis de carbono es realizado para conocer la eficiencia del regenerador y estimar el posible comportamiento en la reacción.

1.3.2.3 Factores que influyen en la actividad y estabilidad de los catalizadores zeolíticos de desintegración

Entre los factores más importantes que afectan la selectividad y estabilidad se encuentran:

1. Tipo de Faujasita Y, contenido en el catalizador
2. Porosidad del catalizador
3. Resistencia a la atrición del catalizador

El primero de ellos está relacionado con el tipo y número de intercambios tanto amoniacales como de tierras raras efectuadas al catalizador, el cual es función directa de la actividad del mismo, ya que la concentración y fuerza de los sitios activos se modifican durante estas etapas.

Los catalizadores comerciales pueden contener zeolitas ácidas, zeolitas intercambiadas con tierras raras o zeolitas dealuminizadas y tratadas térmicamente, denominadas ultraestables o superestables, obteniéndose como resultado un efecto directo tanto en actividad como en estabilidad al aplicar cada una de ellas.

Tipo de zeolita Y	Actividad	Estabilidad
Ácida HY	Regular	Baja
Tierras raras REY	Buena	Buena

Ultraestable USY	Buena	Excelente
Súper Ultraestable SUSY	Buena	Excelente

Los efectos observados desde el punto de vista actividad se confirman con estudios desarrollados comparativamente de catalizadores, con y sin intercambio de tierras raras, donde se observan mayores rendimientos de gas LP y gasolina con el catalizador intercambiado amoniacalmente y con tierras raras.

La porosidad del catalizador es un factor que define el grado de aprovechamiento de los sitios activos y ésta puede variar según la técnica de preparación del catalizador, el contenido de zeolita y el tipo de matriz empleada.

La resistencia a la atrición se relaciona principalmente con la resistencia de la partícula y tiene un efecto directo sobre la actividad de la siguiente manera:

- Catalizadores con baja resistencia a la atrición, presentan pérdida de propiedades físicas durante su aplicación, provocando problemas de fluidización, transferencia de calor, reposición de catalizador y pérdida de actividad.
- La resistencia a la atrición de un catalizador es impartida durante la preparación, mediante la selección del aglutinante, concentración de aluminio en la matriz, método de integración de la zeolita y tratamiento térmico final del catalizador.

Algunos criterios importantes para la selección de catalizadores están listados en la tabla siguiente:

Tabla 1.3 Criterios para la selección de catalizadores para FCC

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

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

- Elevadores del número de octano, tales como la zeolita ZSM-5 o similares
- Pasivadores de metales
- Agentes reductores de Sox
- Catalizadores para la oxidación de CO

1.4 Química del proceso de desintegración catalítica

Las reacciones químicas que ocurren en el proceso de desintegración catalítica involucran la ruptura de los enlaces carbono-carbono de moléculas de hidrocarburos de cadena larga, con la consecuente formación de moléculas de cadena más corta. Estas reacciones son catalizadas por ácidos y se llevan a cabo a través del mecanismo de formación y transformación de iones carbonio principalmente. Debido a su endotermicidad, termodinámicamente son favorecidas por altas temperaturas. Además las reacciones de craqueo son acompañadas por la formación de coque sobre el catalizador.

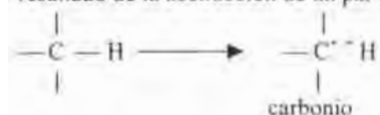
La materia de formación de coque catalítico por desintegración de catalizadores es un tópico complejo con respecto a la naturaleza química y el mecanismo de formación. Estudios teóricos han sido hechos, y concluyeron que la formación de coque en el catalizador es una situación inevitable en la desintegración catalítica de hidrocarburos. Probablemente la mayoría de la formación de coque es debido a reacciones de condensación de aromáticos polinucleares en la superficie del catalizador. Como la formación de coque se incrementa o disminuye en cuanto a la proporción de H/C, debido a la transferencia de otros productos, y el coque se convierte involátil y bloquea los poros y los sitios activos del catalizador (Wojciechowski and Corma, 1986).

Las reacciones catalíticas pueden ser clasificadas en dos grandes categorías:

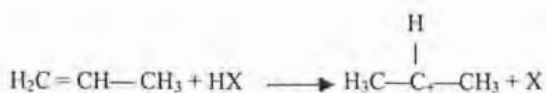
1. Ruptura de las moléculas de gasóleo.
2. Rearreglo secundario y sobre ruptura de productos.

Cuando se pone en contacto el gas con un catalizador sólido, ocurre la formación de los átomos de carbono cargados positivamente llamados carbocationes, los cuales en un futuro pueden subdividirse en iones carbenios y carbonios. La carga de los iones carbonios no es estable y los sitios ácidos del catalizador probablemente no son lo bastante fuertes para formar una gran cantidad de estos iones. La estabilidad de los iones carbenios depende de la naturaleza de los grupos alquílicos adjuntos a la carga positiva.

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

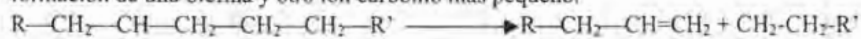


Estos iones pueden formarse de diferentes formas, pero en el proceso de desintegración de gasóleos, se forma principalmente a partir de hidrocarburos insaturados.



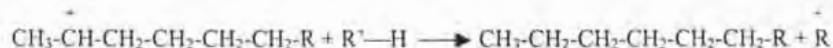
Los iones carbonio pueden rearrregarse en formas más estables que conducen a isomerizaciones.

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



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

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



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

Las reacciones de deshidrogenación con el siguiente esquema:



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

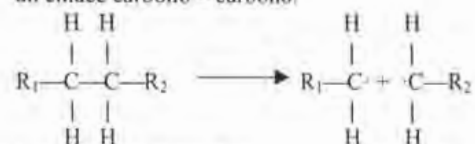
La velocidad a que ocurren las diferentes reacciones depende del tipo de molécula involucrada y del catalizador empleado.

La tendencia a la desintegración para los diferentes tipos de hidrocarburos es, en orden decreciente:

Olefinas \Rightarrow Isoparafinas \Rightarrow Naftenos \Rightarrow n-Parafinas \Rightarrow Aromáticos

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

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



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



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

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

Los sitios ácidos Bronsted y Lewis sobre el catalizador son responsables de la generación de los iones carbenio. El sitio Bronsted dona un protón a una molécula olefínica y el sitio de Lewis remueve los electrones de una molécula parafínica.

La estabilidad relativa de iones carbenios es como sigue:

Terciario > Secundario > Primario > Etil > Metil

Uno de los beneficios de la desintegración catalítica es que los iones primarios y secundarios tienden a reorganizarse a un ion terciario.

Una vez formado el paso inicial, los iones carbenio pueden formar un número diferente de reacciones. La naturaleza y la resistencia de los sitios ácidos del catalizador influirán significativamente.

Las tres reacciones dominantes de los iones carbenio son:

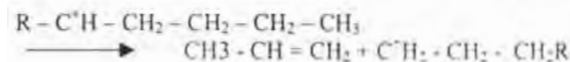
- La desintegración de un enlace carbono – carbono
- Isomerización
- Transferencia de hidrógeno

Reacciones de desintegración. La desintegración, o escisión beta, es una característica clave de desintegración iónica. La escisión beta es la descomposición del enlace carbono – carbono entre dos enlaces alejando del átomo de carbono con carga positiva. Existe una preferencia por la escisión beta por que la energía requerida para romper este enlace es menor que la necesitada para romper los enlaces adyacentes de carbono – carbono.

Además, la cadena larga de hidrocarburos son más reactivas que los hidrocarburos de cadena corta; por tanto, la velocidad de las reacciones de desintegración decrece con el decremento en la longitud de la cadena al punto que no es posible formar iones carbenio estables.

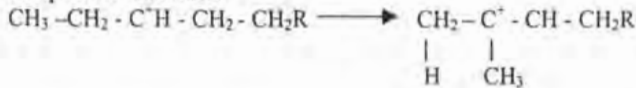
Los productos iniciales de la escisión beta son una olefina y un nuevo ion carbenio. Este continuara una nueva serie de reacciones en cadena. Los iones pequeños tales como un con 4 carbonos o 5 carbonos pueden entonces reaccionar con otra molécula mayor y transferir la carga positiva, y entonces la molécula mayor podrá desintegrarse. La desintegración no elimina la carga positiva; esta se mantiene ahí hasta que dos iones vayan hacia otro.

Los iones más pequeños son mas estables y no craquearan.



La velocidad de desintegración es favorecida por altas temperaturas, la desintegración no esta en equilibrio limitado.

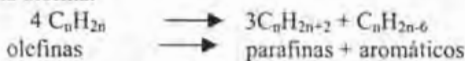
Reacciones de isomerización. Estas ocurren más frecuentemente en la desintegración catalítica que en desintegración térmica. La desintegración térmica es un mecanismo de radical libre. El rompimiento de un enlace tanto en los mecanismos térmicos y catalíticos es vía la escisión beta; sin embargo, en la desintegración catalítica, un número de carbocationes tiende a reorganizarse para formar iones terciarios. Los iones terciarios son más estables que los iones primarios y secundarios; ellos cambian alrededor y craquean para producir moléculas ramificadas. Los radicales libres no lo hacen; estos producen compuestos normales.



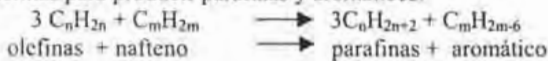
Algunas de las ventajas de la isomerización son las siguientes:

- Mayor octano
- Mayor valor químico y alimentaciones oxigenadas
- Menor punto de sombra para el combustible diesel

Reacciones de transferencia de hidrógeno. La transferencia de hidrógeno o más correctamente transferencia hidrídica, es una reacción bimolecular en la cual un reactante es una olefina.



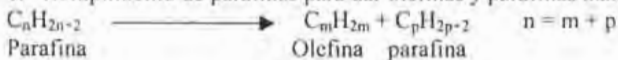
Los compuestos nafténicos son también donadores de hidrógeno y pueden reaccionar con olefinas para producir parafinas y aromáticos.



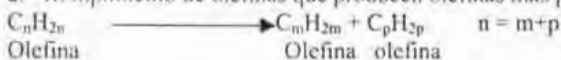
Las reacciones de transferencia de hidrógeno usualmente incrementan el rendimiento de gasolina y su estabilidad. Cuando hay transferencia de hidrógeno, existen más pocas olefinas. Las olefinas son las especies reactivas en la gasolina para las reacciones secundarias; por tanto las reacciones de transferencia de hidrógeno reducen indirectamente la sobresdesintegración de la gasolina.

Las reacciones más importantes para el anterior grupo se presentan a continuación:

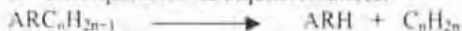
1. Rompimiento de parafinas para dar olefinas y parafinas más pequeñas.



2. Rompimiento de olefinas que producen olefinas más pequeñas.



3. Desalquilación de alquilaromáticos.



paralelamente a las reacciones catalíticas también se llevan a cabo reacciones de tipo térmico que ocurren a través del mecanismo de radicales libres que tienen la característica de fragmentar las cadenas de hidrocarburos hacia la parte externa de la molécula con lo que preferentemente se generan hidrocarburos ligeros constituyentes del gas seco (C_1 , C_2 's).

Existen otras reacciones asociadas que juegan un rol importante. Dos reacciones prominentes son la deshidrogenación y la coquización. Bajo condiciones ideales por ejemplo una alimentación "limpia" y un catalizador sin metales, la desintegración catalítica no produce ninguna cantidad apreciable de hidrógeno molecular.

Por tanto, las reacciones de deshidrogenación solo procederán si el catalizador esta contaminado con metales tales como el níquel y el vanadio.

La desintegración catalítica de moléculas de gasoleo produce un residuo llamado coque. La química de formación de coque es compleja y todavía no muy bien entendida.

Similar a las reacciones de transferencia de hidrógeno, el coque catalítico es una reacción producto bimolecular y procede via los iones carbenio o radicales libre.

1. 5 DESACTIVACION CATALITICA

La perdida de actividad experimentada por los catalizadores usados en las reacciones de desintegración es primordialmente debido a los siguientes mecanismos:

- 1) Transformaciones de estado sólido
- 2) Envenenamiento
- 3) Coquización

La primera clasificación de mecanismos de desactivación catalítica incluyen estos que son relacionados a los cambios físicos y estructurales que sufren por el catalizador. Por ejemplo, cambios en la distribución de tamaño de poro, sinterizado del catalizador a causa de altas temperaturas, impurezas, etc.

Por otro lado, la desactivación del catalizador por envenenamiento es el resultado de un proceso irreversible causado por impurezas introducidas con la alimentación. Por ejemplo los efectos de contaminantes no metálicos (S, N, O) y especialmente contaminantes metálicos (como Níquel y Vanadio) sobre la disminución de actividad de catalizadores de desintegración y tópicos relacionados han sido sujetos de numerosos estudios (Farag, 1993).

Finalmente, la desactivación catalítica por coquización causado por la pérdida de actividad catalítica por deposición de coque alrededor de los sitios activos del catalizador. Usualmente, la mayoría del coque depositado sobre la superficie del catalizador es un producto de la reacción misma. Muchas moléculas de hidrocarburos pesados pueden ser introducidas con la alimentación y permanecer adsorbidas en la superficie catalítica.

1.5.1 FUNCION DE DECAIMIENTO DE LA ACTIVIDAD CATALITICA

Uno de los problemas más importantes en la desintegración catalítica es la rápida desactivación del catalizador. La fuerte adsorción de coque sobre los sitios activos del catalizador conlleva a una reducción de la actividad catalítica y esto es evidencia por una caída en la conversión total.

Para representar el efecto de la deposición por coque en el decaimiento de la actividad catalítica, dos aprovechamientos han sido usados. Uno de ellos está basado en mediciones de la masa de coque en el catalizador (Froment & Bischoff) y el segundo aprovechamiento se basa en el tiempo en la corriente (Wojciechowski).

Froment y Bischoff basaron sus análisis en mecanismos simples de reacción en un sitio ácido sencillo como el paso de control. Por tanto, la función de desactivación fue definida como la fracción de sitios activos remanentes en la superficie del catalizador. Además, ellos asumieron que la función de desactivación pudiera ser relacionada al coque en el catalizador en la forma de 2 relaciones empíricas. La primera de ellas puede ser escrita como:

$$\phi = \exp(-\alpha * C_c)$$

mientras que la segunda:

$$\phi = \frac{1}{1 + \alpha * C_c}$$

1.6 CINÉTICA DE COMBUSTIÓN DE RESIDUOS CARBONOSOS

La combustión de coque representa un factor muy importante en el éxito de la operación de la unidad FCC. Este provee el calor necesario para las reacciones de desintegración, y el avance de la combustión de coque que controla la actividad del catalizador regenerado. Investigaciones sobre los mecanismos y cinéticas de quemado de residuos carbonosos en los catalizadores de desintegración han estado evolucionando por los últimos 50 años. Los cambios en el tipo, propiedades y estabilidad térmica del catalizador inspiraron a trabajos más extensos en este campo.

Un estudio fundamental fue conducido por Weisz y Goodwin (1966). Este trabajo fue básicamente caracterizado con catalizadores amorfos, a bajas temperaturas, y contenido de coque relativamente alto. La conclusión soportaba el concepto de un proceso controlado por difusión. Ellos mismos reportaron además que, para un soporte de catalizador dado la velocidad de quemado es grandemente independiente de la fuente y estructura del coque. Las cinéticas de quemado de coque sobre diferentes óxidos metálicos muestran conformidad con eso del grafito puro, y en la presencia de óxidos metálicos resulta en velocidades mucho más altas que velocidades sin catalizar a cualquier temperatura.

La introducción de catalizadores zeolíticos provee una actividad más alta y estabilidad térmica, y conduce a baja formación de coque. La alta estabilidad térmica permite temperaturas de regeneración altas, y por consiguiente bajo porcentaje de coque en el catalizador regenerado. Por tanto, esto es esencial para desarrollar los datos cinéticos que representen la combustión de coque en un catalizador de desintegración zeolítico.

Muchos investigadores propusieron diferentes esquemas cinéticos y datos de velocidad (Morley y de Lasa, 1988; Prater, 1983).

CAPITULO 2

CARACTERIZACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN, ESQUEMAS DE REACCIÓN Y MODELOS CINÉTICOS

2.1 Caracterización de la alimentación en la unidad FCC.

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos conteniendo miles de distintas especies moleculares. Describir el comportamiento de mezclas de petróleo es importante para el diseño y operación de refinerías de proceso comercial.

Estas procesan diferentes tipos de crudos y debido a que la calidad de estos fluctúa, puede ocurrir lo mismo con las propiedades de carga. El gasóleo de vacío constituye uno de los productos intermediarios provenientes de la destilación de vacío del crudo. Esta fracción es una de las más pesadas, con un rango de temperatura de ebullición entre 232° C y 427° C, sin embargo, la severidad del proceso de desintegración, hace posible la utilización de esta carga pesada como alimentación al reactor para la producción de gasolinas y otros productos.

Para caracterizar apropiadamente una alimentación, debe determinarse sus propiedades físicas y químicas. Porque técnicas analíticas sofisticadas, como la de espectrometría de masa, no son prácticas en la determinación de la composición química de una alimentación de FCC, las propiedades físicas son a menudo usadas para proveer mediciones cualitativas de la composición de la alimentación. El laboratorio de la refinería está usualmente equipado para realizar pruebas de propiedades físicas sobre una rutina básica. Los más ampliamente usados son:

- Gravedad específica
- Curvas de destilación
- Índice de refracción
- Número e índice de bromo
- Viscosidad
- Pruebas Conradson, métodos de Ramsbottom y Heptano insoluble
- Correlaciones empíricas

2.1.1 GRAVEDAD °API

La gravedad °API mide la ligereza o pesadez de un hidrocarburo líquido. La gravedad específica líquida es otro término comúnmente usado en la conversión de volumen a peso. La gravedad específica relaciona a la gravedad °API por la ecuación:

$$SG(60^\circ F) = \frac{141.5}{131.5 + ^\circ API}$$

2.1.2 CURVAS DE DESTILACIÓN

Los datos de las curvas de destilación también proveen de información acerca de la calidad y composición de la alimentación. Cada corriente de alimentación tiene diferentes puntos de ebullición y composiciones.

La prueba de destilación fraccional involucra la medición de la temperatura de vapor destilado en el punto de ebullición inicial (IBP por sus siglas en inglés), como los porcentajes de fracción de volumen de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 95 que son registradas, y en el punto final. Tres métodos son actualmente usados en la medición de los puntos de ebullición: D-86, D-1160 y D-2887 todos ellos de la ASTM (American Society for Testing Materials).

2.1.3 VISCOSIDAD

La practica normal es medir la viscosidad a dos diferentes temperaturas: típicamente 100°F y 210°F. Sin embargo, para muchas alimentaciones, la muestra es demasiado espesa para fluir a 100°F. La viscosidad Saybolt (ASTM D-88) es el método más popular de medición de una alimentación de FCC. Sus unidades son el centistoke.

Esta es una descripción de las propiedades que se toman en cuenta en una refinería para caracterizar las cargas de alimentación durante la operación. Sin embargo, para realizar estudios de investigación, es necesario que se considere alguna otra descripción en términos moleculares, que nos permitan proponer una estrategia de análisis del proceso de FCC.

Debido a la gran cantidad de especies presentes en las fracciones del petróleo, es necesario definir los constituyentes moleculares más importantes que se encuentran en la fracción de alimentación del reactor de desintegración, ya que a pesar de los estudios realizados, no ha sido posible conocer el mecanismo de reacción real que se lleva a cabo en el reactor durante la desintegración del gasóleo. Estos miles de compuestos presentes en el gasóleo de vacío, pueden organizarse en grupos moleculares denominados lumps.

Una propuesta de agrupamiento muy utilizada en la desintegración catalítica es la que toma como base 4 familias químicas, las cuales son: parafinas, olefinas, nafténicos y aromáticos. Esta descripción es muy importante, pues constituye la base de las reacciones elementales en la desintegración cuando se obtienen crudos ligeros de gasóleo, los cuales forman entre el 50 y 65% en peso de la alimentación total de parafinas.

A nivel industrial, existen varios métodos para predecir la fracción de PONA. Una vez que la configuración molecular es conocida, el modelo cinético puede ser desarrollado para predecir los rendimientos de los productos.

2.1.4 CORRELACIONES EMPÍRICAS

No existen correlaciones estándares. Algunas compañías tienen sus propias correlaciones que son consideradas patentes, pero esto no significa que estas hagan un mejor trabajo en predicción de rendimientos.

Algunos de estos métodos son: método de Watson-Smith es usado para el calculo de los puntos de ebullición promedio, el método de Riazi que sirve para calcular el peso molecular promedio de la alimentación, el método de Huang utilizado para el índice de refractivo a 20°C, método de densidad para estimar el porcentaje en peso de carbono e hidrógeno en las moléculas que componen las fracciones pesadas de petróleo, el método n-d-M permite el calculo del porcentaje de carbonos que forman el anillo de una molécula aromática imaginaria en la fracción ligera.

Las formulas se presentan en un apartado especial para el entendimiento de los métodos mencionados.

2.2 ESQUEMAS DE REACCION Y MODELOS CINETICOS

Para este trabajo, todas las reacciones de desintegración toman lugar en el riser. Esta suposición es razonable ya que los catalizadores zeolíticos, los promotores de reacción y los aditivos multifuncionales aceleran altamente las velocidades de reacción. Además, la formación de coque decrece marcadamente la actividad del catalizador hacia la salida del riser.

La teoría de aglomerado de especies químicas ha sido ampliamente estudiada ya que simplifica el análisis de sistemas complicados de reacción. Uno de los primeros trabajos fue el Wei y Kuo(1969). Su teoría se desarrolla para sistemas exactamente aglomerables.

Los requisitos para que un grupo de especies químicas pueda ser considerado como un único pseudocompuesto (lump), clasifican el proceso de aglomerado como:

- Aglomerado propio. Es aquel en la que cada lump posee un significado físico. Cada entidad química involucrada es asignada únicamente a algún grupo aglomerado.
- Aglomerado semipropio e impropio. Son aquellos en los que una misma especie puede ser asignada a dos o mas clases diferentes, a fin de modelar cierto comportamiento cinético observado. Se considera como semipropio cuando el sistema sigue reacciones monomoleculares e impropio cuando no es el caso.

Hace algunos años apareció el análisis de agrupar propuesto por Coxson y Froment el cual consiste en la selección del numero de pseudocompuestos y la distribución de especies entre los pseudocompuestos en un gran sistema. La respuesta invariante es utilizada como criterio para la evaluación de esquemas aglomerables particulares, mientras que las estrategias de agrupamiento son guiadas por un análisis estadístico de los datos de respuesta del sistema. Una vez que el esquema aglomerable esta definido, la nueva matriz de velocidad es construida de los datos de respuesta.

La notación de una mezcla continua ha recibido considerable atención como un método para modelación de reacciones de mezclas complejas(Astarita & Ocone, 1988).

En las mezclas continuas la identidad química es reemplazada por algunas propiedades índice continuas, tales como el punto de ebullición, para describir la distribución de la concentración y conversión con respecto al índice.

Weekman y colaboradores en 1960-s(Weekman, 1968; Weekman y Nace. 1970), estudiaron las cinéticas de desintegración catalítica con el objetivo de desarrollar un mejor procedimiento de caracterización para los catalizadores zeolíticos.

Modelo de tres lumps

El lump A representaba la carga entera anterior al rango de ebullición de gasolina. el lump B correspondió al rango de productos de gasolina y el lump C represento el coque y los productos C₁-C₄.

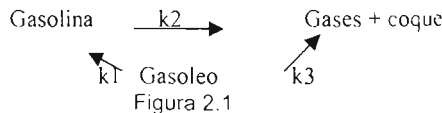


Figura 2.1

Debido a que las constantes de velocidad decrecen rápidamente por el coque depositado, fue necesario incorporar la velocidad de decaimiento del catalizador. Un aprovechamiento fue propuesto por Voorhies(1945) para relacionar el declive en la actividad catalítica como una función del tiempo en la corriente. Weekman asumió que las cinéticas de desintegración catalítica fueron de segundo orden con respecto a las concentraciones de alimentación.

Dentro de los esquemas cinéticos de cuatro lumps, son varios los autores que han desarrollado estudios; como Chen et al.(1989) los cuales se basaron en el modelo de Weekman, separan al coque de los gases ligeros para predecir su rendimiento de forma independiente.

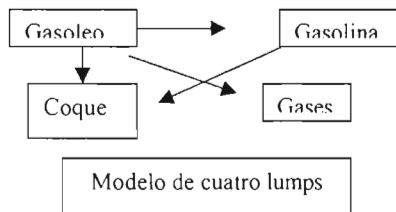


Figura 2.2

Este modelo pudiera ser representativo, no obstante, la tendencia se manifiesta hacia un número mayor de lumps.

Ancheyta propuso un modelo de cinco lumps que involucra siete constantes cinéticas y una para la desactivación del catalizador, prediciendo los rendimientos de un reactor de microactividad. Maya Yescas y López Isunza también propusieron un modelo cinético de cinco lumps para la simulación dinámica y en estado estacionario de un reactor de FCC. Los grupos de compuestos considerados son gasoleo de vacío, gasoleo ligero, gasolina, gases volátiles y coque. En el modelo se considera una cinética de segundo orden para el gasoleo y de primer orden para el resto de los agrupamientos.

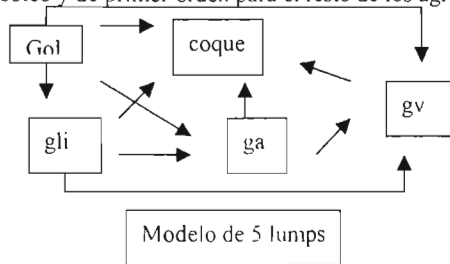


Figura 2.3

Hasta aquí se han presentado modelos basados en el punto de ebullición como criterio para definir los grupos de compuestos, sin embargo, existe otra orientación para la definición de los lumps. Nos referimos a los modelos que pretenden una descripción mas detallada de la carga de alimentación de gasoleo, y de los productos más importantes de la desintegración.

Modelo de 10 lumps

El esquema de reacción que se tomó en cuenta para el presente trabajo corresponde al que publicaron Jacob, Gross, Voltz y Weekman Jr (1976). A continuación la descripción del esquema.

Jacob et al. (1976) propusieron una red consistente de 10 lump. Este modelo esta basado en la estructura molecular y esta restringido a lumps que pudieran ser medidos. Los lumps están interconectados por constantes de velocidad que describen la red de reacción completa. La alimentación es agrupada en parafinas, naftenos, anillos aromáticos y grupos aromáticos tanto en las fracciones de pesados como de ligeros de la carga de alimentación. Los productos son divididos en dos lump, uno es el rango de gasolina y el otro es el coque y los gases de C₁-C₄.

En este modelo, las constantes de velocidad de reacción son consideradas independientes de la composición de la alimentación. Las ventajas de este modelo son que la conversión puede ser estimada y la velocidad de producción de algunos productos particulares puede ser calculada. Introduce el efecto de envenenamiento por la cantidad de nitrógeno presente, la adsorción de anillos aromáticos y el decaimiento de la actividad del catalizador.

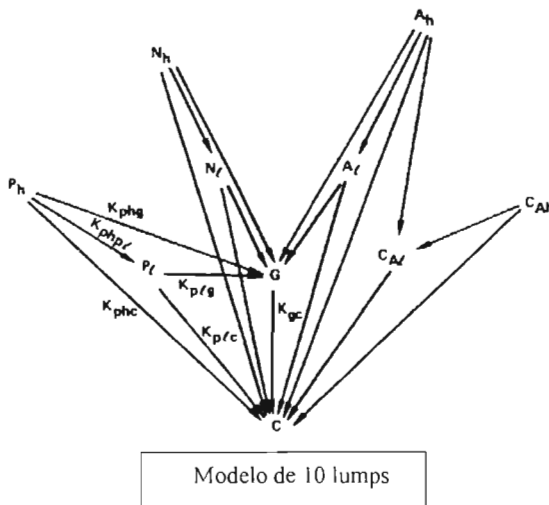


Figura 2.4

Donde

PI = Fracción en peso de los componentes parafínicos contenidos en un intervalo de ebullición entre 430-650°F.

NI = Fracción en peso de los componentes parafínicos contenidos en un intervalo de ebullición entre 430-650°F.

CAI = Fracción en peso de los componentes con anillos aromáticos contenidos en un intervalo de ebullición entre 430-650°F.

Al = Fracción en peso de los componentes con grupos sustituyentes aromáticos contenidos en un intervalo de ebullición entre 430-650°F.

Ph = Fracción en peso de los componentes parafínicos que presentan puntos de ebullición mayores a 650°F.

Nh = Fracción en peso de los componentes nafténicos que presentan puntos de ebullición mayores a 650°F.

Cah = Fracción en peso de los componentes con anillos aromáticos que presentan puntos de ebullición mayores a 650°F.

Ah = Fracción en peso de los componentes con grupos sustituyentes aromáticos que presentan puntos de ebullición mayores a 650°F.

G = Fracción en peso de la gasolina (componentes contenidos en el intervalo de la gasolina con un punto de ebullición aproximadamente de 430°F.

C = Fracción en peso de coque(componentes en el intervalo de C₁-C₄ mas el coque).

El modelo agrupa a los componentes de la gasolina, como son los hidrocarburos desde C₅ hasta los que alcanzan una temperatura de ebullición de 430°F, en G, el grupo C contiene al H₂, H₂S, los componentes ligeros C₁-C₄ y el coque, se tienen dos conjuntos de lumps que representan a las fracciones ligera y pesada del gasoleo, LFO, que son aquellos componentes contenidos en el intervalo de ebullición entre 430 y 650°F (Pl, Ni, Cal, Al) y HFO, que presentan puntos de ebullición mayores a 650°F (Ph, Nh, Cah, Ah) respectivamente.

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

La matriz de coeficientes cinéticos en la página siguiente corresponde a una triangular inferior, sus valores están en la tabla 2.1 y los valores de las energías de activación para el esquema de reacción están en la tabla 2.2.

Tabla 2.1 Valores de coeficientes cinéticos para [K] a 1000 °F

Coeficientes para la formación de gasolina lump G	
Kphg	0.611
Knhg	0.939
Kahg	0.685
Kplg	0.282
Knlg	0.752
Kalg	0.196
Coeficientes para la formación de coque (lump C)	
Kphc	0.099
Knhc	0.149
Kahc	0.198
Kcahc	0.149
Kplc	0.099
Knlc	0.099
Kalc	0.050
Kcalc	0.010
Reacción de cracking para gasolina	
Kgc	0.048
Reacción de formación para LFO	
Kphpl	0.196
Knhnl	0.196
Kahal	0.196
Kahcal	0.489
Kcahcal	0.049

Tabla 2.2 Valores de energías de activación y calor de reacción para el esquema de diez especies.

	Ea (BTU/lbmol)	ΔH_R BTU/lb
Formación de gasolina a partir de Ph, Nh, Pl, NI	9900	65,40
Formación de coque a partir de Ph, Nh, Ah, Cah	31500	225
Formación de gasolina a partir de Ah, Al	26100	65,40
Formación de coque a partir de Pl, NI, Al, Cal	31500	200
Formación de coque a partir de gasolina	18000	160
Formación de LFO a partir de Ph, Nh, Ah, Cah	26100	25

	Ph	Nh	Ah	Cah	Pl	Nl	Al	Cal	G	C
Ph	$-(K_{phpl} + K_{phg} + K_{phc})$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nh	0	$-(K_{nhnl} + K_{nhg} + K_{nhc})$	0	0	0	0	0	0	0	0
Ah	0	0	$-(K_{ahnl} + K_{ahg} + K_{ahc} + K_{ahcnl})$	0	0	0	0	0	0	0
Cah	0	0	0	$-(K_{cahcnl} + K_{cahc})$	0	0	0	0	0	0
Pl	K_{phpl}	0	0	0	$-(K_{plg} + K_{plc})$	0	0	0	0	0
Nl	0	K_{nhnl}	0	0	0	$-(K_{nlg} + K_{nlc})$	0	0	0	0
Al	0	0	K_{ahnl}	0	0	0	$-(K_{alig} + K_{alc})$	0	0	0
Cal	0	0	K_{ahcnl}	K_{cahcnl}	0	0	0	$-K_{caltc}$	0	0
G	K_{phg}	K_{nhg}	K_{ahg}	0	K_{plg}	K_{nlg}	K_{alig}	0	$-K_{gc}$	0
C	K_{phc}	K_{nhc}	K_{ahc}	K_{cahc}	K_{plc}	K_{nlc}	K_{alc}	K_{caltc}	K_{gc}	0

Estos modelos basados en familias de moléculas han sido utilizados en los últimos años. Existe un método más exitoso propuesto por Froment (1993) llamado evento simple. Este permite una descripción mecanicista de la desintegración catalítica. Esta basado en los mecanismos conocidos de las varias reacciones que involucran iones carbenio.

Toma en cuenta diferentes reglas, el numero de constantes desconocidas no es muy grande (cerca de 50), y un método de determinación de ellas, usa algunas reacciones claves de hidrocarburos puros. No obstante la aplicación del método evento simple esta lejos de alcanzar debido a la complejidad analítica y las limitaciones computacionales. Además el ensuciamiento por coque no es considerado.

En 1994, Pitault et al. se basaron en el mismo criterio y desarrollaron una descripción molecular de la composición de la alimentación con cuatro familias básicas: parafinas, olefinas, nafténicos y aromáticos. El esquema de reacción presentaba en promedio de 15 a 20 reacciones basadas en el evento simple ya descrito y con un orden de reacción de uno para todas las reacciones involucradas.

En trabajos recientes (Jinsen, 1999), se utiliza un modelo cinético de 13 lumps en función de la composición de la estructura de grupos de familias. Otro estudio de una cinética más compleja como el realizado por Sugungun(1998), en el cual se propone un modelo con cinco etapas de reacción y los productos de desintegración del gasoleo se agrupan como: gasoleo pesado y ligero, gasolina, butanos y butenos, propanos y propilenos, gases secos y coque.

Como se puede percatar la tendencia es ha utilizar un número mayor de lumps, esto conlleva a mejores herramientas de computo y análisis de la carga, por lo que la elección del esquema de Jacob (1976) por ser un esquema aun no tan complicado sirve para los propósitos de este trabajo.

CAPITULO 3

MODELO RISER - REGENERADOR

Al comienzo de este capítulo una breve descripción de los principios del desarrollo de un modelo matemático para un sistema reactivo catalítico es presentado. Seguida de una discusión detallada sobre características generales de la unidad de FCC bajo estudio y sus principales componentes. En la parte final del capítulo, se muestran las ecuaciones del modelo del riser-regenerador.

3.1 Teoría y Antecedentes

Desarrollar un modelo matemático para una unidad industrial requiere un gran entendimiento y conocimiento de los procesos físicos y químicos que ocurren dentro de la unidad. Tales procesos incluyen velocidades de masa y transferencia de calor, reacciones cinéticas y termodinámica. Una descripción apropiada del flujo del fluido dentro de la unidad también es requerida.

Idealmente, para el desarrollo del modelo, todos los procesos mencionados son determinados separadamente y luego combinados hacia un todo. Sin embargo, en situaciones reales esto es muy difícil. Por tanto, la mayoría de los modelos no son basados totalmente sobre detalles de la formulación matemática e incorporan fórmulas empíricas simplificadas. La presencia de estas fórmulas generalmente limita a los modelos. Cualquier modelo incluye un cierto número de simplificaciones, que deben elegirse para no afectar la confiabilidad y la naturaleza predictiva del modelo.

El factor clave el cual controla el número de simplificaciones impuestas sobre el modelo es gobernado por la precisión del mismo.

Un procedimiento general para la construcción de un modelo puede ser bosquejado de la siguiente manera, la primera fase en el modelado matemático es identificar la configuración de la unidad, su ambiente y los modos de interacción entre sus componentes. El paso siguiente es la identificación de las variables estado relevantes las cuales describen la unidad, y los procesos que toman lugar dentro de sus fronteras. Esto es seguido por la determinación de los principios básicos, la velocidad de los procesos en términos de las variables estado y la identificación de las variables de entrada actuantes en el sistema. La segunda fase es la formulación de las ecuaciones basadas en los balances de masa y energía. La introducción de las simplificaciones necesarias es muy importante. Lo siguiente es el desarrollo de un algoritmo para la solución de las ecuaciones. La parte final es la validación de los resultados de la simulación en contraste con datos experimentales para asegurar la fiabilidad del modelo. Esta fase pudiera resultar en imponer más simplificaciones o quitar algunas de ellas. Los pasos mencionados son interactivos y el resultado de cada paso debe conducir a la reevaluación de los resultados de todos los pasos previos.

3.2 Desarrollo de los modelos

El diagrama esquemático del modelo simplificado riser – regenerador es mostrado en la figura 3.1. En realidad el riser es compuesto de dos partes:

- El riser, es considerado como un reactor de lecho transportado donde todas las reacciones de desintegración toman lugar.

- El lecho fluidizado superior, donde los productos y los componentes pesados son separados del catalizador usando una corriente de vapor.
- Para simplicidad, el modelo riser – regenerador desprecia el lecho fluidizado superior y se asume que el catalizador saliente del riser entra al regenerador directamente sin retraso.
- El regenerador es dividido en dos regiones: densa y diluida. La región densa es además dividida en dos fases (Kunii y Levespeil, 1991): una fase emulsión y una fase burbuja. El efecto de la región diluida no está incluido en el modelo.

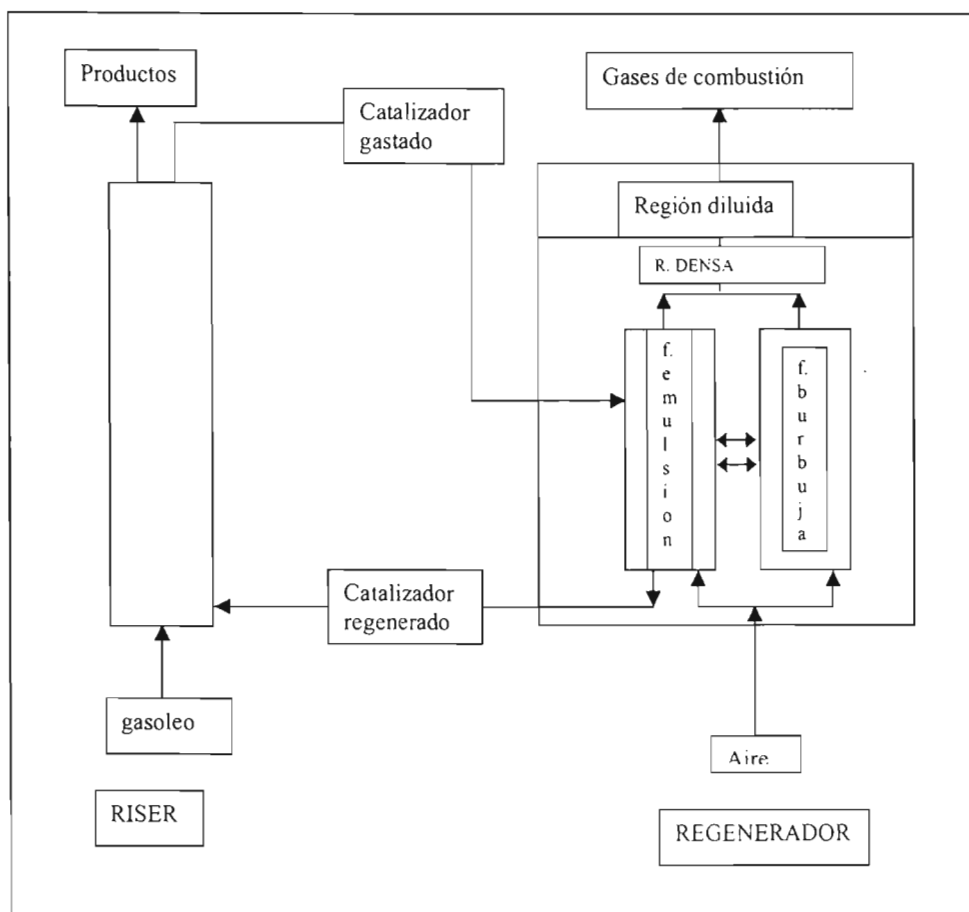


Figura 3.1 Diagrama de simulación para el modelo del riser - regenerador

3.2.1 El modelo para el riser

El gasoleo fresco es traído hacia el contacto con el catalizador regenerado en la entrada del riser, la cual produce la vaporización instantánea del gasoleo. El cambio del volumen asociado con el proceso de vaporización incrementa rápidamente la velocidad, mientras el descenso en la densidad de la mezcla circundante ocurre.

El riser es dividido en tres zonas principales; la entrada, la zona intermedia y la zona final. La entrada es considerada la parte más compleja del riser. Esto es atribuido a la presencia de la alta turbulencia, la alta temperatura y las concentraciones de gradiente, y la heterogeneidad del flujo.

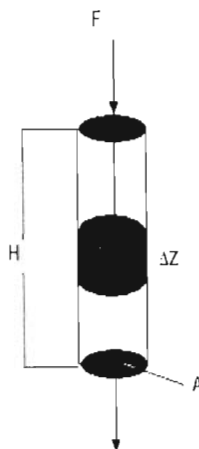
Un estudio detalla la modelación de dos fases en forma tridimensional de los patrones de flujo y transferencia de calor en reactores riser de FCC realizado por Theologes y Markatos (1993). Ellos concluyeron que el comportamiento total del riser puede ser predicho usando un simple modelo unidimensional de balances de masa, energía y especies químicas.

Además, la presencia de la alta eficiencia en los sistemas de inyección en la alimentación en las unidades modernas justifica la suposición del flujo tapón en el riser.

Para el planteamiento completo se tiene aun las siguientes simplificaciones:

- No hay deslizamiento de los fluidos en la pared del reactor
- Se tiene operación adiabática
- No hay resistencia a la difusión de las especies en cualquiera de las dos fases presentes
- Se tiene la misma temperatura en las dos fases en cualquier punto en un corte transversal a lo largo de la dirección axial
- Las capacidades caloríficas isobáricas son constantes
- Se utiliza el modelo cinético de diez especies de Gross (1976)

Figura 3.2 Forma del elemento



Basado en lo anterior, las ecuaciones del modelo del riser son:

Balances de masa para las especies

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

$$A_r \Delta Z \varepsilon \rho_v \frac{\partial C}{\partial t} = F_f C - F_f (C + \Delta C) + A_r \Delta Z \varepsilon \rho_v \left(\frac{\tau}{5}\right)^{0.2} k_{cc0} e^{-\frac{E_{cc}}{RT}} \left(\frac{\psi}{100}\right)$$

rearrreglando la ecuación anterior

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{F_f}{A_r \varepsilon \rho_v} \frac{\Delta C}{\Delta Z} + \left(\frac{\tau}{5}\right)^{0.2} k_{cc0} e^{-\frac{E_{cc}}{RT}} \left(\frac{\psi}{100}\right)$$

tomando el limite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{F_f}{A_r \varepsilon \rho_v} \frac{\partial C}{\partial Z} + \left(\frac{\tau}{5}\right)^{0.2} k_{cc0} e^{-\frac{E_{cc}}{RT}} \left(\frac{\psi}{100}\right)$$

para el estado estacionario $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ y $z = \frac{Z}{H_r}$

$$\frac{dC}{dz} = \tau_r \left(\tau/5\right)^{0.2} k_{cc0} e^{-E_{cc}/RT} * (\psi/100)$$

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

$$z = 0, C = C_{rgc}$$

- ii. Consideradas en el gasoleo

$$A_r \Delta Z \varepsilon \rho_v \frac{\partial y_i}{\partial t} = F_f y_i - F_f (y_i + \Delta y_i) + A_r \Delta Z \rho_v \phi \rho_c \frac{1 - \varepsilon}{(1 + k_h y_{C_{oh}})} \sum_{k=1}^9 a_{ik} y_k K_{k0} e^{-E_k / RT}$$

rearrreglando la ecuación anterior

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = -\frac{F_f}{A_r \varepsilon \rho_v} \frac{\Delta y_i}{\Delta Z} + \phi \rho_c \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon (1 + k_h y_{C_{oh}})} \sum_{k=1}^9 a_{ik} y_k K_{k0} e^{-E_k / RT}$$

tomando el limite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$,

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = -\frac{F_f}{A_r \varepsilon \rho_v} \frac{\partial y_i}{\partial Z} + \phi \rho_c \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon (1 + k_h y_{C_{oh}})} \sum_{k=1}^9 a_{ik} y_k K_{k0} e^{-E_k / RT}$$

para el estado estacionario $\frac{\partial y_i}{\partial t} = 0$ y $z = \frac{Z}{H_r}$

$$\frac{dy_i}{dz} = \tau_r \phi \rho_c \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon(1 + k_h y_{Cah})} \sum_{k=1}^9 a_{ik} y_k K_{k0} e^{-E_i / RT}$$

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

$$K = \text{Pl}(1), \text{Ni}(2), \text{Ah}(3), \text{Cah}(4), \text{Ph}(5), \text{Nh}(6), \text{Al}(7), \text{CaI}(8), \text{G}(9).$$

$$z = 0, y_i = y_{i0}$$

La expresión de decaimiento del catalizador debido al coque depositado en su superficie esta dado por Voorhies (1945), Weekman (1979):

$$\varphi = e^{\alpha \tau c} \quad \alpha = 0.0067 \text{s}^{-1}$$

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

$$\Psi = 0.631 y_{\text{Ph}0} + 0.297 y_{\text{Nh}0} + 0.773 y_{\text{Ah}0} + 2.225 y_{\text{Cah}0} + 0.631 y_{\text{Pl}0} + 0.111 y_{\text{Ni}0} + 1.475 y_{\text{Al}0} + 0.0727 y_{\text{CaI}0}$$

Las características del lecho son:

$$\varepsilon = \frac{\frac{F_f}{\rho_v}}{\frac{F_f}{\rho_v} + \frac{F_{\text{rgc}}}{\rho_c}} \quad u = \frac{F_f}{A_r \varepsilon \rho_v} \quad \tau = H_r / u \quad \rho_v = \frac{P}{RT} \sum_i \frac{M_i}{y_i}$$

La conversión en el reactor es:

$$\eta = 1 - \sum_{i=1}^8 y_i$$

El balance de energía:

$$A_r \Delta Z \varepsilon \rho_c \frac{\partial T}{\partial t} = F_{\text{rgc}} c p_c (T - (T + \Delta T)) + F_i c p_v (T - (T + \Delta T))$$

$$- A_r \Delta Z \phi \rho_c \frac{1 - \varepsilon}{(1 + k_h y_{Cah})} \sum_{k=1}^9 a_{ik} y_k K_{k0} e^{-E_i / RT} \Delta H_k$$

rearrreglando la ecuación anterior

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{(F_{rgc}cp_c + F_fcp_{fv})}{A_r \varepsilon \rho_v cp_{fv}} \frac{\Delta T}{\Delta Z} - \frac{\phi \rho_c (1 - \varepsilon)}{cp_{fv} \varepsilon (1 + k_h y_{cch})} \sum_{k=1}^9 a_{ik} y_k K_{k0} e^{-E_i / RT} \Delta H_k$$

tomando el limite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{(F_{rgc}cp_c + F_fcp_{fv})}{A_r \varepsilon \rho_v cp_{fv}} \frac{\partial T}{\partial Z} - \frac{\rho_c \phi (1 - \varepsilon)}{cp_{fv} \varepsilon (1 + k_h y_{cch})} \sum_{k=1}^9 a_{ik} y_k K_{k0} e^{-E_i / RT} \Delta H_k$$

para el estado estacionario $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ y $z = \frac{Z}{H_r}$

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{F_f}{F_{rgc}cp_c + F_fcp_{fv}} \sum_{i=1}^9 \frac{dy_i}{dz} \Delta H_i$$

debido a que la temperatura a la entrada del reactor depende del calor que contiene el catalizador regenerado, la condición de frontera esta dado por:

$$z = 0, \quad T = \frac{F_{rgc}cp_c T_{rgn} + F_fcp_{fv} T_{feed} - \Delta H_{evp} F_f}{F_{rgc}cp_c + F_fcp_{fv}}$$

3.2.2 El modelo para el regenerador

El reactor regenerador es el corazón de cualquier unidad FCC. Este juega un rol muy importante en el proceso de desintegración catalítica. El regenerador provee el calor requerido para las reacciones endotérmicas de desintegración, y reactiva al catalizador por combustión, con aire, del coque depositado sobre la superficie del catalizador. Además, existen varias configuraciones de los reactores de desintegración en unidades comerciales de FCC, las unidades del regenerador son esencialmente las mismas. La diferencia entre ellas es el sistema de distribución de aire.

3.2.2.1 Hidrodinámica del reactor regenerador

El regenerador consiste en dos regiones principales. La primera región es el lecho denso del regenerador, en el cual, se lleva a cabo la totalidad del volumen de la combustión de coque. La segunda región es la región diluida, posterior al lecho denso.

La región diluida o llamada en ingles freeboard es definida como la sección del contenedor entre la superficie alta del lecho denso y la entrada a los ciclones internos en la parte alta del regenerador. En esta sección, los gases de combustión son separados del catalizador entrante. Como los gases suben a través de la región, el monóxido de carbono es convertido a dióxido de carbono por la reacción de postcombustión. El calor generado de esta reacción incrementa la temperatura de los gases salientes y el catalizador entrante. La cantidad de catalizador entrante esta en función de la velocidad del gas. Sin embargo, la velocidad de los sólidos es usualmente muy pequeña comparada con la cantidad total del catalizador

retenido en el regenerador. La mayor parte del coque en el catalizador ha sido quemada en el lecho denso. Además, la presencia de aire en exceso en el lecho del regenerador favorece la reacción completa de combustión. Así, se asume que el coque es directamente convertido a dióxido de carbono en vez de monóxido de carbono. Basado en las razones expuestas el efecto de la región diluida o freeboard en el balance total de energía del regenerador es despreciable.

El lecho denso del regenerador es un lecho fluidizado burbujeante. Esta suposición es verificada por inspección del diagrama de régimen para flujo gas a través de lechos de partículas sólidas dado por Grace (1986). En este diagrama se muestra que la operación del lecho del regenerador esta cerca y a lo largo de la frontera superior de la zona de lecho fluidizado burbujeante. Este permite usar la teoría del lecho burbujeante de fluidización en el desarrollo del modelo (Kunii y Levenspiel, 1991). Este método es la formulación física simple más aceptada del flujo complejo en el regenerador. Acorde a esta teoría, el lecho denso en el regenerador es dividido en dos fases. La primera fase es la fase emulsión, la cual se parece al lecho en la incipiente fluidización. La segunda fase es la fase burbuja.

Las burbujas juegan un rol complejo en el regenerador. Las burbujas son responsables para la remoción de los productos de la reacción de combustión y suministrar más oxígeno a la fase emulsión a través de la transferencia de masa. Otro rol importante de las burbujas es producir un buen mezclado del catalizador sólido en la fase emulsión. Sin embargo, las burbujas son también responsables por algunas perdidas de calor del sistema debido a la transferencia de calor entre las fases burbuja y emulsión.

Además se hacen las siguientes suposiciones para facilitar la modelación del regenerador:

- Las partículas del catalizador en el lecho denso están perfectamente mezcladas debido al recicle del ciclón como también a su propia circulación dentro del lecho.
- Los gases tanto en la fase emulsión como burbuja están en flujo tapón
- Y el gas en el regenerador consiste de oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de agua y nitrógeno.
- La presión es constante.

Las propiedades hidráulicas como la altura del lecho, las fracciones volumétricas de la fase y velocidades representan los elementos principales de la modelación para el regenerador porque estas están muy ligadas a los balances de masa y energía en el lecho. Pero la descripción detallada de estas es bastante complicada debido a la complejidad inherente del fenómeno de fluidización. En este trabajo se utilizó una correlación empírica entre la fracción volumétrica y la velocidad promedio de gas superficial desarrollada por regresión no lineal de datos experimentales usada por In-Su Han, Chang-Bock Chung (2001).

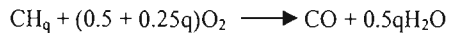
La fracción volumétrica de la fase burbuja es predicha por la siguiente expresión propuesta para burbujas rápidas y partículas tipo Geldart A (correspondientes a la mayoría de los catalizadores de una FCC) (Davidson & Harrison, 1963; Kunii & Levenspiel, 1991):

$$\varepsilon_b = \frac{u_{rs} - u_{mf}}{u_b - u_{mf}}$$

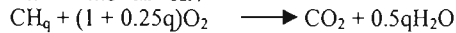
Donde la velocidad mínima de fluidización u_{mf} y la velocidad de ascenso de burbuja u_b puede ser estimado por expresiones empíricas en la literatura (Kunii & Levenspiel, 1991).

3.2.2.2 Cinética del quemado de coque en el regenerador

El coque típico consiste de varios componentes químicos incluyendo hidrocarburos, componentes sulfúricos y nitrogenados. Ya que los hidrocarburos son dominantes, pero, para el presente el coque es asumido que tenga una fórmula CH_q y el quemado de acuerdo a los esquemas de reacción siguientes (Weisz & Goodwin, 1963, 1966a; Weisz, 1966b; Hano et al, 1975):



$$R_{1i} = k^*_{1RG} C_{cki} C_{O_2i}$$

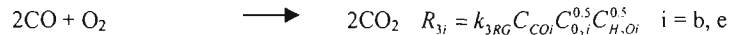


$$R_{2i} = k^*_{2RG} C_{cki} C_{O_2i}, \quad i = e,$$

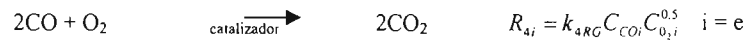
Donde las constantes de reacción pueden ser representadas por

$$k^*_{1RG} = \frac{k_{1RG}}{1 + \sigma} \quad \text{y} \quad k^*_{2RG} = \frac{k_{1RG}\sigma}{1 + \sigma}$$

Además de la reacción de quemado de coque, ahí toma lugar la reacción de oxidación del monóxido de carbono. Esta puede tomar la forma de oxidación homogénea sobre las fases gas con la cinética propuesta por Howard, Williams, y Fine (1973)



O la oxidación heterogénea en la presencia del catalizador el cual contiene pequeñas cantidades de promotores de oxidación como vanadio, níquel o cobre. Krishna y Parkin (1985), y Ali y Rohani (1997) reporto la siguiente cinética de oxidación heterogénea:



Las ecuaciones para el modelo del regenerador son las siguientes:

Balances de masa

Para la fase emulsión:

Inicialmente el término R_{ie} no contiene el término ϵ_e

$$A_e \Delta z \epsilon_e \frac{\partial C_{ie}}{\partial t} = \epsilon_e Q C_{ie} - \epsilon_e Q (C_{ie} + \Delta C_{ie}) + K_1 A_c \Delta z (C_{ib} - C_{ie}) + A_c \Delta z R_{ie}$$

después de un reacomodo

$$\frac{\partial C_{ie}}{\partial t} = -u_e \frac{\Delta C_{ie}}{\Delta z} + \frac{K_1}{\epsilon_e} (C_{ib} - C_{ie}) + R_{ie}$$

tomando el limite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$, queda la ecuación

$$\frac{\partial C_{ie}}{\partial t} = -u_e \frac{\partial C_{ie}}{\partial z} + \frac{K_l}{\varepsilon_e} (C_{ib} - C_{ie}) + R_{ie}$$

$$\frac{dC_{ie}}{dz} = \frac{K_l}{u_e \varepsilon_e} (C_{ib} - C_{ie}) + \frac{R_{ie}}{u_e} \quad \text{para estado estacionario}$$

$$i = O_2, CO, CO_2, H_2O, N_2$$

donde

$$R_{O_2e} = \frac{-\rho_c \varepsilon_c}{\varepsilon_e} ((0.5 + 0.25q)r_{1e} / M_{ck} + (1 + 0.25q)r_{2e} / M_{ck} + 0.5r_{4e}) - 0.5r_{3e}$$

$$R_{COe} = \frac{\rho_c \varepsilon_c}{\varepsilon_e} (r_{1e} / M_{ck} - r_{4e}) - r_{3e}$$

$$R_{CO_2e} = \frac{\rho_c \varepsilon_c}{\varepsilon_e} (r_{2e} / M_{ck} + r_{4e}) + r_{3e}$$

$$R_{H_2Oe} = \frac{\rho_c \varepsilon_c q}{\varepsilon_e M_{ck}} (0.5r_{1e} + 0.5r_{2e})$$

$$R_{N_2} = 0$$

con las condiciones iniciales

$$C_{ie}^{(0,z)} = C_{ie}^-$$

y condiciones de frontera

$$C_{ie}^{(t,0)} = \int_{ie}^0 \frac{P_{RRG}}{M_{RG}^0}$$

Para la fase burbuja:

$$A_e \Delta z \varepsilon_b \frac{\partial C_{ib}}{\partial t} = Q C_{ib} - Q(C_{ib} + \Delta C_{ib}) + A_e \Delta z \varepsilon_e (1 - \varepsilon_b) K_l (C_{ie} - C_{ib}) + A_e \Delta z \varepsilon_b R_{ib}$$

después de un reacomodo

$$\frac{\partial C_{ib}}{\partial t} = -\frac{u_b}{\varepsilon_b} \frac{\Delta C_{ib}}{\Delta z} + \frac{\varepsilon_e (1 - \varepsilon_b) K_l}{\varepsilon_b} (C_{ie} - C_{ib}) + R_{ib}$$

tomando el limite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$, queda la ecuación

$$\frac{\partial C_{ib}}{\partial t} = -\frac{u_b}{\varepsilon_b} \frac{\partial C_{ib}}{\partial z} + \frac{\varepsilon_e(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} K_1 (C_{ie} - C_{ib}) + R_{ib}$$

$$\frac{dC_{ib}}{dz} = \frac{\varepsilon_e(1-\varepsilon_b)}{u_b} K_1 (C_{ie} - C_{ib}) + \frac{\varepsilon_b}{u_b} R_{ib} \quad \text{para el estado estacionario}$$

$i = O_2, CO, CO_2, H_2O, N_2$

donde

$$R_{O_2,b} = -0.5r_{3b}$$

$$R_{CO,b} = -r_{3b}$$

$$R_{CO_2,b} = r_{3b}$$

$$R_{H_2O,b} = 0$$

$$R_{N_2,b} = 0$$

con las condiciones iniciales

$$C_{ib}^{(0,z)} = C_{ib}^z$$

y condiciones de frontera

$$C_{ib}^{(r,0)} = \int_{ib}^0 \frac{\rho_{RG}}{M_{RG}^0}$$

En las anteriores ecuaciones, las velocidades de reacción están dadas por las siguientes expresiones:

$$r_{1e} = \frac{k_{1RG} C_{ck} C_{O_2e}}{1 + \sigma}$$

$$r_{2e} = r_{1e} \sigma$$

$$r_{3e} = k_{3RG} C_{COe} C_{O_2e}^{0.5} C_{H_2Oe}^{0.5}$$

$$r_{3b} = k_{3RG} C_{COb} C_{O_2b}^{0.5} C_{H_2Ob}^{0.5}$$

$$r_{4e} = k_{4RG} C_{COe} C_{O_2e}^{0.5}$$

donde la dependencia de temperatura de las constantes de velocidad es asumida del tipo Arrhenius:

$$k_{i,RG} = k_{i,0,RG} e^{\frac{-E_{i,RG}}{RT}} \quad i = 1,3,4 \quad j = e, b$$

Balace de coque

$$A\Delta z \varepsilon_c \frac{\partial C_{ck}}{\partial t} = Q_s C_{ck} - Q_s (C_{ck} + \Delta C_{ck}) - A\Delta z \varepsilon_c (r_{1e} + r_{2e})$$

después de un reacomodo

$$\frac{\partial C_{ck}}{\partial t} = -\frac{u_s}{\varepsilon_c} \frac{\Delta C_{ck}}{\Delta z} - (r_{1e} + r_{2e})$$

tomando el limite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$, queda la ecuación

$$\frac{\partial C_{ck}}{\partial t} = -\frac{u_s}{\varepsilon_c} \frac{\partial C_{ck}}{\partial z} - (r_{1e} + r_{2e})$$

$$\frac{dC_{ck}}{dz} = -\frac{\varepsilon_c}{u_s} (r_{1e} + r_{2e})$$

para el estado estacionario

C.I :

$$C_{ck}^{(0,z)} = C_{ck}^i$$

C.F :

$$C_{ck}^{(r,0)} = C_{ck}^r$$

Balances de Energía

$$A_b \varepsilon_b \Delta z \rho_{gRG} c p_g \frac{\partial T_b}{\partial t} = Q \rho_{gRG} c p_g (T_b - (T_b + \Delta T_b)) + A_b \Delta z (1 - \varepsilon_b) a_c h (T_e - T_b) + A_b \varepsilon_b \Delta z r_{3b} \Delta H_{r3}$$

después de un reacomodo

$$\frac{\partial T_b}{\partial t} = -\frac{u_b}{\varepsilon_b} \frac{\Delta T_b}{\Delta z} + \frac{a_c h (T_e - T_b) (1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b \rho_{gRG} c p_g} + \frac{r_{3b} \Delta H_{r3}}{\rho_{gRG} c p_g}$$

tomando el limite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$, queda la ecuación

$$\frac{\partial T_b}{\partial t} = -\frac{u_b}{\varepsilon_b} \frac{\partial T_b}{\partial z} + \frac{a_c h (T_e - T_b) (1 - \varepsilon_b)}{(\varepsilon_b \rho_{gRG} c p_g)} + \frac{r_{3b} \Delta H_{r3}}{\rho_{gRG} c p_g}$$

$$\frac{dT_b}{dz} = \frac{a_c h (T_e - T_b) (1 - \varepsilon_b)}{(u_b \rho_{gRG} c p_g)} + \frac{\varepsilon_b r_{3b} \Delta H_{r3}}{u_b \rho_{gRG} c p_g}$$

para estado estacionario

C.I :

$$T_b(0, z) = T_b(z)$$

C.F :

$$T_b(t, 0) = T_{air_feed}$$

$$(\rho_c \epsilon_c c p_c + \rho_{gRG} (\epsilon_b + \epsilon_e) c p_{gRG}) \frac{\partial T_c}{\partial t} = - (u_s \rho_c c p_c + u_{gRG} \rho_{gRG} c p_{gRG}) \frac{\partial T_c}{\partial z} + a_v h (T_b - T_c) \epsilon_b + \frac{\rho_c \epsilon_c}{M_{ck}} (r_{1e} \Delta H_{r1} + r_{2e} \Delta H_{r2}) + (\epsilon_b + \epsilon_e) r_{3e} \Delta H_{r3} + \rho_c \epsilon_c r_{4e} \Delta H_{r4}$$

edo.estacionario :

$$(u_s \rho_c c p_c + u_{gRG} \rho_{gRG} c p_{gRG}) \frac{dT_c}{dz} = a_v h (T_b - T_c) \epsilon_b + \frac{\rho_c \epsilon_c}{M_{ck}} (r_{1e} \Delta H_{r1} + r_{2e} \Delta H_{r2}) + (\epsilon_b + \epsilon_e) r_{3e} \Delta H_{r3} + \rho_c \epsilon_c r_{4e} \Delta H_{r4}$$

C.I :

$$T_c(0, z) = T_c(z)$$

C.F :

$$T_c(t, 0) = T^{riser_top}$$

Ya que las ecuaciones presentadas anteriormente incluyen fracciones volumétricas y velocidades de las fases en el lecho denso, estas se correlacionan con otras variables de proceso. Primero, se explicita el requerimiento que las fracciones volumétricas del catalizador, fase emulsión y fase burbuja suman la unidad en cualquier posición:

$$\epsilon_c + \epsilon_e + \epsilon_b = 1 \text{ para } 0 \leq z \leq H_D$$

Esto es evidente de la suposición del perfecto mezclado para el catalizador que tiene una fracción volumétrica constante. Una correlación empírica entre la fracción volumétrica y la velocidad de gas superficial fue utilizada:

$$\epsilon_c = 0.3418 * \exp(-0.975 * U_{gRG}^*) + 0.1592$$

$$U_{gRG}^* = 1 / H_D \int_0^{H_D} u_{gRG}(z) dz$$

La fracción volumétrica de la fase burbuja es predicha por la siguiente expresión propuesta para las partículas del tipo A Geldart (Davidson & Harrison, 1963; Kunii & Levenspiel, 1991) :

$$\epsilon_b = \frac{u_{rg} - u_{mf}}{u_b - u_{mf}}$$

donde la velocidad mínima de fluidización y la velocidad de ascenso de burbuja están dadas por:

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_c - \rho_{gRG}) g \epsilon_{mf}^3 \phi^2}{150 \mu_{gRG} (1 - \epsilon_{mf})}$$

$$u_b = u_{gRG} - u_{mf} + 0.711 \sqrt{g d_b}$$

d_b denota el diámetro de la burbuja y es correlacionado por la posición axial en el lecho (Kunii & Levenspiel, 1991):

$$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{b0}) \exp(-0.3z / D_{RG})$$

donde el diámetro de burbuja inicial d_{b0} en el inicio del lecho y el diámetro máximo de burbuja d_{bm} en la parte final del lecho, están dados por un distribuidor de platos perforados como sigue (Kunii & Levenspiel, 1991):

$$d_{b0} = 0.00376 * (u_{RG0} - u_{mf})^2;$$

$$d_{bm} = 0.59 * (u_{RG(Hd)} - u_{mf})^{0.4} D_{RG}^{0.8}$$

Finalmente la velocidad gas emulsión intersticial puede ser fácilmente calculada del balance de masa en el lecho:

$$u_e = \frac{u_{gRG} - \epsilon_b u_b}{\epsilon_c}$$

Junto con las anteriores se presenta las características restantes para el lecho: estas se calcularon sobre la base de la velocidad de flujo de aire molar hacia el regenerador. Densidad molar del gas, de la ley de gas ideal (lb mol / ft³):

$$\rho_g = P_{rgn} / RT_{rgn}$$

La velocidad linear superficial (ft/s):

$$u_{gRG} = F_{air} / \rho_g A_{rgn}$$

La fracción de vacío en la fase densa de King (1989):

$$\epsilon_{den} = (0.305 u_{gRG} + 1) / (0.305 u_{gRG} + 2)$$

La densidad del catalizador en la fase densa (lb / ft³):

$$\rho_{den} = \rho_c (1 - \epsilon_{den})$$

Aunque no se considera la fase diluida se calcula la densidad de esta fase para el calculo de la altura del lecho denso (McFarlane et al, 1993):

$$\rho_{dil} = \text{Max}(0, 0.582 u_{gRG} - 0.878) \quad (\text{lb} / \text{ft}^3)$$

Fracción en la fase diluida:

$$\epsilon_{dil} = \rho_{dil} / \rho_c$$

Altura del lecho denso (ft):

$$z_{bed} = \min \left\{ z_{cvt}, \frac{W_{rgn} - \rho_{dil} A_{rgn} z_{cvt}}{A_{rgn} (\rho_{den} - \rho_{dil})} \right\}$$

3.3 Algoritmo de solución para el estado estacionario

En la figura 3.3 se muestra el esquema de simulación para el sistema riser – regenerador, el algoritmo aplicado es el siguiente:

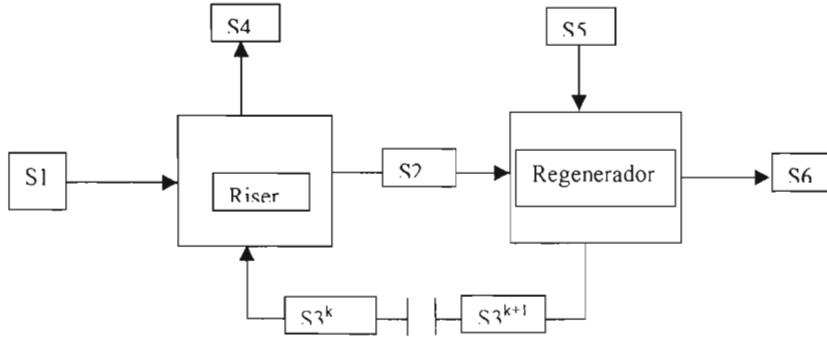


Figura 3.3

1. Se seleccionó la corriente $S3^k$ como la corriente de corte [Westerberg (1979)] para el método de sustitución sucesiva, para la cuál se propusieron un conjunto de valores Asociados a la composición y temperatura.
2. Se resolvió el módulo riser que representa al reactor (riser) para las corrientes S1 (alimentación de gasóleo al proceso global) y la recirculación (corriente de corte) $S3^k$ para generar la composición y temperatura de S2 y S4 (corriente de productos del reactor), se aplico la discretización a las ecuaciones diferenciales con el método de colocación ortogonal del modelo del riser con sus respectivas condiciones de frontera, para obtener un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales y para su solución se aplicó el método de Broyden con la forma general:

$$\Delta X^k = - H^k F^k \quad \text{para } X^{k+1} = X^k + \Delta X^k$$

Donde H^k es el hessiano del conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales.

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

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

X^{k-1} es el vector de variables del modelo del riser para el punto k + 1 del proceso iterativo.

F^k es el vector de funciones del sistema de ecuaciones algebraicas no lineales del modelo del riser evaluadas en el punto X^k .

En el anexo se presenta en mayor detalle la discretización de las ecuaciones. el desglose de la notación vectorial y archivos en formato m-file para el modelo del riser.

Además para eliminar la rigidez del sistema se propuso un cambio de variable para la temperatura con la forma adimensional dada por:

$$t = \frac{T}{T_{feed}}$$

3. A partir del flujo de alimentación de aire (S5) y la corriente S2 se resuelve el módulo del regenerador donde se encuentran las ecuaciones diferenciales para la regeneración del catalizador, este conjunto de ecuaciones al igual que el riser, fue discretizado con el método de colocación ortogonal y se procedió a resolverlo igualmente con el método de Broyden. También se propuso el cambio de variable para la temperatura en su forma adimensional con respecto a la temperatura de alimentación del gasoleo. El cual genera las corrientes S6 y S3^{k+1}.

4. Como criterio de convergencia para la corriente de corte, se busca que la norma del cociente entre la diferencia de los valores de la corriente S3^{k+1} con S3^k y S3^{k+1} satisfaga una tolerancia 1*10⁻⁴ que en forma compacta se escribe como:

$$\| (S3_i^{k+1} - S3_i^k) / S3_i^{k+1} \| \leq 10^{-4}$$

El conjunto de valores utilizados para el modelo de simulación son los siguientes [Froment (1990), Arbel(1995), Krishna(1985),Chang-Bock Chung(2001)]

Argn = 590 ft2	Ftf = 131 lb/s	Taire = 300 °C
Aris = 6.4 ft2	Hris=120 ft	Prgn = 45.38 psia
Hevap = 150 BTU /lb	Tfeed= 670 °F	Wrgn= 274000 lb
Cpfi= 0.82 BTU/lb °F	Cpfi= 0.81 BTU/lb °F	rhop= 81.4685
Priser = 44.7 psia	C/O = 6.5	Frgc = Ftf * C/O
Cpc= 1.15 KJ/Kg K	Ecc = 1987 BTU/lbmol R	Kccc0 = 0.64176
Mwc = 12 lb/lbmol	Kh = 12.8	zcyc = 49 ft
Mwair = 28.97 lb/lbmol	Lrgn = 18 m	Drgn = 8.13 m
Fair = Ftf * 0.545/ Mwair	hb= 0.84 KJ/s m2K	av= 6/7e-5 m-1
Kbe= 1.5 s-1	phi = 0.86	dp = 0.007 cm

Tabla 3.1 Parámetros cinéticos para las reacciones de oxidación y quemado de coque

	Factor de frecuencia	Energía de activación
Reacción de quemado de coque	1.4 X 10 ⁸ m ² /Kg mol s	125000KJ/Kg mol
Oxidación de CO no catalítica	3.5 X 10 ⁹ m ³ /Kg mol s	165000 KJ/Kg mol
Oxidación de CO catalítica	247.75 m ^{4.5} /Kg mol 0.5 Kgs	70480 KJ/Kg mol

Proporción molar CO2/CO sigma = 0.000953 exp(5585/T)

Calores de formación

$$\Delta H_{fck} = -4800.22 + 16.1T \text{ KJ/Kgmol}$$

$$\Delta H_{fO_2} = -10364.88 + 34.60T + 0.00055T^2 \text{ KJ/Kgmol}$$

$$\Delta H_{fCO} = -118975.04 + 27.61T + 0.00251T^2 \text{ KJ/Kgmol}$$

$$\Delta H_{fCO_2} = -406909.11 + 43.26T + 0.00575T^2 \text{ KJ/Kgmol}$$

$$\Delta H_{fH_2O} = -25111.38 + 34.39T + 0.000315T^2 \text{ KJ/Kgmol}$$

Capacidades caloríficas KJ/KgK

$$C_{pO_2} = 1.081 + 0.000034T$$

$$C_{pCO} = 0.986 + 0.00018T$$

$$C_{pCO_2} = 0.983 + 0.00026T$$

$$C_{pH_2O} = 1.91 + 0.000035T$$

$$C_{pN_2} = 0.971 + 0.00015T$$

Concentraciones iniciales para el regenerador

$$C_{O_2e} = 0.0005 \text{ Kgmol /m}^3$$

$$C_{COe} = 0.0003 \text{ Kgmol /m}^3$$

$$C_{CO_2e} = 0.004 \text{ Kgmol /m}^3$$

$$C_{H_2Oe} = 0.003 \text{ Kgmol /m}^3$$

$$C_{N_2e} = 0.02 \text{ Kgmol /m}^3$$

$$C_{O_2b} = 0.0005 \text{ Kgmol/m}^3$$

$$C_{CO_b} = 0.0003 \text{ Kgmol/m}^3$$

$$C_{CO_2b} = 0.004 \text{ Kgmol/m}^3$$

$$C_{H_2O_b} = 0.003 \text{ Kgmol/m}^3$$

$$C_{N_2b} = 0.02 \text{ Kgmol/m}^3$$

CAPITULO 4 RESULTADOS

4.1 Perfiles de composición para el riser

La solución del modelo diferencial del reactor de desintegración catalítica se muestra a continuación en forma gráfica, de la figura 4.1 a la 4.4 se pueden ver las fracciones de los componentes pesados: parafínicos, nafténicos, sustituyentes aromáticos y aromáticos, respectivamente; este conjunto, llamado HFO (Heavy Fuel Oil) se encuentra resumido en la figura 4.5, con la diferencia que esta última tiene en la abscisa la distancia dimensional y en las anteriores es adimensional, referida a la longitud del reactor. Debe hacerse notar que son más reactivos los compuestos aromáticos, ya que en un inicio tiene la mayor fracción y al final presenta la fracción más baja, le sigue un comportamiento semejante el conjunto de compuestos nafténicos y en el caso de los aromáticos con anillos sustituyentes son prácticamente constantes a lo largo del proceso de reacción.

Figura 4.1 Ph vs distancia adimensional

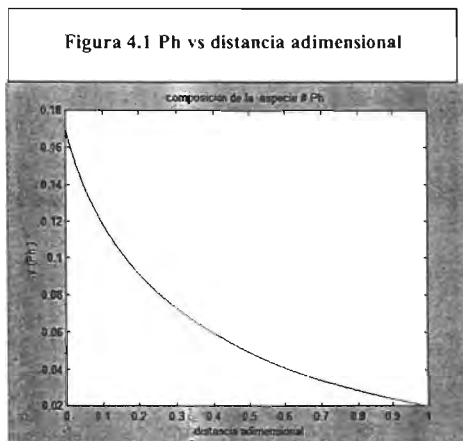


Figura 4.2 Nh vs distancia adimensional

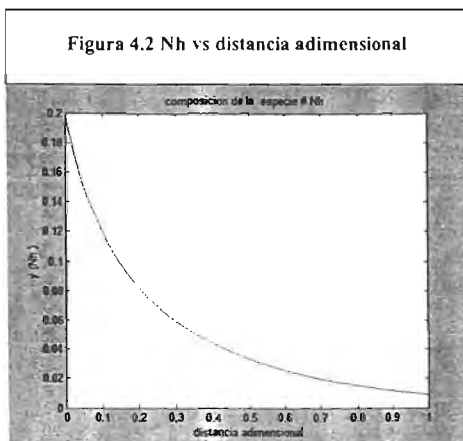


Figura 4.3 A_h vs distancia adimensional

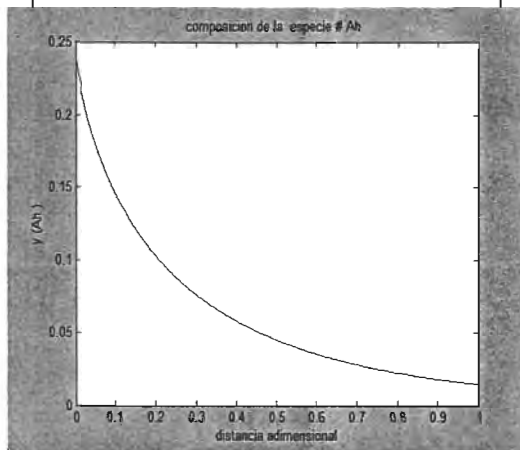
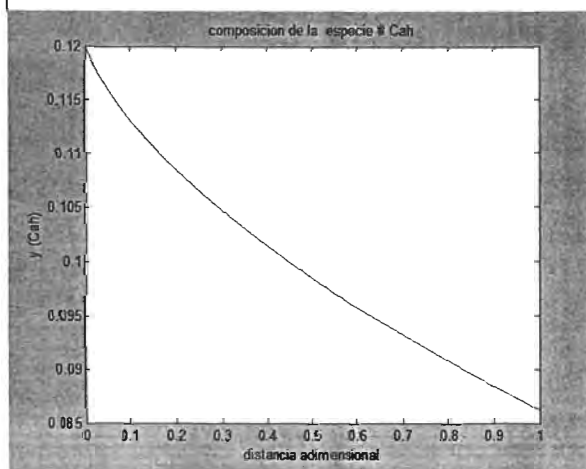
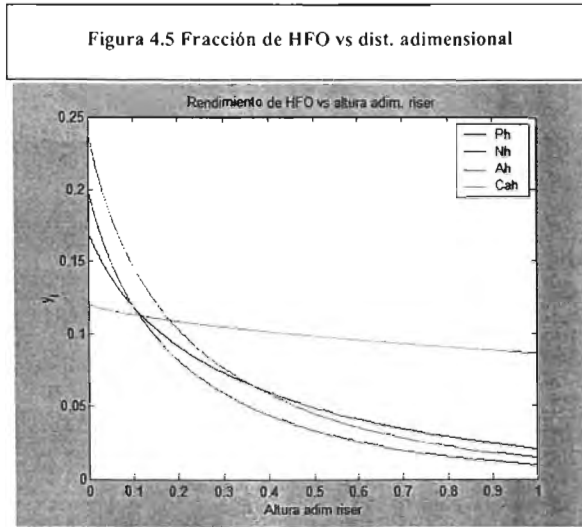


Figura 4.4 C_{Ah} vs distancia adimensional





En las figuras 4.6 a 4.9 se muestra el resultado de la variación de las fracciones de los compuestos ligeros parafínicos, nafténicos, aromáticos con sustituyentes y aromáticos, respectivamente; al conjunto de estos componentes se les llama LFO (Light Fuel Oil) y está representado en la figura 4.10; se puede ver que hay un incremento suave de la fracción de los aromáticos debido a la desintegración de los aromáticos pesados, así que este es la fuente principal de la producción de coque indeseable, debido a que obstruye los sitios activos del catalizador. Los componentes parafínicos y nafténicos muestran una respuesta decreciente en su fracción a lo largo del reactor, lo cual es razonable ya que producen tanto gasolina como coque.

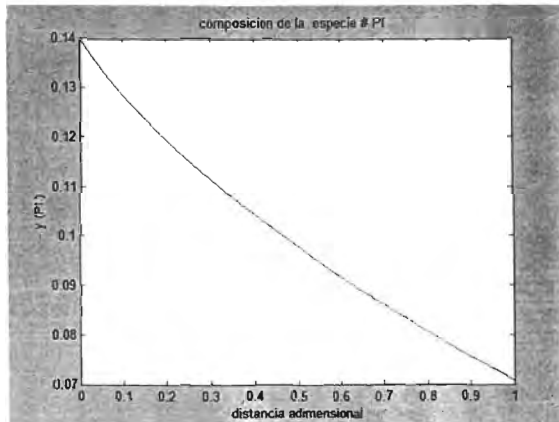


Figura 4.6 PI vs dist. adimensional

Figura 4.7 NI vs dist. adimensional

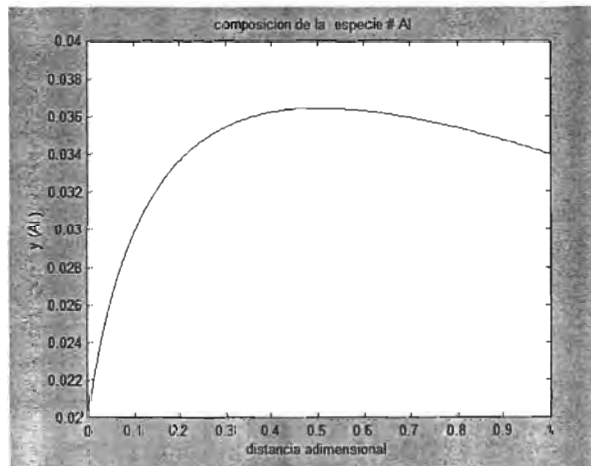
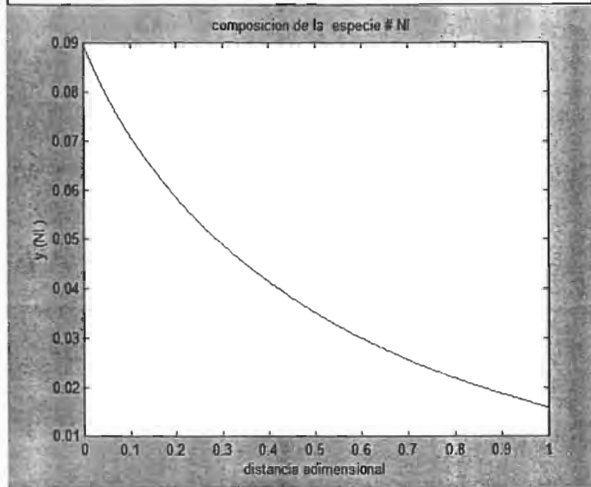


Figura 4.8 AI vs dist. adimensional

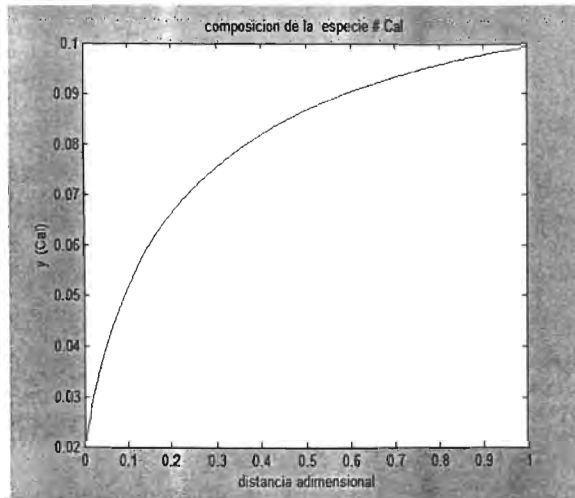


Figura 4.9 Cal vs dist. adimensional

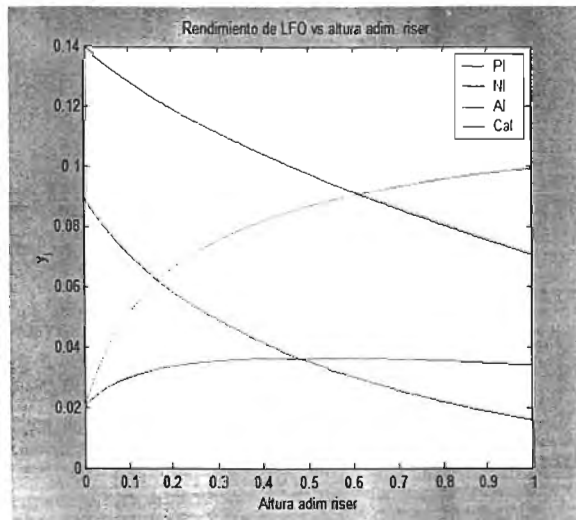


Figura 4.10 LFO vs dist. adimensional

A continuación se muestran las gráficas de las fracciones de gasolina y coque a lo largo del reactor figuras 4.11 y 4.12, respectivamente.

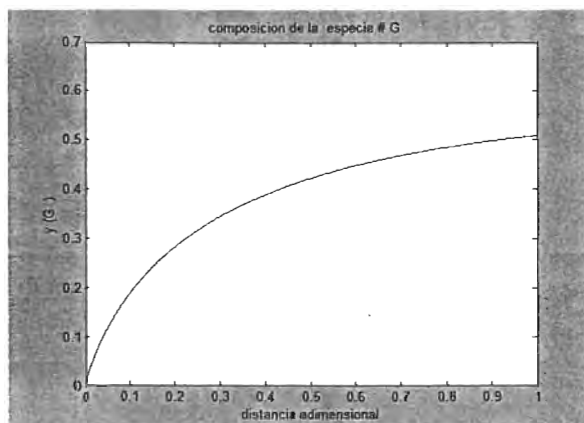


Figura 4.11 Gasolina vs dist. adimensional

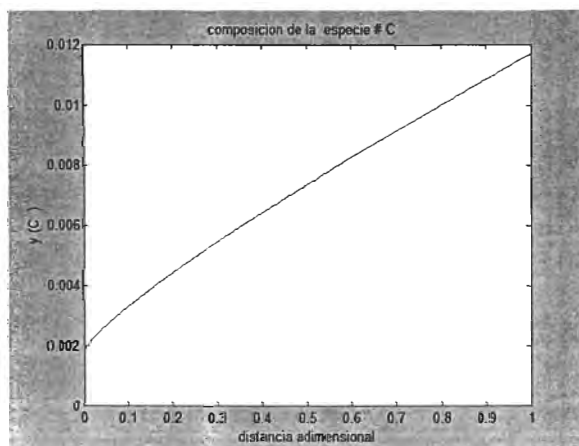


Figura 4.12 coque vs dist. adimensional

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

La fracción de gasolina a la salida del reactor es de 0.5085, de la cual el 50% se obtiene tan solo en el 20% de avance en el reactor, el catalizador favorece la conversión hacia gasolina, pero como se vio en la figura anterior, se da una rápida generación del coque en esta zona debido a la alta reactividad de los compuestos nafténicos y aromáticos con grupos sustituyentes, ambos pesados.

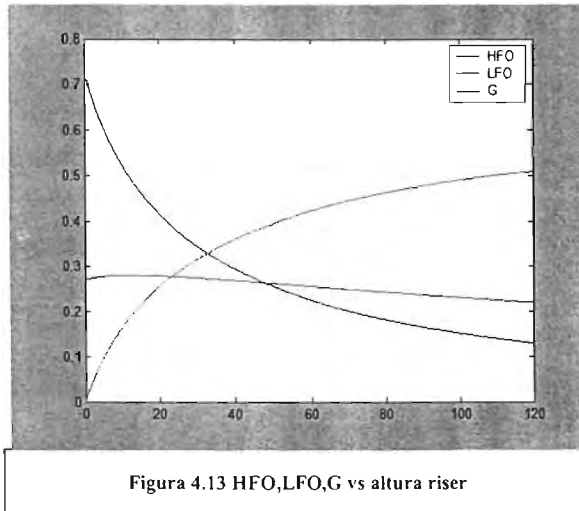


Figura 4.13 HFO,LFO,G vs altura riser

En la figura 4.13 se muestran las fracciones de los conjuntos de componentes pesados (HFO), ligeros (LFO) y de la gasolina, como ya se mencionó anteriormente, la fracción de los ligeros se mantiene aproximadamente constante, aun a pesar de que contribuyen a la producción de gasolina, debido a que estos se producen de la desintegración de los pesados.

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

4.2 Perfiles de temperatura para el reactor y regenerador

La figura 4.14 se muestra el perfil de temperatura en la dirección axial del reactor, con una caída en la temperatura entre la entrada y salida, ya que la reacción es endotérmica.

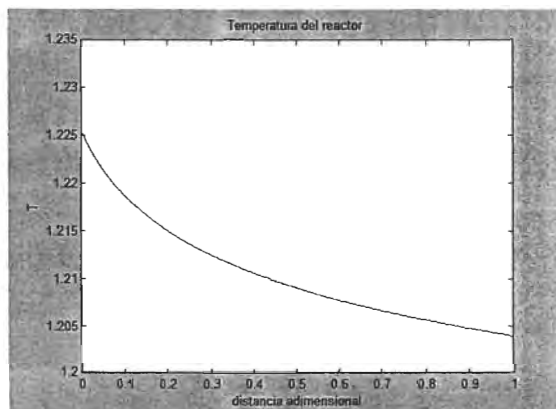


Figura 4.14 Temperatura adimensional vs dist. adimensional

A continuación el contenido del coque en el regenerador; las temperaturas de emulsión y burbuja figuras 4.15, 4.16 y 4.17 respectivamente.

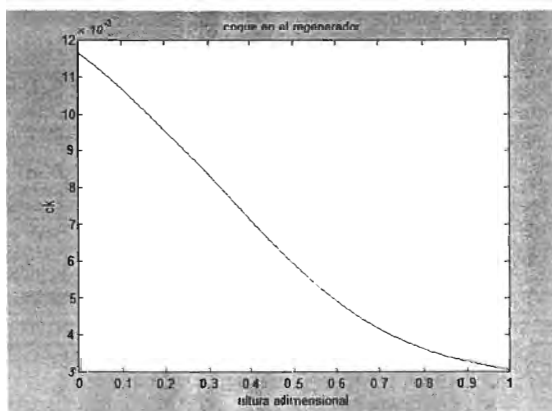


Figura 4.15

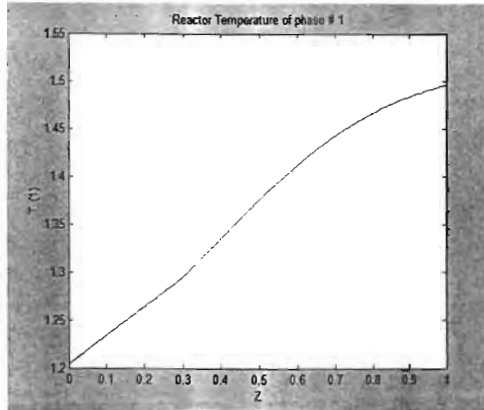


Figura 4.16

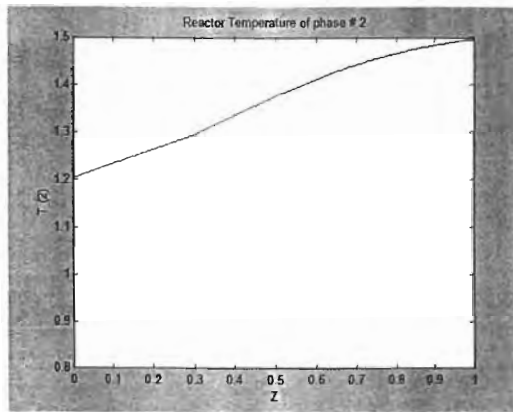


Figura 4.17

CONCLUSIONES

La aplicación del esquema de simulación basado en el enfoque modular secuencial permitió resolver para régimen estacionario el sistema riser – regenerador, para el cuál la parte más crítica corresponde a la descripción de la cinética del esquema de reacción, pues la confiabilidad sobre la rapidez de aparición o transformación de los conjuntos de especies seleccionadas son representativas de las fracciones del gasóleo.

Al comparar la solución del modelo diferencial con lo reportado por Gross (1981), se encontró que los resultados son ligeramente menores para los valores de temperatura obtenidos, sin embargo los perfiles de composición son bastantes buenos al compararse con los reportados por Froment (1990). Las desviaciones más grandes se registraron para la producción del coque, esto es debido a la función utilizada del trabajo de Jacob (1976) y es particular de un tipo de gasóleo, así para corregir la desviación, se debe caracterizar completamente la alimentación.

En el primer tercio del avance del riser se lleva a cabo aproximadamente el 35% de la conversión total, refleja la alta reactividad de las fracciones pesadas para la formación de componentes ligeros y la gasolina, componente de interés, pero también se forma en esta parte la mayor cantidad de coque, componente indeseable, pues inhibe los sitios activos del catalizador.

Las fracciones de los componentes ligeros, correspondientes al conjunto LFO, permanecen aproximadamente constantes a lo largo del reactor debido a que se forman de la desintegración de las especies pesadas.

Se presento un modelo de parámetro distribuido para el regenerador usando la teoría de las dos fases y las correlaciones donde se describe su hidrodinámica.

Esta fue la aportación más importante, pues en la mayoría del modelado del regenerador este se le considera como un reactor de tanque agitado.

En anteriores trabajos algunas propiedades de fluidización solo las reportaban con valores típicos para simulaciones, en este trabajo se calcularon para saber su influencia dentro del regenerador.

Las propiedades calculadas estuvieron acorde con valores típicos de operación en el regenerador.

Para los perfiles de temperatura en el regenerador, la temperatura de emulsión y la temperatura de burbuja alcanzan el equilibrio a la entrada del mismo.

Los resultados se compararon con Froment (1990) donde se presentan pequeñas variaciones debido a las condiciones de operación y algunas simplificaciones en cuanto al modelado.

Bibliografia

- A.F. errazu, H.I. de la Lasa and F. Sarti
A fluidized Bed Catalytic Cracking Regenerator Model Grid Effects
The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 57, April, 1979, pp.191-197
- Ajay Gupta, D. Subba Rao
Model for the performance of a fluid catalytic cracking (FCC) riser reactor: effect of feed atomization
Chemical Engineering Science 56 (2001) pp. 4489-4503
- Alberto P. Blasetti
Multitubular Reactor Exchanger for FCC: Design and Kinetic Modelling
PhD Thesis Dissertation, the University of Western Ontario, London, Ontario, Canada
1994
- Arcot R. Balakrishnan and David C.T. Pei
Fluid Particle Heat Transfer In Gas Fluidized Beds.
The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 53, April, 1975, pp.231-233
- A.R. Secchi , M.G. Santos , G.A. Neumann , J.O. Trierweiler
A dynamic model for a FCC UOP stacked converter unit
Computers and Chemical Engineering 25 (2001) pp. 851-858
- Beth Ann Watson
Mechanistic modelling of catalytic cracking chemistry
PhD Thesis Dissertation, the University of Delaware, 1996
- C. Chavarie and J.R. Grace
Interphase mass transfer in a gas-fluidized bed
Chemical Engineering Science, 1976, Vol. 31, pp. 741-749
- Daizo Kunii and Octave Levenspiel
Circulating fluidized-bed reactors.
Chemical Engineering Science, Vol. 52, No. 15, pp. 2471-2482, 1997
- Dimitris K. Liguras and David T. Allen
Structural Models for Catalytic Cracking. 1. Model Compound reactions.
Ind. Eng. Chem. Res. 1989, Vol. 28, No. 6, pp. 665-673
- Dimitris K. Liguras and David T. Allen
Structural Models for Catalytic Cracking. 2. Reactions of simulated Oil mixtures.
Ind. Eng. Chem. Res. 1989, Vol. 28, No. 6, pp. 674-683
- D.E. W. Vaughan, Exxon Research and Engineering Co., Annandale, NJ 08801
The synthesis and manufacture of zeolites.
Chemical Engineering Progress, February 1988, pp. 25-31

D.S.J. Jones

ELEMENTS OF PETROLEUM PROCESSING

John Wiley & Sons

Felipe López Isunza

Dynamic Modelling of an industrial Fluid Catalytic Cracking Unit

Computers & Chemical Engineering 1992

Froment G.F & Bischoff, K.B.

Chapter 13 Fluidized Bed and Transport reactors

Chemical Reactor Analysis and Design, Wiley series in chemical engineering

F.Z. Tatrai, P. A. Lant, P.L. Lec, I.T. Cameron and R.B. Newell

A lumped parameter model for model IV Fluid Catalytic Cracking Units.

Computers chemical engineering, Vol. 18, suppl.. pp. s177-s181,1994

Gianni Astarita and Stanley I. Sandler

Kinetic Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures

Proceedings of an ACS Symposium on Kinetic and Thermodynamic Lumping of

Multicomponent Mixtures, Atlanta,GA, April 15,1991

Elsevier Science Publishers B.V., 1991

GRACE petroleum Chemicals department

Cat Cracker heat and material balance calculation

H.Ali, S. Rohani and J.P. Corriou

Modelling and control of a riser type fluid catalytic cracking (fcc) unit.

Trans IchemE, Vol. 75, Part A, may 1997, pp. 401-412

Hano, T., Nakashio, F, & Kusunoki, K (1975)

The burning rate of coke deposited on zeolite catalyst

Journal of Chemical Engineering, Japan, 8, 127

Hany I. Farag

Catalytic Cracking of hydrocarbons with novel metal traps

PhD Thesis Dissertation, the University of Western Ontario, London, Ontario, Canada

1993

In-Su Han, Chang-Bock Chung, James B. Riggs

Modeling of a fluidized catalytic cracking process

Computers and Chemical Engineering 24 (2000) pp. 1681-1687

Jinsen Gao, Chunming Xu, Shixiong Lin, and Guanghua Yang

Advanced Model for turbulent Gas-Solid Flow and Reaction in FCC Riser Reactors

AIChE Journal, 1999, vol. 45, No.5 pp. 1095-1112

Joben Chaves Penteado, Luciano F. S. Rossi, Cezar O. R. Negrao

Numerical Modelling of a FCC regenerator

Jorge Ancheyta Juárez, Felipe López Isunza, Enrique Aguilar Rodríguez
5 Lump kinetic model for gas oil catalytic cracking
Applied Catalysis A: General 177 (1999) pp. 227-235

J.R. Grace
Fluidized Bed Reactor Modeling.
American Chemical Society, 1981

Kunii, D., & Levenspiel, O.
Fluidization engineering (2da edición)
Boston: Butterworth-Heinemann

Lee, J., L-S., Che, Y. W. , Haug, T-N and Pan W-Y
Four Lump kinetic model for fluid catalytic cracking process
Canadian Journal Chemical Engineering, 67, pp. 615-619

Mahmoud M. El-Halwagi and mahmoud A. El-Rifai
Mathematical modeling of catalytic fluidized-bed reactors-I. The multistage three
phase model
Chemical Engineering Science. Vol. 43, No.49, pp. 2477-2486,1988.

Martín Rivera Toledo
Modelo Reactor-regenerador para plantas fcc
Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 2003

Masayuki Horio and Akira Nonaka, Yoshitaka Sawa and Iwao Muchi
A new similarity rule for fluidised bed scale-up.
AIChE Journal, September 1986, Vol. 32, No. 9, pp. 1466-1482

M.M. Sugungun, et al
Kinetic modeling of FCC process
Catalysis Today 43(1998), pp. 315-325

Pitaut, Nevicato, Forissier and Bernard
Kinetic Model Based on a Molecular Description for Catalytic Cracking of Vacuum
Gas Oil
Chemical Engineering Science, 49(24A), pp. 4249-4262, 1994

Rafaél Maya-Yescas, Felipe López Isunza
Comparison of two dynamic models for FCC units
Catalysis Today Vol.38 (1997) pp. 137-147

Rama S. Iyer, Rein Luus and Stephen S. Woo
Optimization of a model IV fluidised catalytic cracking unit.
The Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol. 79, August 2001, pp. 542-547

Reza Sadeghbeigi
Fluid Catalytic Cracking Handbook
Design, operation, and troubleshooting of FCC Facilities
Gulf Publishing Company, Houston, Texas 1995 pp. 321

R.Krishna and J.Ellenberger

A unified approach to the scale –up of fluidised multiphase reactors.
Trans IchemE, Vol. 73, Part A, april 1995, pp. 217-221

R. Ocone And G. Astarita

Multicomponet Mixtures
Advances in Chemical Engineering, Vol. 24, 1998.

Ronald W. Breault and Virendra K. Mathur

High-velocity fluidised bed hydrodynamic modelling. 1. Fundamental studies of Ind.
pressure drop.
Eng. Chem. Res. 1989, Vol. 28, No. 6, pp. 684-688

Ronald W. Breault and Virendra K. Mathur

High-velocity fluidised bed hydrodynamic modelling. 2. Circulating Bed pressure drop
modeling.
Ind. Eng. Chem. Res. 1989, Vol. 28, No. 6, pp. 688-693

Sanjay Kumar, Ajay Chadha, Rajan Gupta, and Raj Sharma

CATCRACK: A Process Simulator for an Integrated FCC- Regenerator System
Ind. Eng. Chem. Res. 1995, 34, 3737-3748

Solomon M. Jacob, Benjamin Gross, Sterling E. Voltz and Vern W. Weekman, Jr.

A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking
AIChE Journal Vol. 22, No. 4, July 1976 pp. 701-713.

Sulaiman Al Khattaf and Hugo I. De Lasa

Diffusion and Reactivity of gas Oil in fcc catalysts.
The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 79, Junc 2001, pp. 341-348

Theologos, K. N., & Markatos, N. C.

Advanced modeling of fluid catalytic cracking riser type reactors
AIChE Journal 39, 1007, (1993)

Walter G. May Esso Research and Engineering Co., Linden N.J

Fluidized-bed reactor studies
Chemical Engineering Progress, Vol. 55. No. 12, December 1959. pp. 49-56

Wu Feng, Erik Vynckier, and Gilbert F. Froment

Single Event Kinetics of Catalytic Cracking
Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, pp. 2997-3005

ANEXOS

A continuación se muestra la discretización para una de las ecuaciones en el modelo del riser a modo de ejemplo y parte del código en MATLAB.

$$k = e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$\sum_{i=1}^{N+2} A_{ji} y_{1i} = \tau_r \phi \rho_c \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon(1 + k_h y_{4i})} \right) ((-k_{phpl} + k_{phg} + k_{phc})) y_{1i}$$

$j = 2 \dots N + 2$ para los puntos interiores y la salida

$$F^K = \sum_{i=1}^{N+2} A_{ji} y_{1i} - \tau_r \phi \rho_c \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon(1 + k_h y_{4i})} \right) ((-k_{phpl} + k_{phg} + k_{phc})) y_{1i}$$

$$X^K = [y_{1i}] \quad i = 1 \dots N + 2$$

$$X^{K+1} = [y_{1i}] \quad i = 1 \dots N + 2$$

$$\Delta X^K = (y_{obs} - y_{10}) / (N + 1) \quad i = 1 \dots N + 2$$

```
function imain_flag = PFR_1D_model_10_SS();
% PFR_1D_model_10_SS.m
func_name = 'PFR_1D_model_10_SS';
imain_flag = 0;
% Flag que controla si la función se ejecuta correctamente
i_error = 2;
% Parametros del modelo riser
[ProbDim,Reactor,Inlet,Datos,Rxn,StateInit,iFlag] = net10a;
Grid.num_pts= 4; %numero de puntos totales incluyendo los puntos internos
Grid.z = linspace(0,0,Grid.num_pts+2);
[Grid.z,iFlag_func] = set_grid_1Dn(Grid.num_pts,Reactor.len);
% Discretización para las concentraciones
State.conc = zeros(Grid.num_pts+1,ProbDim.num_species);
for ispecies = 1:ProbDim.num_species
State.conc(:,ispecies) = StateInit.conc(ispecies);
end
% Discretización para la temperatura
State.Temp = linspace(...
StateInit.Temp,StateInit.Temp,Grid.num_pts+1);
State_init = State;
[x_init,iFlag_func] = stack_state2n(State_init, ProbDim.num_species,Grid.num_pts+1);
imask_int = linspace(1,1,Grid.num_pts+1);
% valores observables para obtener la aproximación lineal de
```

```

% ecuaciones algebraicas no lineales
Outlet.conc=[0.0503;0.0331;0.1328;0.1141;0.0922;0.0296;0.0414;0.0796;0.3913;0.003];
Outlet.Temp=0.4699;
Statef.conc = zeros(Grid.num_pts+1,ProbDim.num_species);
for ispecies = 1:ProbDim.num_species
Statef.conc(:,ispecies) = Outlet.conc(ispecies);
end
Statef.Temp = linspace(...
Outlet.Temp,Outlet.Temp,Grid.num_pts+1);
State_out = Statef;
[x_out,iflag_func] = stack_state2n(State_out, ProbDim.num_species,Grid.num_pts+1);
k= repmat(1:Grid.num_pts+1,1,ProbDim.num_species+1);
%  $\Delta X^k$ 
x_guess=x_init+(x_out-x_init)/(Grid.num_pts+1).*k;%

num_fields = ProbDim.num_species + 1;

[ $\epsilon$ ,iflag_func] = calc_epsilon2( Grid.num_pts+1,imask_int,num_fields);
if (iflag_func <= 0)
iflag_converge = -1;
if (i_error > 1)
save dump_error.mat;
end
message = {func_name, ':', ...
'error ('int2str(iflag_func),')', ...
'returned from calc_epsilon'};
error(message);
end
%Definicion de parametros en una estructura en MATLAB
Param.ProbDim = ProbDim;
Param.Reactor = Reactor;
Param.Datos = Datos;
Param.Rxn = Rxn;
Param.Grid = Grid;
Param.Inlet = Inlet;
Param.epsilon=epsilon;
%Funciones auxiliares la primera es para la parte de :

$$\tau_r \phi \rho_c \left( \frac{1 - \epsilon}{\epsilon(1 + k_h y_{d,i})} \right) ((-k_{phpl} + k_{phg} + k_{phc})) y_{i1}$$

% [b_int,iflag] = model10_func_calc_b_int(x_init,Param);
y la  $\Sigma A_{ii} y_{i1}$ 
%u {A_BC.b_BC,iflag} = implement_BC(x_init,Param);%b_BC,

%La función model3 ( $F^k$ ) utiliza las funciones anteriores y forma el modelo3 el cual se resuelve con el comando fsolve.

[x,fa,exitflag,output]=fsolve(@model3,x_guess,.,Param) ;

main_flag = 1.
return.

```