



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**Modelamiento Cinético Aplicado al Estudio del
Comportamiento de Catalizadores y Cargas al
Proceso de Desintegración Catalítica**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
I N G E N I E R A Q U Í M I C A

P R E S E N T A :
LILIA ADRIANA RODRÍGUEZ BOLAÑOS

Director de Tesis: Dr. Roberto Quintana Solórzano (IMP).

Asesor de Tesis: I. Q. Ismael Núñez Barrón.



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.

Agradecimientos

Esta tesis, si bien ha requerido de esfuerzo y mucha dedicación por parte de su autora y su director de tesis, no hubiese sido posible su finalización sin la cooperación desinteresada de todas y cada una de las personas que a continuación citaré y muchas de las cuales han sido un soporte muy fuerte en momentos de impaciencia y desilusión.

Primero y antes que nada, debo dar gracias a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente, así como haber puesto en mi camino a las personas más increíbles sin las cuales mi vida no sería lo que es ahora.

Agradeceré hoy y siempre a mis padres, este trabajo es por y para ustedes. Papá, gracias por tu apoyo, por tu inteligencia, por tu ayuda, por desvelarte a mi lado, por enseñarme desde pequeña la importancia del estudio, por entenderme siempre, eres y serás el mejor “papaíto” del mundo. Mamá, gracias por amarme y cuidarme, gracias por tu forma de ser y creer siempre en mí. Gracias a ambos por enseñarme que todas las cosas se obtienen trabajando duro y honestamente, gracias de todo corazón por su amor, paciencia y comprensión. Los llevo conmigo en todo momento.

A mis hermanos Edgar y Mariel, por ser quienes me inspiran día con día ha seguir creciendo personal y profesionalmente. Sigán siendo como son, pues creo firmemente que lograrán todas sus metas. ¡Son los mejores!

A ti... por ser la persona que llegó a mi vida para enseñarme como la tristeza se transforma en alegría, que la ilusión no es un sentimiento absurdo, porque en tu compañía las cosas malas se convierten en buenas, porque contigo la soledad no existe. Jamás imagine que la química, física y matemáticas me regalaría el amor, un amor sincero, desinteresado y cálido que lleva por nombre Roberto Urquiza.

Marlene y Viridiana: gracias a ambas por enseñarme que la sangre no es la única forma de tener hermanas, porque el tiempo que no las veo ni hablo con ustedes pasa como si nada y cuando las veo es como si nunca nos hubiéramos separado.

A todos mis amigos tanto dentro como fuera de la vida académica, los quiero mucho y siempre serán una parte muy importante de mi vida, espero conservarlos durante muchos pero muchos años. Gracias por su amistad, apoyo y cariño:

Angelito, Ubaldo, Felipe, Edson, Leonel, Verónica, Alice, Rosario, Miriam, Adys, Lauri, Mariana, Arturo y Luis Eduardo. Muy en especial, a alguien que me apoyo durante varios semestres y todo el tiempo que me tomo desarrollar esta tesis, no dejándome vencer cuando más cansada estaba, gracias por considerarme tu mejor amiga. Fernando, tú mejor que nadie sabes lo mucho que te quiero.

A mis sinodales, Dr. Ricardo Hernández, MC. Gilberto Amaya, IQ. Paula Álvarez, por sus aportaciones a mi trabajo. Especialmente a las valiosas contribuciones y el interés mostrado por parte del Dr. Eligio P. Rivero Martínez.

Al Instituto Mexicano del Petróleo, especialmente al Programa de Investigación en Procesos y Reactores (Proyecto D.00356). Gracias por permitirme conocer y adentrarme en el maravilloso mundo de la investigación.

A mi asesor, el IQ. Ismael Núñez Barrón por su colaboración en la finalización de este trabajo, pero sobre todo por ser uno de los pocos profesores que inspiraron en mí la pasión por la Ingeniería, gracias a usted me llevo grandes conocimientos.

A mi director de tesis, autor intelectual de esta idea, el Dr. Roberto Quintana Solórzano, ha quien admiro profundamente como investigador y como persona. Gracias por la atención y el tiempo que dedicó a enseñarme y formarme como estudiante, por el apoyo brindado durante el desarrollo de mi trabajo y por todos sus consejos. Gracias por las múltiples revisiones y correcciones a esta tesis. Gracias por ser mi tutor.

A la UNAM en su Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, por haberme nutrido de conocimiento y haber sido siempre como mi segundo hogar. A los profesores que son capaces de enseñar más allá del aula, aquellos capaces de infundir la pasión por la Ingeniería Química en el corazón de sus estudiantes, simple y sencillamente...

¡GRACIAS!

"Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber."

Albert Einstein

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	i
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABLAS	v
NOMENCLATURA.....	vii
RESUMEN	xi

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Refinación del petróleo	1-2
1.1.1 Descripción general	1-4
1.2 Proceso de desintegración catalítica fluida (FCC)	1-8
1.2.1 Descripción del proceso	1-10
1.3 Cargas y productos de reacción.....	1-13
1.3.1 Cargas.....	1-13
1.3.2 Productos de desintegración catalítica	1-15
1.4 Catalizador FCC.....	1-15
1.4.1 Zeolita Y.....	1-17
1.4.2 Matriz	1-19
1.4.3 Relleno y ligante	1-20
1.4.4 Relación zeolita/matriz	1-20
1.5 Aditivos al proceso FCC	1-20
1.6 Reacciones en el proceso FCC	1-21
1.7 Evaluación de catalizadores, aditivos y cargas	1-23
1.8 Referencias bibliográficas.....	1-25

CAPÍTULO 2

PROCEDIMIENTOS

2.1 Unidad experimental utilizada (unidad ACE-R®)	2-1
2.1.1 Alimentación de gases auxiliares	2-3
2.1.2 Inyección de carga	2-3
2.1.3 Reacción, agotamiento y regeneración	2-4
2.1.3.1 El reactor de la unidad ACE-R®	2-4
2.1.4 Colección de productos de reacción.....	2-5
2.1.5 Análisis de CO ₂	2-6
2.1.6 Análisis de productos de reacción por cromatografía de gases	2-7
2.1.6.1 Producto gaseoso	2-7
2.1.6.2 Producto líquido	2-9
2.2 Cálculos	2-13
2.2.1 Conversión.....	2-13
2.2.2 Rendimiento a productos	2-13
2.2.3 Selectividad a productos.....	2-14
2.2.4 Recuperación de productos.....	2-14
2.2.5 Balance de masa	2-14

2.3	Desactivación de catalizadores en presencia de vapora de agua	2-18
2.4	Caracterización de cargas y catalizadores.	2-21
2.4.1	Cargas.....	2-21
2.4.2	Catalizadores.....	2-25
	2.4.2.1 Propiedades de catalizadores frescos	2-27
	2.4.2.2 Propiedades de catalizadores de equilibrio.....	2-28
2.5	Estudio de repetibilidad de la unidad ACE-R®	2-30
2.5.1	Análisis estadístico de datos experimentales.....	2-30
2.5.2	Materiales.....	2-31
	2.5.2.1 Catalizador y carga	2-31
2.5.3	Resultados y discusión.....	2-33
2.6	Referencias	2-34

CAPÍTULO 3

MODELAMIENTO CINÉTICO: CASO CATALIZADORES

3.1	Tipos de Modelos Cinéticos en FCC	3-1
3.2	Modelos basados en “lumps” reportados en la literatura	3-2
3.2.1	Modelo de 3 lumps	3-3
3.2.2	Modelos de 4 lumps	3-4
3.2.3	Modelos de 5 lumps	3-5
3.2.4	Modelo de 6 lumps	3-7
3.2.5	Modelo de 10 lumps	3-8
3.2.6	Modelos con más de 10 lumps.....	3-9
3.3	Modelo cinético propuesto en esta tesis	3-10
3.3.1	Red de reacción	3-10
3.3.2	Modelo del Reactor.....	3-11
3.3.3	Ecuaciones de Velocidad	3-12
3.3.4	Estimación de parámetros cinéticos y estadística	3-13
3.4	Experimentos para el modelamiento	3-16
3.4.1	Catalizadores empleados.....	3-16
3.4.2	Cargas empleadas.....	3-17
3.4.3	Condiciones de operación	3-18
3.4.4	Resultados cualitativos y discusión	3-19
3.5	Resultados y discusión del modelamiento cinético	3-23
3.6	Análisis de contribución	3-29
3.6.1	Caso 1: selección de cuatro catalizadores y una carga.....	3-31
3.6.2	Caso 2: selección de dos catalizadores y dos cargas	3-33
3.7	Referencias bibliográficas	3-35

CAPÍTULO 4

MODELAMIENTO CINÉTICO: CASO CARGAS

4.1	Experimentos para el modelamiento	4-1
4.1.1	Catalizador empleado	4-1
4.1.2	Cargas empleadas.....	4-2
4.1.3	Condiciones de operación	4-5
4.2	Conversión y distribución a productos: resultados cualitativos y discusión	4-6
4.3	Modelamiento cinético: resultados y discusión	4-9
4.4	Análisis de contribución	4-12
4.5	Referencias bibliográficas	4-15

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES	5-1
---------------------------	------------

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Distribución de las reservas de petróleo a nivel mundial.	1-2
Figura 1.2 Distribución de los productos del petróleo (valores en % volumen).....	1-3
Figura 1.3 Diagrama de flujo mostrando un tren típico de refinación del crudo para una refinería actual.	1-7
Figura 1.4 Distribución de productos petrolíferos durante el año 2001.....	1-9
Figura 1.5 Comparación de la contribución de varios procesos petroquímicos y de refinación para la composición del pool de gasolina: ref.- reformación catalítica, isom.-isomerización, HDT.- hidrotratamiento, HDC.- hidrodesintegración.....	1-10
Figura 1.6 Diagrama simplificado de una unidad de desintegración catalítica fluidizada a nivel industrial con algunas condiciones de operación típicas. Por simplicidad, la sección de separación no es mostrada en la figura	1-11
Figura 1.7 Esquema de algunos componentes aromáticos contenidos en un gasóleo para la FCC así como algunos de los productos típicos de desintegración contenidos en las fracciones ligeras.	1-14
Figura 1.8 Diagrama de flujo simplificado para la producción del catalizador FCC.....	1-16
Figura 1.9 Estructura de una zeolita tipo faujasita Y: (a) Se observan los átomos de oxígeno (o) y átomos de aluminio o silicio (•), (b) estructura sodalita, (c) estos cubo-octaedros unidos forman a la zeolita. Faujasita Y.....	1-18
Figura 1.10 Estructura tridimensional de la zeolita Y.....	1-19
Figura 2.1 Esquema simplificado de la unidad de micro-actividad ACE-R®.....	2-2
Figura 2.2 Reactor de lecho fluido confinado del sistema de micro-reacción ACE-R®.....	2-5
Figura 2.3 Cromatograma y picos típicos de una muestra estándar de n-Parafinas, empleada en la calibración de un cromatógrafo de gases para llevar a cabo el método llamado destilación simulada.....	2-10
Figura 2.4 Figura típica de la curva de calibración empleando un estándar de n-Parafinas para el método de destilación simulada.....	2-11
Figura 2.5 (a) Cromatograma típico de una mezcla de gasóleos utilizada en experimentos de desintegración catalítica en la unidad ACE-R®. (b) Cromatograma y picos típicos obtenidos al aplicar el método de destilación simulada en los productos líquidos conseguidos de una desintegración catalítica.	2-12
Figura 2.6 Entradas y salidas de reactivos y productos en el reactor de la unidad ACE-R®.	2-15
Figura 2.7 Diagrama de flujo simplificado para la unidad de desactivación hidrotérmica. BA: bombas para flujo de agua, CK: válvula de control para mezcla de N ₂ /H ₂ O, FI: indicadores de flujo, HV: válvula de control para flujo de N ₂ y H ₂ O, PCV: válvula de control de presión, PI: indicador de presión, TI: indicador de temperatura, TIC: controlador indicador de temperatura. ..	2-20
Figura 3.1 Modelo cinético de 3 lumps de Weekman y Nace.....	3-4
Figura 3.2 Modelo cinético de cuatro lumps de Yen y cols.....	3-4
Figura 3.3 Modelo cinético de cinco lumps de Ancheyta y cols.....	3-5
Figura 3.4 Modelo cinético de cinco lumps de Corella y cols.....	3-5
Figura 3.5 Modelo cinético de cinco lumps de Maya y López-Isunza.	3-6
Figura 3.6 Modelo cinético de cinco lumps de Larocca y cols.....	3-7
Figura 3.7 Modelo cinético de seis lumps de Takatsuka y cols.....	3-7

Figura 3.8 Modelo cinético de seis lumps de Corella y cols.	3-8
Figura 3.9 Modelo cinético de diez lumps propuesto por Jacob y cols.	3-8
Figura 3.10 Modelo cinético con más de diez lumps propuesto por Wallenstein y cols. Las flechas sólidas representan las 7 reacciones de desintegración del gasóleo, consideradas como primaras/secundarias, en tanto, las flechas punteadas representan las reacciones de sobredesintegración consideradas como reacciones secundarias/terciarias.	3-9
Figura 3.11 Modelo cinético propuesto conteniendo cinco lumps. Las flechas gruesas indican las reacciones primarias y las flechas estrechas las reacciones secundarias.	3-11
Figura 3.12 Esquema simplificado del reactor empleado en la modelación.	3-12
Figura 3.13 Diagrama de flujo para la estimación de parámetros cinéticos dentro del programa desarrollado. Donde i es el subíndice de la reacción y m el número de iteración.	3-14
Figura 3.14 Conversión de la carga como función de la relación C/O: (a) Carga 1, (b) Carga 2.	3-20
Figura 3.15 Distribución a productos en función de la conversión de la carga1: (a) rendimiento a gasolina, (b) rendimiento a gas LP, (c) rendimiento a coque y (d) rendimiento a gas seco.	3-21
Figura 3.16. Distribución a productos en función de la conversión de la carga2: (a) rendimiento a gasolina, (b) rendimiento a gas LP, (c) rendimiento a coque y (d) rendimiento a gas seco.	3-22
Figura 3.17 Gráficos de paridad comparando rendimientos calculados contra rendimientos experimentales para el gasóleo, gasolina, gas LP, gas seco y coque utilizando la carga 1. Catalizadores: (a) Ref1, (b) Ref2, (c) Ref3, (d) Ref4, (e) Prot1 y (e) Prot2.	3-24
Figura 3.18. Gráficos de paridad comparando rendimientos calculados contra rendimientos experimentales para el gasóleo, gasolina, gas LP, gas seco y coque utilizando la carga 2. Catalizadores: (a) Ref1, (b) Ref2, (c) Ref3, (d) Ref4, (e) Prot1 y (e) Prot2.	3-25
Figura 3.19 Análisis de contribución para el modelo de 5 lumps, describe la desintegración de la carga 1 a 516°C. Los números junto las flechas indican la contribución de la carga a productos, mientras que el grosor de las mismas es proporcional a las velocidades de desintegración en escala logarítmica. Las velocidades de reacción menores a 10^{-2} están indicadas con flechas punteadas. Los incisos (a), (b), (c) y (d) corresponden respectivamente a los catalizadores empleados: Prot1, Prot2, Ref2 y Ref1.	3-32
Figura 3.20 Análisis de contribución para el modelo de 5 lumps, describe la desintegración de la carga 2 a 516° C. Los números junto a las flechas indican la contribución de la carga a productos, mientras que el grosor de las mismas es proporcional a las velocidades de desintegración en escala logarítmica. Las velocidades de reacción menores a 10^{-2} están indicadas con flechas punteadas. (a) Ref3-Carga 1, (b)	3-34
Figura 4.1 Cromatograma del análisis por destilación simulada de las cargas GPP, GPV, GLV y MEZCLA.	4-5
Figura 4.2 Conversión de alimentación como función de la relación catalizador/aceite, para las cuatro cargas estudiadas.	4-7
Figura 4.3. Distribución a productos de desintegración en función de la conversión de la carga: (a) rendimiento a gasolina, (b) rendimiento a gas LP, (c) rendimiento a coque y (d) rendimiento a gas seco.	4-8
Figura 4.4 Gráficos de paridad mostrando la comparación de lo rendimientos a producto experimentales contra los calculados a través del modelo cinético propuesto para las cagas: (a) GPV, (b) GLV, (c) MEZCLA y (d) GPP.	4-10
Figura 4.5 Ejemplo de la red de reacción propuesta, conteniendo los correspondientes factores de contribución calculados a partir de los coeficientes de velocidad expuestos en la Tabla 4.4 para las cargas evaluadas a 520° C. Los números en las flechas indican contribución de la carga a productos, mientras el grosor de las mismas es proporcional a las velocidades de desintegración en escala logarítmica. Las velocidades de reacción menores a 10^{-2} se indican con flechas punteadas. Los incisos (a) GLV, (b) GPV, (c) GPP y (d) MEZCLA.	4-14

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades del petróleo crudo mexicano y su evaluación.....	1-4
Tabla 1.2. Clasificación de los procesos involucrados en la refinación del crudo y sus operaciones particulares asociadas.....	1-5
Tabla 1.3 Clasificación de los procesos efectuados en una refinería de crudo.....	1-6
Tabla 1.4 Dimensiones típicas y condiciones de operación para el riser de una unidad FCC a nivel industrial.....	1-12
Tabla 1.5 Dimensiones típicas y condiciones de operación para el regenerador de una unidad FCC a nivel industrial.....	1-12
Tabla 1.6 Impurezas presentes en las cargas alimentadas a la unidad FCC.....	1-13
Tabla 1.7 Algunos datos termodinámicos para reacciones que tienen lugar dentro del proceso de desintegración catalítica.....	1-22
Tabla 1.8 Características para algunos reactores empleados en la evaluación de catalizadores.....	1-25
Tabla 2.1 Condiciones de análisis para seguir el método de Gases de Refinería.....	2-7
Tabla 2.2 Intervalos de concentración para los compuestos que conforman un estándar típico de calibración para el cromatógrafo de gases de refinería.....	2-8
Tabla 2.3 Condiciones de análisis para seguir el método de destilación simulada.....	2-9
Tabla 2.4 Análisis de gases producto de la desintegración catalítica de un gasóleo.....	2-18
Tabla 2.5 Propiedades del catalizador IMP-FCC-51.....	2-32
Tabla 2.6 Propiedades fisicoquímicas de la carga Tula I.....	2-32
Tabla 2.7. Resultados del análisis estadístico para determinar la repetibilidad y grado de precisión, en términos de conversión y rendimientos a producto, de la unidad ACE-R™. La tabla incluye intervalos de confianza calculados al 95 % de probabilidad.....	2-34
Tabla 3.1 Propiedades de los catalizadores evaluados en forma fresca y después de la desactivación.....	3-16
Tabla 3.2 Propiedades de las cargas utilizadas en los experimentos de comportamiento catalítico.....	3-18
Tabla 3.3 Condiciones de operación de la unidad de micro reacción ACE-R® para los 6 catalizadores estudiados durante la desintegración catalítica de las cargas 1 y 2.....	3-19
Tabla 3.4 Coeficientes de velocidad y coeficientes de desactivación estimados vía regresión con sus correspondientes intervalos de confianza para la carga 1.....	3-26
Tabla 3.5 Coeficientes de velocidad y coeficientes de desactivación estimados vía regresión con sus correspondientes intervalos de confianza para la carga 2.....	3-27
Tabla 3.6 Carga 1, valores relativos de coeficientes cinéticos referidos al catalizador Ref1.....	3-28
Tabla 3.7 Carga 2, valores relativos de coeficientes cinéticos referidos al catalizador Ref1.....	3-29
Tabla 3.8 Velocidades de reacción y algunos factores de contribución calculados para la carga 1 a 516° C y una C/O igual a 4.5 g/g. Los valores de los coeficientes de velocidad reportados en la Tabla 3.4 fueron usados para el cálculo de las velocidades.....	3-30
Tabla 3.9 Velocidades de reacción y algunos factores de contribución calculados para la carga 2 a 516° C y una C/O igual a 4.5 g/g. Los valores de los coeficientes de velocidad reportados en la Tabla 3.5 fueron usados para el cálculo de las velocidades.....	3-31

Tabla 4.1 Propiedades del catalizador de equilibrio empleado para la desintegración de las cargas GPP, GLV, GPV y MEZCLA.	4-2
Tabla 4.2 Propiedades de las cargas GPP, GLV, GPV y MEZCLA.	4-3
Tabla 4.3 Condiciones de operación de la unidad de micro reacción ACE-R® para las 4 cargas evaluadas.	4-6
Tabla 4.4 Coeficientes de velocidad y coeficiente de desactivación estimados vía regresión con sus correspondientes intervalos de confianza para las cuatro cargas evaluadas.	4-11
Tabla 4.5 Velocidades de reacción y algunos factores de contribución calculados para la desintegración de las cargas a 520° C y una C/O igual a 3.0 g/g. Los valores de los coeficientes de velocidad reportados en la Tabla 4.4 fueron usados para el cálculo de las velocidades.	4-13

NOMENCLATURA

% Ren _i :	por ciento de rendimiento del producto i
%S:	por ciento de selectividad
% X _A :	por ciento de conversión
A, B, C:	constantes de Antoine
b:	vector óptimo de los parámetros estimados
b _i :	valor para el parámetro i
\bar{b}_i :	valor de referencia para el parámetro i
Cc:	contenido de coque depositado en el catalizador
C _{gasóleo} :	concentración de gasóleo
C _{gasolina} :	concentración de gasolina
C _j :	concentración másica del "lump" j en la fase gas
C _j ^o :	concentración másica del "lump" j en la fase del lecho al inicio de la reacción
f ₁ :	flujo de la carga
F _{reg} :	distribución F, valor de la significancia global de la regresión
F _{tab} :	distribución F, valor de significancia global de tablas
k ₁ :	constante de velocidad para la desintegración del gasóleo-gasolina
k ₂ :	constante de velocidad para la desintegración de gasóleo-gas LP
k ₃ :	constante de velocidad para la desintegración de gasóleo-gas seco
k ₄ :	constante de velocidad para la desintegración del gasóleo-coque
k ₅ :	constante de velocidad para la desintegración de la gasolina-coque
k ₆ :	constante de velocidad para la desintegración de la gasolina-gas LP
k _d :	constante de desactivación
k _D :	constante de desactivación para el modelo propuesto
m _i :	masa formada del producto i
n:	número de repeticiones
n _{exp} :	número de experimentos independientes
n _{resp} :	número de respuestas

n_T :	número total de moles
p :	número de parámetros a estimar
P :	presión absoluta de colección de gases
P_{abs} :	presión absoluta
P_{atm} :	presión atmosférica
P^{vap} :	presión de vapor del fluido de colección
PM :	peso molecular
\bar{PM} :	peso molecular promedio
Q :	flujo total de la alimentación del reactor
r_{ij} :	relación de las velocidades de desaparición de j resultado de la reacción i
R :	constante universal de los gases
R_{Coque} :	velocidad neta de formación de coque
R_{GLP} :	velocidad neta de formación de gas LP
$R_{Gas\ Seco}$:	velocidad neta de formación de gas seco
$R_{Gas\ oleo}$:	velocidad neta de consumo de gasóleo
$R_{Gasolina}$:	velocidad neta de formación de la gasolina
R_j :	velocidad neta de formación del "lump" j
RSS :	suma residual de cuadrados de la función objetivo
t :	tiempo
t_{iny} :	tiempo de inyección del carga en el reactor
t_{tab} :	valor tabulado para la distribución t-student
T :	temperatura absoluta de colección de gases, °C
TSS :	suma total de cuadrados
V :	volumen ocupado por lo gases durante la reacción
V_R :	volumen del reactor
w_{jk} :	factor peso para el experimento j y la respuesta k
x_i :	fracción peso del compuesto i
\bar{x} :	valor promedio de la respuesta
y_{calc} :	rendimiento de fracción molar calculada
y_{exp} :	rendimiento de fracción molar experimental
y_i :	contribución en % mol
y_{ij} :	rendimiento molar experimental de la respuesta j en el experimento i
\hat{y}_{ij} :	rendimiento molar calculado de la respuesta j en el experimento i

SÍMBOLOS GRIEGOS

α :	nivel de probabilidad para la distribución t-student
ε :	fracción de hueca en el lecho catalítico
Φ :	función empírica de desactivación
Φ_{ij} :	factor de contribución del paso elemental i hacia la desaparición del componente j
μ_{hfo} :	relación de flujo másico de gasóleo
σ :	desviación estándar

SUBÍNDICES

d/a:	integral de aparición/desaparición
exp:	experimentos
i:	número de experimento
j:	agrupamiento o <i>lump</i>
reg:	regresión
R:	reactor
tab:	valor tabulado
resp:	respuestas
cat_refj:	catalizador de referencia j

SUPERÍNDICES

\wedge :	calculado
\circ :	estado inicial, estándar ó referencia
$\bar{\cdot}$:	promedio
m:	número de iteración
rel:	relativo
vap:	vapor

ACRÓNIMOS

ACE-R®:	Advance Catalytic Evaluation Research Model
ACL:	aceite cíclico ligero
ACP:	aceite cíclico pesado
AS:	área superficial específica
ASET:	área superficial específica total
BET:	Brunauer, Emmet, Teller
C. C. M.:	coeficiente de correlación múltiple

CCR:	carbón Conradson
CG:	cromatografía de gases
C.I.:	condición inicial
C/O:	relación catalizador/aceite
DPP:	diámetro promedio de poro
DTP:	distribución del tamaño de partícula
E-cat:	catalizador de equilibrio
FID:	detector de ionización de flama
GE:	gravedad específica
GLP:	gas licuado de petróleo
GLV:	gasóleo ligero de vacío
GPP:	gasóleo pesado primario
GPV:	gasóleo pesado de vacío
LSODE:	Livermore Solver for Ordinary Differential Equations
MAT:	microactivity test (prueba de microactividad)
ODRPACK:	software for Orthogonal Distance Regression
RE:	earth rare
REHY:	zeolita Y intercambiada con tierras raras en su forma ácida
REUSY:	zeolita Y ultraestable intercambiada con tierras raras
REY:	zeolita Y adicionada con tierras raras
SIMSIS:	destilación simulada
TCD:	detector de conductividad térmica
TCU:	tamaño de celda unitaria
TFE:	temperatura final de ebullición
TIE:	temperatura inicial de ebullición
UAP:	ultra alta pureza
UCS:	unit cell size
UFCC:	unidad de desintegración catalítica fluida
USY:	zeolita Y ultraestable
VPE:	verdadero punto de ebullición

RESUMEN

El presente trabajo fue desarrollado en el Instituto Mexicano del Petróleo, y está dedicado a uno de los procesos de refinación más importantes, la Desintegración Catalítica en lecho Fluidizado (Fluid Catalytic Cracking - FCC), dentro del esquema de refinación actual. En particular, se muestra la forma en que la información generada en reactores a escala banco puede ser combinada con modelamiento cinético basado en agregados moleculares o "lumps" para una comparación preliminar del comportamiento, en términos cuantitativos, tanto de catalizadores como de cargas al proceso FCC.

El primero de cinco capítulos está dedicado a dar una breve introducción sobre la teoría básica respecto al proceso FCC que cubre de lo general a lo particular. El proceso FCC, convierte fracciones pesadas de crudo con puntos de ebullición por encima de los 350° C hasta 540° C, empleando un catalizador sólido ácido basado en zeolita Y, este proceso continúa siendo clave en los esquemas modernos de refinación del crudo. En la Figura 1, puede observarse un esquema simplificado de una unidad de desintegración catalítica fluidizada a nivel industrial (por simplicidad se omiten las secciones de fraccionamiento y separación). Este proceso produce grandes volúmenes de combustibles para transportes, en particular gasolina y diesel, además de algunos petroquímicos como etileno, propano, propileno y olefinas ligeras [1]. Una unidad FCC típica tiene un inventario catalítico de alrededor de 200 toneladas con capacidades de procesamiento cercanas a los 40,000 BPD de carga. La capacidad de producción de una unidad FCC normalmente es definida en función de las necesidades del mercado en cuanto a productos, de modo que la refinería y en particular la(s) unidad(es) FCC tiene(n) que acoplarse a dichos requerimientos. Típicamente, la producción de gasolina es una de las mayores preocupaciones de la FCC, sin embargo, bajo situaciones particulares, el objetivo puede centrarse en la producción de olefinas ligeras, diesel o barril-octano, etc. En este proceso, p. ej., el rendimiento de gasolina puede sobrepasar el 50 % peso. Otro aspecto importante a considerar en la FCC, es relativo a las cada vez más estrictas reglamentaciones ambientales asociadas a las emisiones atmosféricas y a la calidad de los combustibles producidos, en la Tabla 1 se aprecia un estimado de los niveles típicos producidos que se obtienen de una unidad de desintegración catalítica

dependiendo del carácter de la carga . En este sentido, uno de los principales objetivos de la FCC es, por ejemplo, mantener el nivel de azufre, olefinas o benceno en la gasolina en ciertos niveles de concentración, al igual que las emisiones SO_x y NO_x del regenerador de la unidad. El uso de aditivos, agregados al inventario catalítico, es una alternativa práctica para buscar solución a estos problemas [2, 3].

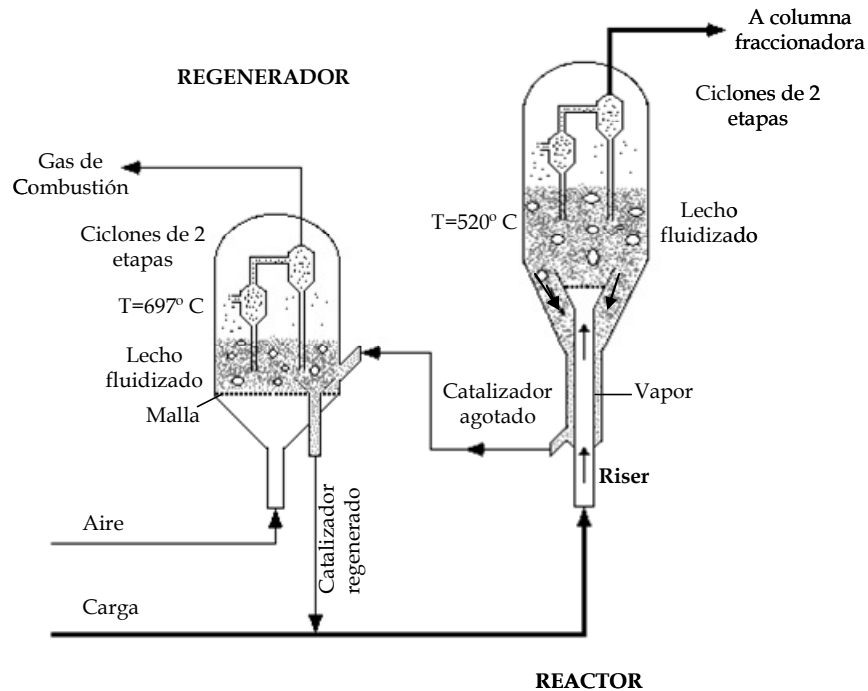


Figura 1. Diagrama simplificado de una unidad FCC a nivel industrial.

Tabla 1. Nivel de productos formados típicamente por la desintegración de cargas con distinto carácter.

Carácter de la carga	Gases	Gasolina	Coque
Parafínica	Alto	Alto	Bajo
Nafténica	Bajo	Alto	Medio
Aromática	Medio	Bajo-Medio	Alto

Debido a la gran importancia de las unidades FCC por su capacidad de producción, pruebas preliminares del comportamiento de nuevas formulaciones de catalizadores así como estudios del impacto de cambio de cargas a la unidad tienen que ser efectuados, en principio, a pequeña escala, i.e., en reactores banco y piloto. No obstante que algunos aspectos relacionados con la hidrodinámica son sobrestimados, las pruebas de reacción a escala banco son ampliamente

utilizadas sobre las piloto debido no sólo a su bajo costo sino debido a su mayor simplicidad, precisión, repetibilidad y rapidez en la obtención de los datos [4].

El capítulo 2 contiene el procedimiento experimental de las pruebas catalíticas efectuadas sobre una serie de catalizadores comerciales y, en una segunda etapa con, diferentes cargas. En este capítulo se explica de forma concreta la estructura del reactor experimental (conocido comercialmente como ACE-R®) que fue utilizado para las pruebas de comportamiento catalítico así como los métodos analíticos periféricos utilizados para la caracterización de las corrientes de productos de reacción. Asimismo se describen las caracterización de las cargas y catalizadores y, finalmente, se presenta un estudio estadístico para diagnosticar el nivel de precisión de la unidad experimental en forma integral.

El capítulo tres está dedicado al estudio de una serie de catalizadores comerciales a partir de pruebas efectuadas a escala banco. Esto es importante, pues permite poner en perspectiva el comportamiento relativo de una serie de catalizadores ofrecidos por diferentes compañías vendedoras de catalizadores. En primera instancia, se efectúa un análisis cualitativo de dichos resultados, es decir, una interpretación basada en gráficos de conversiones y distribución a productos (rendimientos o selectividades), sin poner atención en aspectos más fundamentales como la forma en que la conversión de la carga procedió. En una segunda etapa, se desarrolla un modelo cinético, basado en agregados moleculares (ver red de reacción propuesta en Figura 2), con los datos experimentales obtenidos en la unidad ACE-R®. La revisión de los coeficientes cinéticos obtenidos a partir del modelo desarrollado para seis catalizadores, es complementada con un análisis de rutas de reacción basado en velocidades de reacción a partir de lo cual se puede determinar la importancia de las diversas reacciones consideradas en la ruta de reacción.

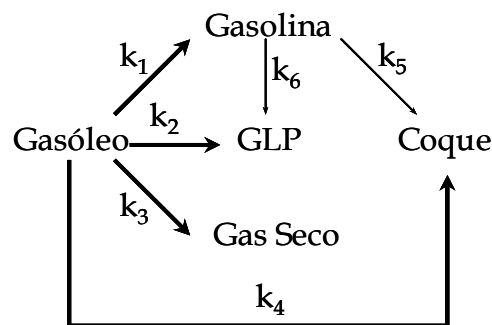


Figura 2. Modelo cinético propuesto en este trabajo, (modelo de cinco “lumps”).

El capítulo cuatro emplea la misma metodología que el capítulo tres, con la diferencia de que el estudio realizado será a tres cortes de gasóleo, i.e., primario pesado, ligero de vacío y pesado de vacío, así como su mezcla respectiva. El modelo desarrollado en el capítulo 3 para catalizadores, es aplicado para las cargas y utilizando la información experimental correspondiente.

En la Figura 3, por ejemplo, se muestran dos resultados representativos de los análisis de contribución obtenidos a partir de los resultados del modelamiento cinético. El caso (a) corresponde al estudio de catalizadores, en particular con datos del catalizador codificado como Ref3. El caso (b) es para el estudio de la capacidad de desintegración de una carga codificada como GPP. El grosor de las líneas indica la velocidad de desaparición de la carga (gasóleo) ó la desaparición de la gasolina, mientras que, los números expresan la contribución de la carga a productos.

Finalmente las conclusiones de este trabajo podrán encontrarse en el capítulo cinco.

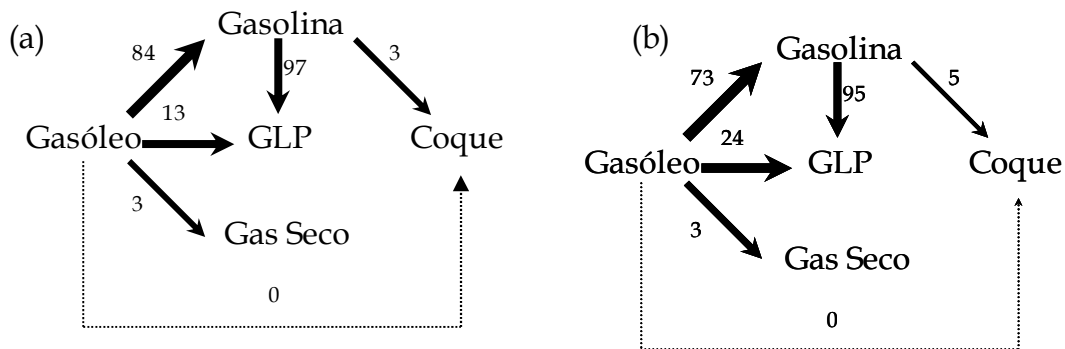


Figura 3. Análisis de contribución para el modelo de cinco lumps. (a) Caso: catalizadores (Ref3/Carga1), (b) Caso: cargas (GPP).

Referencias bibliográficas

- [1] Harding, R. H., Peters A. W., Nee, J. R. D., New Developments in FCC catalyst technology, *Applied Catalyst A: General*, 221 (2001) 389.
- [2] Quintana-Solórzano, R.; Valente-Sánchez, J.; Hernández-Beltrán, F.J.; Castillo-Aráiza, C.O. Zinc-aluminates for an in situ sulfur reduction in cracked gasoline. *Applied Catalysis B: Environmental*. 81 (2008) 1-13.
- [3] Hernández-Beltrán, F.J.; Moreno-Mayorga, J. C.; Quintana-Solórzano, R.; Valente-Sánchez, J.; Pedraza-Archila, F.; Pérez-Luna, M. Sulfur reduction in cracked naphtha by a commercial additive: effect of feed and catalyst properties. *Applied Catalysis B: Environmental*. 34 (2001) 137-148.
- [4] De Lasa, H.; Kraemer D. *Novel Techniques for FCC Catalyst Selection and Kinetic Modelling*. Kluwer Academic Publishers. Netherlands, 1993, 71-80, 87-95.

OBJETIVOS

Generales

- 1.- Efectuar un estudio cuantitativo del comportamiento de catalizadores comerciales para la desintegración catalítica combinando datos experimentales a nivel banco con modelamiento cinético basado en agregados moleculares o "lumps".
- 2.- Llevar a cabo un estudio cuantitativo de la susceptibilidad a la desintegración catalítica de cortes de gasóleo combinando datos experimentales a nivel banco y modelamiento cinético basado en agregados moleculares o "lumps".

Particulares

- 1.- Realizar el cálculo de coeficientes cinéticos vía regresión.
- 2.- Realizar un análisis de rutas de reacción basado en velocidades de reacción.

CAPÍTULO 1

Introducción

México es un país que posee importantes recursos económicos potenciales debido a sus reservas petroleras. Sin embargo esta riqueza se ajusta a la constante oscilación de los precios internacionales del crudo, aunque existe un sentir por parte de varios sectores del país de que el verdadero problema no son estos precios, sino la gran dependencia que tiene el país en cuanto a los ingresos petroleros. Las reservas petroleras que se encuentran mas cercanas a la superficie de la tierra se están agotando paulatinamente y, en la actualidad, la mayor parte de los mantos petrolíferos de nuestro país se encuentran en aguas profundas. Ello implica que son de difícil acceso y que se requiere de una tecnología especializada para lograrlo.

Los recursos que tiene México en el crudo son abundantes y deben ser administrados de manera racional para prever el futuro y para cuando cambien las condiciones económicas del crudo. Una de las formas de generar riqueza con el crudo es procesándolo ya que por cada peso que se pueda obtener al exportar crudo se generan alrededor de dieciséis, si este se procesa o refina y, a final de cuentas, se obtienen productos con mayor valor agregado.

Dentro de la refinación del petróleo existen dos caminos básicos para incrementar los ingresos: (a) aumentando la capacidad de refinación y (b) optimizando los procesos de refinación. Una inversión extra en el país para aumentar la capacidad nacional de refinación está limitada por la capacidad para alcanzar el financiamiento necesario, lo cual en las condiciones económicas actuales, parece difícil. Así, la optimización de los procesos de refinación parece ser la alternativa más viable para mejorar la economía del petróleo en México. No obstante, la industria de la refinación del petróleo es considerada como compleja y sofisticada.

La industria del petróleo es la más grande y variada dentro de las industrias químicas. El impacto que tiene en la economía y en la vida cotidiana, a nivel nacional y mundial, es crucial [1]. Es un hecho que los recursos petroleros son finitos, sin embargo, nunca se ha tenido la certeza de su magnitud, pues a medida que avanza la tecnología se descubren más yacimientos y el volumen de reservas probadas aumenta, en la Figura 1.1 puede observarse la distribución

mundial de las reservas. El 66% del petróleo económicamente explotable en la actualidad y cuyas reservas probadas ascendían a 150×10^9 ton a finales del año 2002, se encuentra localizado en medio oriente, 16% en América, 7% en África, 9% en Euroasia y tan sólo 4% en Asia; Arabia Saudita, Irán, Irak, Kuwait, los Emiratos Árabes Unidos, la Federación Rusa y Venezuela concentran alrededor del 75% de los recursos petroleros del planeta [2].

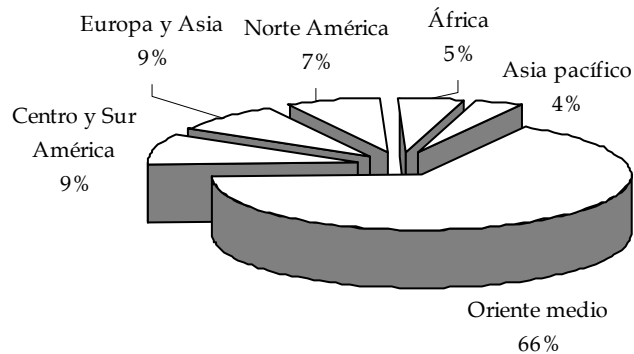


Figura 1.1 Distribución de las reservas de petróleo a nivel mundial.

1.1 Refinación del petróleo

Una refinería es un enorme complejo donde el petróleo crudo se somete a procesos de separación física, en una primer etapa, y a procesos químicos que permiten obtener una gran variedad de componentes de alto valor agregado para ser comercializados como combustibles o bien, para ser incorporados como materias primas para procesos petroquímicos.

Los productos que se obtienen del proceso de refinación se llaman derivados y los hay de dos tipos, viz., los combustibles, como la gasolina o la turbosina, y los petroquímicos, tales como polietileno, benceno, etc. Además de los combustibles, el petróleo suministra materias primas para la fabricación de productos químicos como fertilizantes, plaguicidas, fibras sintéticas, plásticos, elastómeros, lubricantes, solventes, electrodos, detergentes, pinturas, lacas, barnices, explosivos, pigmentos, medicinas, adhesivos, aislantes, cosméticos, ceras, etc., no obstante, menos del 5% de la producción mundial se destina a ello. En contraste, cerca del 85% se emplea en la elaboración de combustibles (gas, gasolina, turbosina, queroseno, diesel, y combustóleo) y aproximadamente un 10% termina como asfaltos, lubricantes y coque [2]. En la Figura 1.2 pueden observarse algunos productos, tanto de refinación como de petroquímica, obtenidos a partir del petróleo. Algunos de los rendimientos típicos son: 45.7% de gasolina, 22.5% de

destilados medios (combustibles diesel, de refinería e industriales, aceite de calefacción), 0.3% de turbosina (jet fuel), gas licuado 4.6%, gas combustible 1.2%, lubricantes 1.2%, ceras 0.2%, productos industriales 0.3%, etcétera.

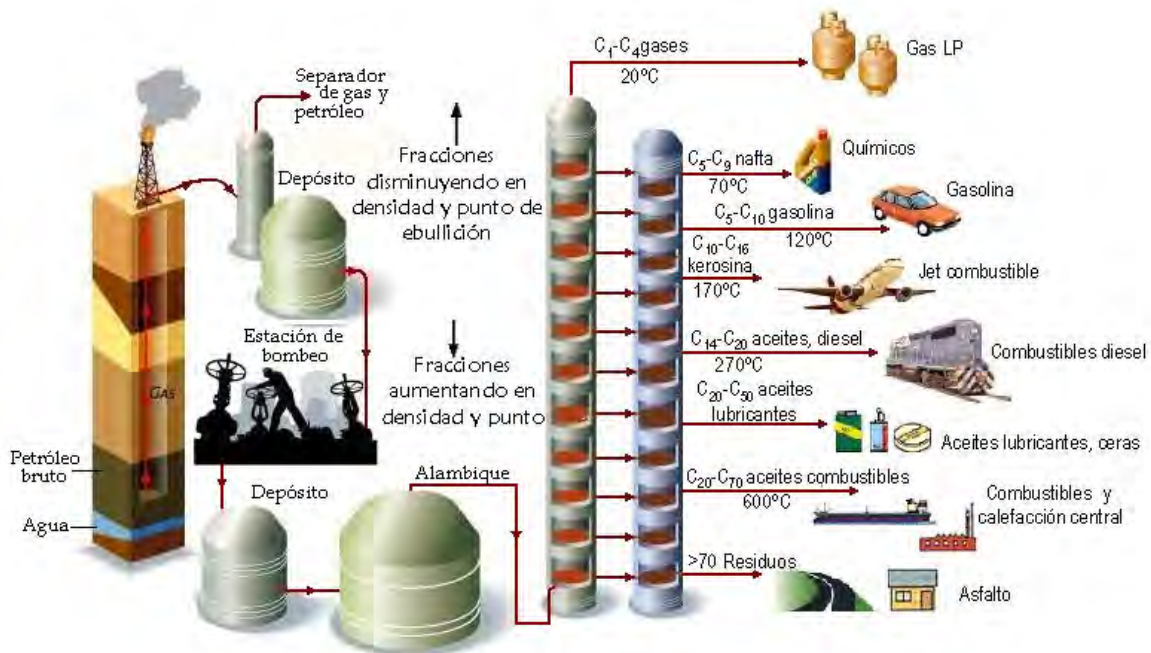


Figura 1.2 Distribución de los productos del petróleo (valores en % volumen).

Las refinerías pueden ser distintas unas de otras, según las tecnologías y los esquemas de proceso que se utilicen, así como su capacidad. Las hay para procesar crudos suaves, crudos pesados o mezclas de ambos. Por consiguiente, algunos de los productos que se obtienen también pueden diferir de una a otra. Existen diferentes tipos de petróleo, en los que su apariencia, propiedades y calidad varían en función de las proporciones de sus componentes. Genéricamente el petróleo se caracteriza por ser un líquido aceitoso y viscoso, de olor fuerte y amargo, cuyo color varía desde el amarillo brillante de los petróleos ligeros hasta el negro onix de los petróleos pesados. Su composición elemental varía entre el 85 y 90% peso de carbón y entre 10 y 14% de hidrógeno. Otros elementos, considerados como impurezas, se encuentran en las proporciones siguientes: 0.1 a 8% de azufre, 0.1 a 2% de oxígeno y nitrógeno, encontrándose hierro, vanadio, níquel cobre y arsénico, así como otros elementos en cantidades menores al 0.1%. El petróleo igualmente se puede clasificar en cuatro categorías, viz., parafínico, nafténico, asfáltico o mixto y aromático, de acuerdo con la naturaleza de sus componentes.

La dinámica que se observa de la refinación del petróleo en México señala que aunque la tendencia sea procesar más crudo pesado, la cantidad y la calidad de gasolina va en aumento y se requiere de una integración de refinación y petroquímica [1]. En México, en una década, se han tenido cambios en las reservas de petróleo, así como también lo han hecho las características de los crudos, esto puede observarse en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Propiedades del petróleo crudo mexicano y su evaluación.

Propiedades	Itsmo		Maya		Olmeca		Marino ligero
	1991	2000	1991	2000	1991	2000	2000
Gravedad, °API	34.8	32.9	22.2	21.5	39.8	38.9	34.5
Azufre, % peso	1.5	1.4	3.3	3.4	0.8	0.93	1.23
Viscosidad, sct	7.4 ^(a)	8.8 2 ^(b)	205.0 ^(b)	170.1 ^(b)	4.1 ^(b)	4.22 ^(b)	6.71 ^(b)
Punto de fluidez, °C	-45	-36	-36	-30	-39	-45	-24
Carbón Conradson, % peso	4.0	4.5	12.0	10.8	1.5	2.8	3.87
Acidez, mg KOH/g	0.14	0.46	0.28	0.43	0.029	0.8	0.26
Vanadio/Níquel, ppm	41/7	38/8	314/52	278/53	0.9/0.1	8/2.5	23.9/5.2
C ₅₋ , % en volumen	0.2	1.3 ^c	0.1	0.3	1.0	1.8 ^c	0.2 ^c

^(a) Datos reportados a 25° C, ^(b) datos reportados a 20° C, ^c C₄₋, % volumen.

1.1.1 Descripción general

La industria de refinación del petróleo convierte el crudo en más de 2,500 productos refinados dentro de los cuales destaca el gas licuado de petróleo (GLP), gasolina, keroseno (querosina), combustible de aviación (turbosina), diesel, aceites combustibles y aceites lubricantes además de una gran cantidad de materias primas para la industria petroquímica, como por ejemplo el etileno, propileno, compuestos aromáticos, etc. [3]. Una refinería dentro de un esquema típico puede ser subdividida en cinco procesos generales de refinación con sus operaciones asociadas, tal como se muestra en la Tabla 1.2. Los procesos mostrados en esta tabla son muy importantes y pueden clasificarse, en términos genéricos, en dos tipos, los procesos físicos y los químicos (véase Tabla 1.3). Los procesos físicos consisten en destilaciones, separaciones, extracciones, mezclados, etc. Mientras que los procesos químicos pueden dividirse en térmicos y catalíticos. Estos últimos son procesos típicamente heterogéneos en donde un catalizador, normalmente un

material sólido, es encargado de abatir las barreras energéticas de la(s) reacción(es) involucrada(s) acelerándolas.

Tabla 1.2. Clasificación de los procesos involucrados en la refinación del crudo y sus operaciones particulares asociadas [3].

Proceso general	Proceso de refinación
Separación	Destilación atmosférica, destilación al vacío y recuperación de ligeros finales.
Conversión	Desintegración (térmica y catalítica), reformación de naftas, alquilación, polimerización, isomerización de C ₄ 's y C ₅ /C ₆ , coquización retardada y visbreaking (reducción de viscosidad).
Tratamiento	Hidrosulfurización, hidrotratamiento, tratamientos químicos, ácidos y desasfaltado.
Manejo de Productos y Alimentación	Almacenamiento, mezclado, carga y descarga.
Fuerza y Servicios Auxiliares	Calderas, tratamiento de agua, producción de hidrógeno, planta recuperadora de azufre, torres de enfriamiento, turbogeneradores, sistema de sopladores y compresores de gases.

Un esquema simplificado del proceso que se efectúa en una refinería se muestra en la Figura 1.3. El proceso de refinación comienza con la recepción del crudo para ser almacenado en la refinería. El crudo a procesar es enviado a un tratamiento previo para quitar el exceso de sal (desalado). Con previo calentamiento del crudo, éste ingresa parcialmente vaporizado a una columna de fraccionamiento donde se llevará a cabo una destilación primaria o atmosférica. Los componentes más ligeros en fase vapor van ascendiendo a la parte superior de la columna, donde se tienen las temperaturas más bajas, mientras que los componentes más pesados permanecen en la parte inferior de la columna, donde se tienen las temperaturas más elevadas. La destilación es un proceso continuo debido a que los cortes obtenidos de dicha separación tienen que ser alimentados de manera continua a otros procesos. Los productos de la destilación

primaria son el gas amargo (gas seco y gas combustible), gasolina, turbosina, kerosina, diesel, gasóleo pesado y crudo reducido o residuo primario.

Tabla 1.3 Clasificación de los procesos efectuados en una refinería de crudo.

<u>Procesos físicos</u>	<u>Procesos químicos</u>	
	Térmicos	Catalíticos
Destilación	Reducción de viscosidad	Hidrotratamiento
Extracción con solventes	Coquización retardada	Reformación
Deasfaltado con propano		Desintegración
Desparafinado con solventes		Hidrodesintegración
Mezclado		Desparafinado
		Alquilación
		Polimerización
		Isomerización

Los gases no condensables (gas amargo) que salen por el domo de la columna, es el gas de refinería y puede ser utilizado como combustible para ser quemado en los hornos de la misma refinería con previo endulzamiento [4]. La gasolina obtenida de la destilación primaria, no tiene la calidad necesaria en términos de octanaje y contenido de contaminantes, p. ej., azufre, para ser enviada directamente al pool de gasolinas y usarse directamente en motores de combustión, por lo cual es enviada a otros procesos de hidrotratamiento y reformación para mejorar sus propiedades y cubrir con las especificaciones del combustible. La kerosina es una fracción ligeramente más pesada que la gasolina la cual debidamente tratada y purificada se convierte en turbosina. Un poco más pesado aún es la kerosina y el gasóleo primario (diesel), utilizado comúnmente como combustible para los motores diesel y en menor grado para la calefacción central. Finalmente el residuo de la destilación atmosférica es sometido a una segunda etapa de destilación a vacío, esto para disminuir el punto de ebullición de los componentes pesados y, de este modo, facilitar su separación y no se desintegren térmicamente. Los productos que se obtienen de esta segunda etapa de destilación son gasóleo ligero y pesado de vacío, y residuo de vacío, este último usado para la manufactura de lubricantes, asfalto o combustóleo pesado o bien como carga a la planta de coquización retardada, en la cual se transforman en productos de alto valor como son, gas amargo, gasolina, gasóleo ligero y pesado y coque.

La moderna tecnología de la refinación excede la simple separación de los diversos productos útiles que se encuentran en el petróleo crudo y refinado. Los procesos de conversión y tratamiento mencionados en la Tabla 1.2 están presentes para, a nivel molecular, desintegrar, re arreglar o combinar, además de tratar o mezclar, los productos obtenidos de las destilaciones primaria y de vacío con el fin de modificar su estructura o rendimiento de modo que se adecue a las demandas del mercado de combustibles y productos (materia prima) para la petroquímica [1].

Los gasóleos que se obtienen como resultado de la destilación atmosférica y de vacío son productos de bajo valor comercial, por lo cual son incorporados a procesos de conversión subsiguientes. En particular, los gasóleos sirven esencialmente de carga de alimentación para el proceso de desintegración catalítica en lecho fluidizado (Fluid Catalytic Cracking, FCC). Este proceso tiene la función de romper las moléculas grandes de hidrocarburos contenidas en los gasóleos con ayuda de un catalizador sólido-ácido formulado a partir de sílico-aluminatos. Los productos obtenidos de este proceso, en forma genérica y en orden de importancia comercial son, la gasolina, el aceite cíclico ligero (que se mezcla al pool de diesel), el gas licuado del petróleo y el gas seco. Estos productos invariablemente tienen una relación hidrógeno/carbono mayor que los gasóleos desintegrados, lo que conlleva a la formación de un subproducto con una relación hidrogeno/carbono mucho menor que los productos mencionados arriba, denotado como coque, que se depositan sobre la superficie del catalizador y lo desactiva.

1.2 Proceso de desintegración catalítica fluida (FCC)

El proceso de desintegración catalítica en lecho fluido se considera uno de los procesos de refinación más importantes dentro de una refinería moderna debido a los altos volúmenes procesados de gasóleos combinados con la producción de productos de alto valor agregado para la refinería como la gasolina, el diesel y el gas licuado del petróleo (GLP). Los beneficios económicos asociados a la FCC son, de hecho, bastante importantes comparados con otros procesos de refinación del crudo [5] [6]. En el mundo entero operan aproximadamente 400 unidades FCC con una capacidad anual estimada en 13 millones de barriles por día. México, por ejemplo, cuenta con seis refinerías y 8 unidades FCC, cuyas unidades procesan más de 300 mil barriles de gasóleo por día [7].

El proceso FCC utiliza un catalizador sólido-ácido para el rompimiento de las moléculas de hidrocarburos, de otro modo tendrían que utilizarse temperaturas muy elevadas, encima de los 700° C, para fragmentar las hidrocarburos de la carga. Este catalizador está compuesto por una zeolita del tipo faujasita-Y, como componente activo, soportado en una matriz compuesta por sílice-alúmina, ésta última con actividad moderada dependiendo de las necesidades del proceso.

Para el 2001, en México el 31% de la producción total de productos petrolíferos correspondieron a la gasolina, como se puede apreciar en la Figura 1.4. De la cantidad total de gasolina generada en el país alrededor del 45% correspondió a gasolina obtenida a partir del proceso de desintegración, mejor conocida como gasolina catalítica.

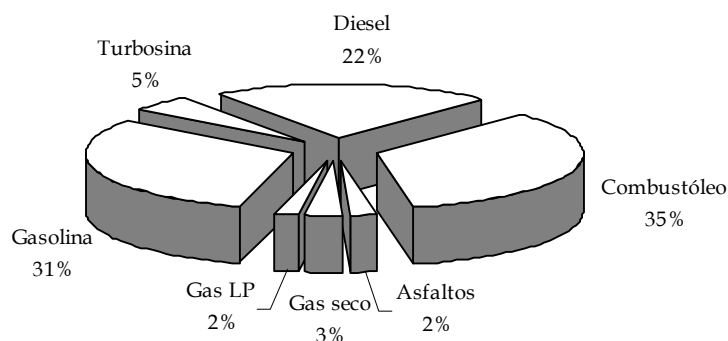


Figura 1.4 Distribución de productos petrolíferos durante el año 2001. Unidades: % volumen.

Es importante citar que alrededor del 40% volumen de la gasolina consumida en el mundo proviene de éste proceso (ver Figura 1.5), además suministra importantes volúmenes de olefinas ligeras (etileno, propileno y butilenos) para la industria petroquímica, así como diesel para autotransportes pesados. Otros procesos que contribuyen al pool de gasolinas son la destilación atmosférica, la reformación catalítica de naftas y la isomerización de pentanos y hexanos los cuales son balanceados de tal forma que la mezcla resultante cumpla con las especificaciones establecidas. En la última década el valor de las ventas internas de gasolina correspondió, en promedio al 52% de las ventas totales de productos petrolíferos de ahí la importancia y el valor del proceso de desintegración catalítica [9].

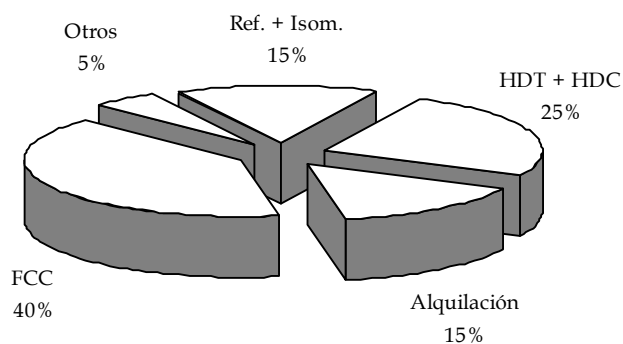


Figura 1.5 Comparación de la contribución de varios procesos petroquímicos y de refinación para la composición del pool de gasolina: ref.- reformación catalítica, isom.-isomerización, HDT.- hidrot ratamiento, HDC.- hidrod esintegración.

1.2.1 Descripción del proceso

La unidad industrial FCC está compuesta básicamente por cuatro secciones, viz., de reacción, de agotamiento, de regeneración del catalizador y de separación de productos. Un esquema simplificado de la unidad FCC se presenta en la Figura 1.6.

En la sección de reacción la carga se precalienta a 250 - 425° C y es alimentada en el fondo del tubo elevador o *riser*. La carga mezclada con vapor y atomizada por inyectores de alta eficiencia para aumentar la superficie de contacto, entra en contacto con el catalizador caliente que viene del regenerador el cual tiene una temperatura aproximada entre 680-720° C. Debido a que la reacción de desintegración catalítica tiene lugar en la fase vapor, la carga toma calor sensible y latente del catalizador caliente para precalentarse y vaporizarse y después ser convertida a los productos de reacción correspondientes. El *riser* es operado típicamente a presiones bajas en el orden de 49-147 kPa manométrica [10]. El catalizador inicia la reacción de desintegración con un tiempo de contacto con los vapores de carga del orden de 2-10 segundos [11], con una relación catalizador/carga que van de 3-10 kg/kg. En la Tabla 1.4 se encuentran un resumen de características y condiciones de operación representativas en un *riser*.

La mezcla constituida por carga no convertida, productos de reacción y catalizador agotado (es decir después de la reacción), sale del *riser* a una temperatura aproximada de 500-530° C. Al finalizar el trayecto por el *riser*, la mezcla de vapores de hidrocarburo con catalizador es desacelerada al entrar al convertidor mediante un incremento sustancial en el diámetro de éste

último con respecto al del *riser*. Esto ocasiona que los vapores de hidrocarburos salgan del convertidor por la parte superior y el catalizador con depósito de coque y remanentes de hidrocarburos no desorbidos, caigan por gravedad hacia el agotador. Adicionalmente hay ciclones de alta eficiencia en serie ubicados en el convertidor que incrementan la eficiencia en la separación de catalizador y vapores.

En el agotador, se inyecta vapor de agua al catalizador coquificado con la finalidad de desorber los hidrocarburos ocluidos entre las partículas de catalizador. Si estos hidrocarburos no fueran removidos del catalizador, la temperatura del regenerador se incrementaría demasiado y la presión parcial de agua también se elevaría, produciendo daños al catalizador por efectos hidrotérmicos además de probables averías en la metalurgia del regenerador.

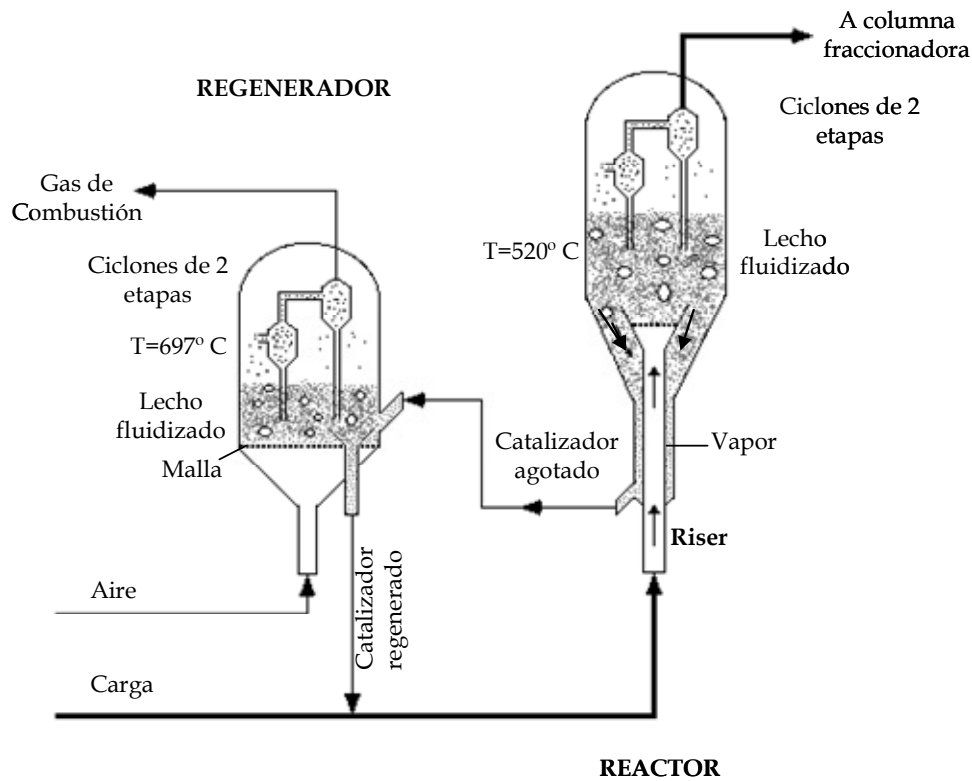


Figura 1.6 Diagrama simplificado de una unidad de desintegración catalítica fluidizada a nivel industrial con algunas condiciones de operación típicas. Por simplicidad, la sección de separación no es mostrada en la figura [12].

Tabla 1.4 Dimensiones típicas y condiciones de operación para el riser de una unidad FCC a nivel industrial [13].

Operación	Valor
diámetro del riser, m	0.9 - 1.2
altura del riser, m	30 - 45
flujo de carga, ton/min	2 - 8
relación catalizador/carga, kg/kg	4 - 10
temperatura de reacción, °C	497 - 547
tiempo de contacto catalizador/carga, s	2 - 10
Conversión, % peso	45 - 80
rendimiento a gasolina, % peso	30 - 60
presión en el reactor, kPa	0.7 - 2.5
temperatura de precalentamiento de carga, °C	147 - 377
rendimiento a coque, % peso	3 - 10
coque en el catalizador regenerado, % peso	0.05 - 0.5
coque en el catalizador agotado, % peso	0.6 - 1.5

Tabla 1.5 Dimensiones típicas y condiciones de operación para el regenerador de una unidad FCC a nivel industrial [13].

Operación	Valor
diámetro del regenerador, m	8-10
altura del regenerador, m	8-10
flujo de alimentación de aire, ton/min	1-10
temperatura de precalentamiento de aire, °C	27-227
velocidad de recirculación de aire, ton/min	15-50
temperatura del gas efluente, °C	627-827
inventario del catalizador, ton	100-500
Concentración del catalizador en la chimenea, % peso	0.02-1
temperatura en la fase densa, °C	627-727

El catalizador agotado pasa al regenerador donde entra en contacto con aire para eliminar por combustión el coque depositado durante la desintegración. El quemado del coque es una oxidación altamente exotérmica lo cual lleva a tener temperaturas en el regenerador entre 640-

700° C. Es precisamente el calor ganado por el catalizador en el regenerador, el que se utiliza para la vaporización de la carga y para las reacciones de desintegración las cuales son de naturaleza endotérmica. La Tabla 1.5 muestra dimensiones y condiciones de operación típicas para el regenerador de la FCC.

1.3 Cargas y productos de reacción

1.3.1 Cargas

La carga alimentada a la unidad FCC, como ya fue mencionado anteriormente, es típicamente una mezcla de gasóleos provenientes de la destilación primaria (GPP) y la de vacío (GLV y GPV). La unidad FCC también puede procesar gasóleos de menor calidad que los anteriores, por ejemplo aquéllos provenientes de coquizadora o reductora de viscosidad. Así mismo puede procesar gasóleos de mayor calidad como los hidrodesulfurados.

Las mezclas de gasóleo utilizadas como carga al proceso FCC están constituidas típicamente por hidrocarburos con un número de carbono entre 14 y 44 correspondiente a un intervalo de puntos de ebullición aproximado entre 230–540°C [14]. Los principales hidrocarburos que están presentes en la carga son parafinas, entre 50-65% peso, naftenos y aromáticos. Dependiendo del grupo de hidrocarburos dominante en la carga, ésta puede considerarse en términos heurísticos como parafínica, nafténica o aromática. Las olefinas, en tanto, ocasionalmente se encuentran en la carga en proporciones normalmente por debajo del 5 % peso.

Tabla 1.6 Impurezas presentes en las cargas alimentadas a la unidad FCC.

Impurezas	% en peso	Problema
azufre	0 - 7.5	aumento en las emisiones SO _x
oxígeno	0 - 2	facilita la oxidación del CO
nitrógeno	0 - 0.9	reduce la actividad del catalizador
metales (Ni, Fe, V, Cu, Na) ¹	0 - 200	pueden causar la desactivación permanente del catalizador

¹ ppm en peso

Las reactividad o susceptibilidad a la desintegración de las cargas es típicamente: parafínica > nafténica > aromática. Si la proporción de hidrocarburos de naturaleza aromática es muy alta se tendrán conversiones bajas debido a que los anillos aromáticos son refractarios a la

desintegración y las reacciones pueden ocurrir sólo sobre las cadenas laterales. Las cargas con altos contenidos de aromáticos normalmente son consideradas de baja calidad pues están acompañadas por impurezas o contaminantes (ver Tabla 1.6) que generan algunos problemas en cuanto a su procesamiento así como la cantidad y calidad de productos obtenidos.

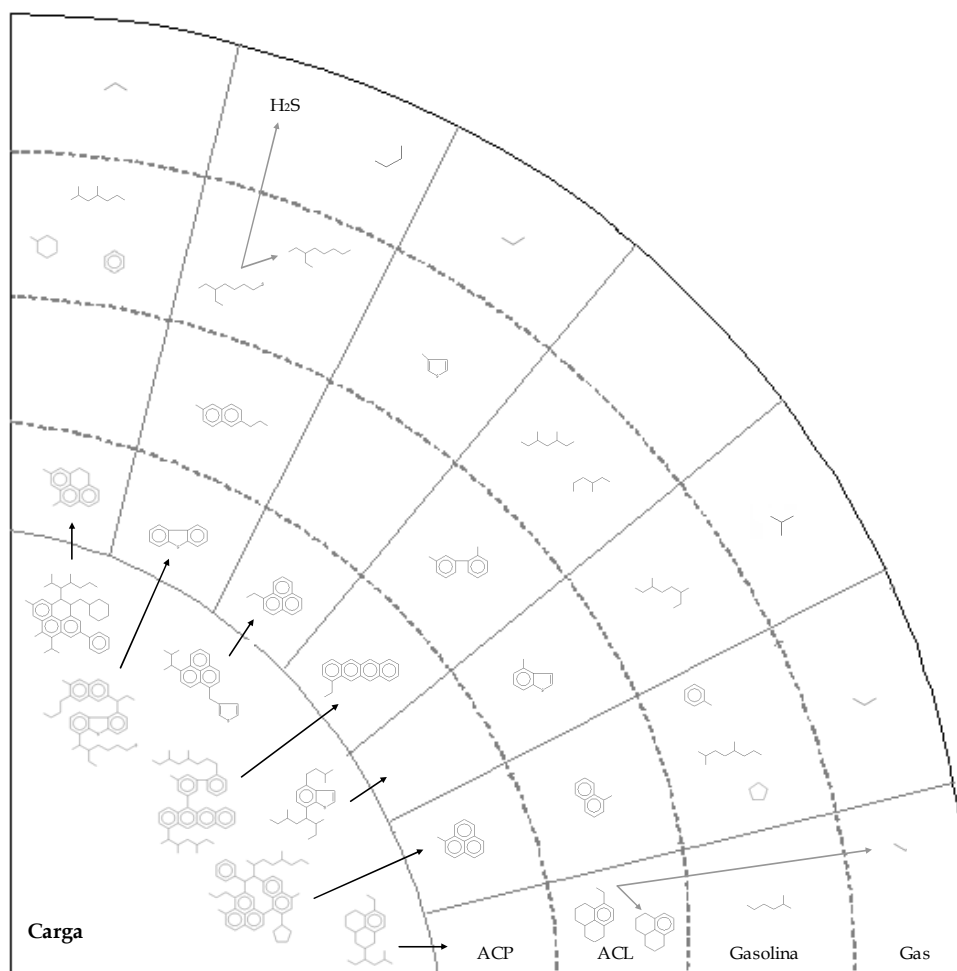


Figura 1.7 Esquema de algunos componentes aromáticos contenidos en un gasóleo para la FCC así como algunos de los productos típicos de desintegración contenidos en las fracciones ligeras [15].

Una carga pesada se caracteriza por tener densidad alta, punto de ebullición alto, altos contenidos de carbón residual tipo Conradson y Ramsbottom, azufre, nitrógeno y metales pesados. Esto genera a su vez una serie de condiciones desfavorables en el proceso como lo son mala difusión de la carga en los poros del catalizador, acumulación de metales en la superficie del catalizador, reacciones de deshidrogenación acompañada de formación de excesivo coque y gases, destrucción de la zeolita en algunas partes del catalizador, entre otros.

La cantidad de compuestos a nivel molecular que se encuentran contenidos en una carga es muy elevado por lo cual su caracterización de manera individual con las técnicas analíticas actuales resulta prácticamente imposible, ver como ejemplo la Figura 1.7. Sin embargo existen una serie de determinaciones físicas, que dependen de la composición de la carga, mediante las cuales es posible tener una idea de su naturaleza y susceptibilidad relativa a la desintegración. Algunas de estas pruebas son la determinación de la gravedad específica, °API, distribución de puntos de ebullición (o curvas de destilación), punto de anilina, índice de refracción, índice de bromo, viscosidad, pruebas de carbón Conradson y Ramsbottom, factor K, etc. En el capítulo 2 sección 2.4.1 se explica con cierto grado de detalle en que consisten dichas determinaciones.

1.3.2 Productos de desintegración catalítica

Las unidades FCC convierten gasóleos de bajo valor comercial a productos con relativamente alto valor agregado. El objetivo principal de estas unidades, de hecho, es maximizar la conversión de gasóleos hacia gasolinas, aunque en ocasiones dicho objetivo pudiera ser cambiado a maximizar el GLP, en particular olefinas ligeras, y hasta en ocasiones optimizar la producción de aceite cíclico ligero (ACL) para mezclarlo al pool de diesel amargo.

A nivel industrial, los productos de desintegración típicos son el gas seco (C_1-C_2), el GLP (C_3-C_4), la gasolina (C_5-C_{12} o en términos de temperaturas de 35-221° C), el aceite cíclico ligero ($C_{13}-C_{20}$ o en términos de temperaturas de 221-343° C), el aceite cíclico pesado/aceite decantado (C_{22+} o en términos de temperaturas 343 °C+) y el coque [16]. En cuanto a los principales productos como el ACL, el GLP y la gasolina, pueden obtenerse rendimientos volumétricos que pueden alcanzar hasta un 20%, 30% y 60% respectivamente, dependiendo de la carga, las condiciones de operación y el catalizador utilizados.

1.4 Catalizador FCC

El catalizador empleado en el proceso FCC tiene una morfología de microesferas con un tamaño promedio de partícula que oscila entre los 65 y los 80 micrones. El catalizador tiene como componente activo una zeolita sintética, de un 20-50 % peso, la cual se encuentra dispersa en una matriz de sílice-alúmina, 5-20 % peso, y el resto es un componente inerte típicamente arcilla natural que provee al catalizador de la suficiente resistencia mecánica. El catalizador tiene sitios ácidos, tanto del tipo de Brönsted como Lewis que, a la temperatura de reacción del proceso

catalizan las reacciones químicas involucrados en la transformación de las moléculas que se encuentran contenidas en la carga.

El catalizador utilizado en el proceso FCC se formula estrictamente en base a los requerimientos particulares de cada refinería (máxima producción de olefinas y gasolinas). Sin embargo, el catalizador tiene una base de un componente zeolítico (faujasita Y) o algunas modificaciones de ésta como pueden ser zeolitas REY (zeolita Y adicionada con tierras raras), REUSY (zeolita Y ultra estable intercambiada con tierras raras) concebida para la producción de octano y alta conversión, REHY (zeolita Y intercambiada con tierras raras en su forma ácida), USY (zeolita Y ultra estable) orientados hacia la producción de octanos, entre otras.

Los métodos más comunes de preparación de un catalizador FCC son la integración de componentes o bien mediante la cristalización in-situ de la zeolita en la matriz del catalizador. En la Figura 1.8 se puede observar un esquema simplificado de la fabricación del catalizador empleado en el proceso de desintegración catalítica. Debido a sus propiedades ácidas y porosas, el componente zeolítico es el que aporta la mayor parte de la actividad catalítica y selectividad al catalizador el cual estará disperso en un segundo componente, una matriz, que es un óxido orgánico de silicio y aluminio [17].

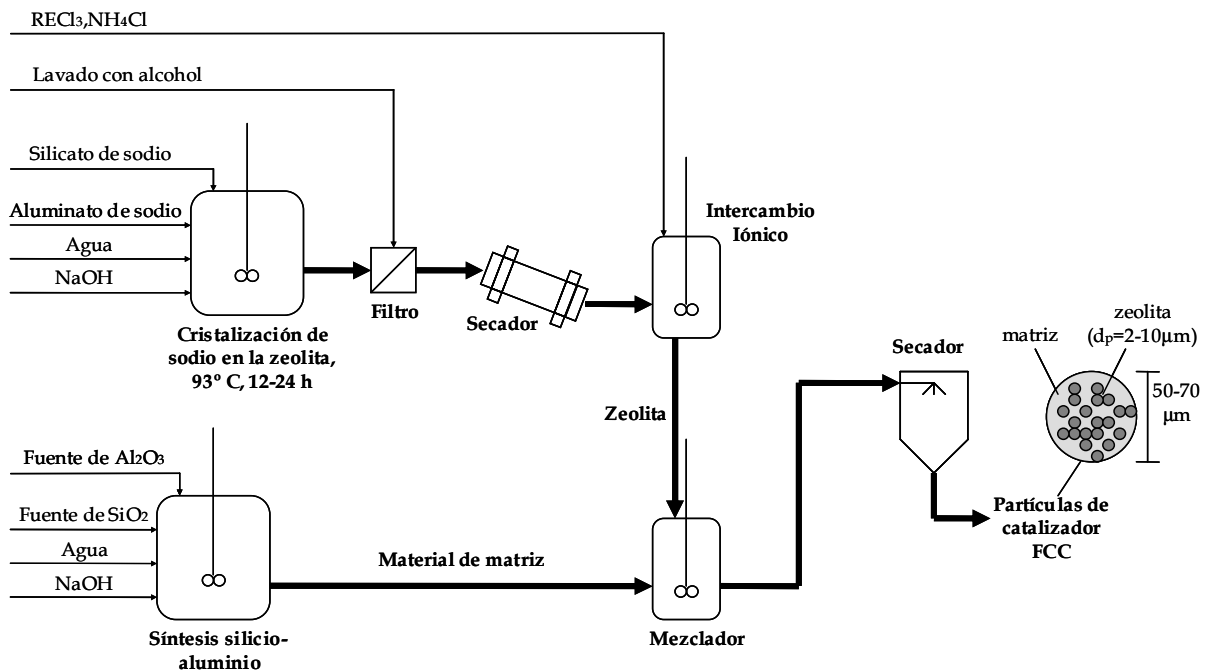


Figura 1.8 Diagrama de flujo simplificado para la producción del catalizador FCC.

1.4.1 Zeolita Y

En la actualidad la zeolita Y o faujasita es el componente clave en los catalizadores de desintegración catalítica, ya que proporciona la mayor actividad y selectividad de productos, además de tener una buena estabilidad hidrotérmica. Puede constituir, en casos excepcionales, hasta el 50 % peso del catalizador. Morfológicamente las zeolitas están constituidas por una red de unidades tetraédricas de sílice y alúmina que forman estructuras cristalinas microporosas bien definidas. Cada tetraedro está configurado por un átomo central de silicio o aluminio unido con átomos de oxígeno en los vértices, que a su vez son los puntos de unión de otros tetraedros. La particular organización de los tetraedros define el tipo de zeolita. En las zeolitas tipo Y, los tetraedros están dispuestos en una forma de octaedro truncado conocida como sodalita, que geoméricamente tiene 8 caras hexagonales, 6 caras cuadradas, 24 vértices y 36 esquinas, véase Figura 1.9.

La característica principal que la distingue de otros materiales microporosos es la estructura del microporo, las unidades de sodalita se unen por las caras hexagonales formando una estructura cristalina tridimensional de poros grandes (12-13 Å) a los cuales se accede a través de ventanas de 8 Å de diámetro aproximadamente, además de que contiene sitios ácidos fuertes debido a la presencia del aluminio, esto lo convierte en un mejor catalizador de desintegración. Las moléculas de hidrocarburos cuyos diámetros son mayores a 8 o 10 Å comenzarán a tener problemas para difundirse hacia los poros de la zeolita y reaccionar en sus sitios ácidos de los poros [18] como puede observarse en la Figura 1.10. Los parámetros más importantes en la estructura de la zeolita son el tamaño de celda unitaria (24.7 Å) y el nivel de tierras raras, éstos últimos proveen de estabilidad.

El tamaño de celda unitaria (UCS por sus siglas en inglés Unit Cell Size) puede definirse como la distancia entre las repeticiones de celda que forman la estructura de la zeolita. Los átomos de aluminio cargados negativamente son fuentes de sitios activos en la zeolita al poder retener protones que compensen dicha carga mientras que los átomos de silicio no poseen actividad. Esta celda puede contener hasta 192 posiciones atómicas en su estructura, de los cuales 55 átomos son de aluminio y 137 átomos son de silicio.

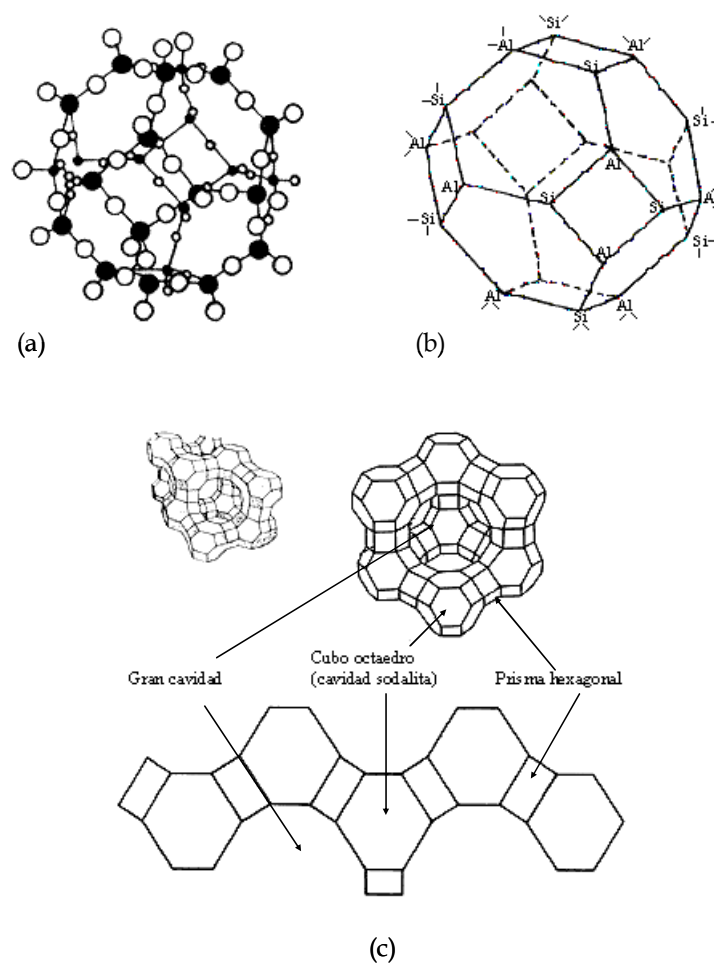


Figura 1.9 Estructura de una zeolita tipo faujasita Y: (a) Se observan los átomos de oxígeno (o) y átomos de aluminio o silicio (•), (b) estructura sodalita, (c) estos cubo-octaedros unidos forman a la zeolita Faujasita Y.

Es importante destacar que el ambiente hidrotérmico que se produce en el regenerador de la unidad FCC combinado con las altas temperaturas extrae el aluminio de la zeolita traduciéndose en una disminución de la UCS. Con la incorporación de las tierras raras (RE), típicamente lantano y cerio, dentro de la zeolita se logra la estabilización de los átomos de Al dentro de la red cristalina, además de mantener los sitios ácidos cerrados (protegidos) y, lo más importante, aumentar la actividad a la desintegración de las cargas y la selectividad a gasolina.

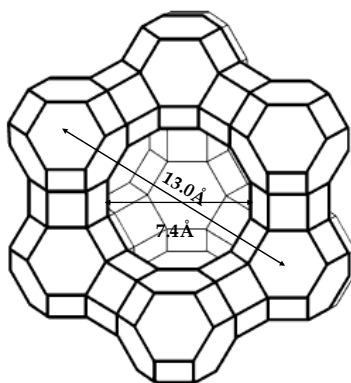


Figura 1.10 Estructura tridimensional de la zeolita Y.

1.4.2 Matriz

En rigor, la matriz es un componente clave de los catalizadores FCC, ya que es indispensable entre otros, para la eficiente transferencia de masa y calor de las especies químicas involucradas en el proceso. La matriz se moldea en forma de microesferas de tamaño y resistencia mecánica apropiados para que pueda ser fluidizada con facilidad y transportada a gran velocidad sin romperse, básicamente está constituida por componentes sintéticos o semi-sintéticos amorfos, habitualmente sílice, alúmina o sílice-alúmina. La matriz dependiendo de su composición puede ser activa o inerte a las reacciones de desintegración. La presencia de alúmina generalmente provee de cierta actividad a la desintegración, lo que genera una pre-desintegración de moléculas de gran tamaño contenidas en el gasóleo. Entre sus múltiples funciones destacan las siguientes:

- i. Soportar y dispersar la zeolita en las microesferas del catalizador.
- ii. Aglutinar al componente zeolítico.
- iii. Aportar resistencia mecánica al catalizador.
- iv. Servir como medio de difusión para las moléculas de reactivos y productos.
- v. Proteger a la zeolita de los efectos térmicos e hidrotérmicos.
- vi. Facilitar la transferencia de calor durante las etapas de reacción y regeneración.
- vii. Adsorber y eventualmente pasivar metales como Ni, V, Cu y Fe presentes en la carga que envenenan la zeolita.

La matriz contiene sitios activos los cuales presentan menos actividad y selectividad desintegradora que los sitios de la zeolita, sin embargo la matriz activa tiene como propósito proveer sitios de desintegración primaria. Controlar la porosidad de la matriz es esencial para permitir la difusión de las moléculas del gasóleo hacia los sitios activos del catalizador.

1.4.3 Relleno y ligante

El relleno del catalizador es esencialmente arcilla natural, el más empleado es el caolín ($\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_5$) incorporado dentro del catalizador para moderar su actividad (diluir la actividad de la zeolita) y evitar la sobre-desintegración de productos valiosos.

El ligante, en tanto, tiene la función de actuar como “pegamento” y así mantener unidos la zeolita, la matriz y el relleno. El ligante puede o no tener actividad catalítica. La importancia del ligante es más evidente en catalizadores que contienen altas concentraciones de zeolita para mantener aglutinado este componente. Con ayuda del ligante y el relleno se proveerá al catalizador de integridad física en términos de densidad, resistencia a la atrición, distribución en el tamaño de partícula, etc. [14].

1.4.4 Relación zeolita/matriz

La relación de actividad zeolita/matriz también juega un papel clave en el desempeño del catalizador FCC y el objetivo es mejorar la contribución positiva de la matriz activa minimizando la desintegración no selectiva. En relaciones altas de zeolita/matriz el patrón de selectividad se aproxima a una desintegración de pura zeolita mientras que a bajas relaciones de zeolita/matriz el patrón de selectividad está dominado por la matriz. La relación óptima de actividad depende de la composición de la carga, de los parámetros de proceso y de los productos demandados [19]. Debido a esto, los fabricantes de catalizadores han desarrollado el concepto de formulación a la medida, en la que los catalizadores se preparan considerando todos los factores anteriormente descritos para cada caso específico.

1.5 Aditivos al proceso FCC

Aparte del catalizador principal, el inventario catalítico de una unidad FCC puede contener proporciones relativamente bajas, entre el 5 y el 10 % peso, de aditivos. Estos últimos son

catalizadores con una función particular que complementan el trabajo del catalizador principal. Los aditivos pueden ser incorporados como parte del catalizador ó se pueden adicionar por separado. Los aditivos utilizados en el proceso de FCC normalmente son sólidos y tienen una constitución mecánica y morfológica muy similar al catalizador para evitar segregación de partículas. No obstante, algunos aditivos también pueden estar en fase líquida como los pasivadores de níquel. A continuación se enlistan los aditivos más empleados[2]:

- i. Promotores de combustión. Diseñados para eliminar las emisiones de monóxido de carbono a la atmósfera. Estos están formulados por pequeñas cantidades (300-1000 ppm) de platino o titanio soportados en alúmina y que actúan catalizando la oxidación del monóxido de carbono a dióxido de carbono en la fase densa del regenerador.
- ii. Reductores de emisiones de óxidos de azufre (SO_x) a la atmósfera. Constituidos principalmente por espinelas de magnesio y aluminio. Se usan para convertir los óxidos de azufre generados durante la combustión del coque en sulfatos de los óxidos que conforman el aditivo, los sulfatos a su vez se transforman en sulfuro de hidrógeno en el reactor.
- iii. Promotores de octano. Son formulados a base de zeolita ZSM-5 y tienen la función de incrementar el octano de la gasolina, además de promover la producción de olefinas ligeras en el gas licuado del petróleo. Su función se centra en inhibir la transferencia de hidrógeno para evitar la saturación de las olefinas.
- iv. Pasivadores de metales. Tiene la función de capturar los metales como Ni y V, impidiendo la destrucción de la zeolita, para el caso del V, y la promoción de reacciones de deshidrogenación, para el caso del Ni.
- v. Desintegradores de fondos. Tienen como objetivo el promover la desintegración de las fracciones más pesadas de la carga, es decir, compuestos que ebulen después de los 340°C . Se componen de alúmina con acidez y porosidad controlada.

1.6 Reacciones en el proceso FCC

Durante el proceso de desintegraron catalítica, tienen lugar una serie de reacciones aparte de aquéllas estrictamente involucradas con el rompimiento de moléculas de hidrocarburos [20]. Las familias de reacciones, a nivel elemental, más importantes que se suceden durante la

desintegración catalítica de hidrocarburos son la escisión beta y la escisión protolítica que son reacciones de rompimiento, la (de)protonación, isomerización y alquilación, transferencia de hidruro, ciclización y oligomerización, ver ejemplos en Tabla 1.7.

Tabla 1.7 Algunos datos termodinámicos para reacciones que tienen lugar dentro del proceso de desintegración catalítica [14].

Tipo de reacción	Ejemplo de reacción	Log Ke (constante de equilibrio)			Calor de reacción, BTU/mol
		850 °F	950 °F	980 °F	950° F
Desintegración	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} \rightarrow n\text{-C}_7\text{H}_{16} + \text{C}_3\text{H}_6$	2.04	2.46	-	32.050
	$1\text{-C}_8\text{H}_{16} \rightarrow 2\text{-C}_4\text{H}_8$	1.68	2.10	2.23	33.663
Transferencia de hidrógeno	$4 \text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow 3 \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_6$	12.44	11.09	-	109.681
	$\text{ciclo-C}_6\text{H}_{12} + 3 \text{1-C}_5\text{H}_{10} \rightarrow 3n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_6\text{H}_6$	11.2	10.35	-	73.249
Isomerización	$1\text{-C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{trans-2-C}_4\text{H}_8$	0.32	0.25	0.09	-4.874
	$n\text{-C}_6\text{H}_{10} \rightarrow \text{iso-C}_6\text{H}_{10}$	-0.20	-0.23	-0.36	-3.420
	$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \rightarrow m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	0.33	0.30	-	-1.310
	$\text{ciclo-C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{CH}_3\text{-ciclo-C}_5\text{H}_9$	1.00	1.09	1.10	6.264
Transalquilación	$\text{C}_6\text{H}_6 + m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0.65	0.65	0.65	-221
Ciclización	$1\text{-C}_7\text{H}_{14} \rightarrow \text{CH}_3\text{-ciclo-C}_6\text{H}_{11}$	2.11	1.54	-	-37.980
Desalquilación	$\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{-C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6$	0.41	0.88	1.05	40.602
Deshidrogenación	$n\text{-C}_6\text{H}_{14} \rightarrow 1\text{-C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2$	-2.21	-1.52	-	56.008
Oligomerización	$3\text{-C}_2\text{H}_4 \rightarrow 1\text{-C}_6\text{H}_{12}$	-	-	-1.2	-
Alquilación de parafinas	$1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{iso-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{iso-C}_8\text{H}_{18}$	-	-	3.3	-

Genéricamente, existen dos tipos de desintegración, la térmica y la catalítica. La diferencia esencial que permite distinguirlas es que la térmica tiene un mecanismo de reacción basado en la formación de radicales libres, los cuales son moléculas sin carga que actúan como sitios de propagación de la reacción. La desintegración catalítica se lleva a cabo por medio de un mecanismo de reacción basado, tradicionalmente, en la formación de carbocationes como

intermediarios. Los carbocationes pueden ser iones carbenio que son especies tetracoordinadas, y iones carbonio que son especies pentacoordinadas [21][22]. A diferencia de la desintegración térmica, la ruptura y reacomodamiento de moléculas es más selectivo y eficiente en la desintegración catalítica, por lo que el rendimiento a especies de mayor valor como la gasolina, es mayor. Las reacciones que involucran el rompimiento de moléculas, son endotérmicas por lo cual son termodinámicamente favorecidas a altas temperaturas [23].

1.7 Evaluación de catalizadores, aditivos y cargas

En el proceso de desintegración catalítica, ha sido sugerido que la carga condiciona cerca del 75 % del comportamiento de la unidad y que el resto se divide en forma prácticamente equitativa entre el catalizador y ajustes en variables de operación. Cuando se vislumbran cambios de relativa importancia en composición de carga y formulación de catalizadores, es necesario tener una idea al menos cualitativa o semi-cuantitativa, del impacto que tendrán en la unidad FCC. Las decisiones a tomar respecto a la incorporación de nuevas cargas o catalizadores reformulados dependen, en muchos de los casos, de la información obtenida en ensayos a nivel laboratorio. La información obtenida a partir de estos ensayos o pruebas catalíticas controladas permite verificar la información técnica aportada por el fabricante y realizar proyecciones de rendimientos a productos esperados de manera menos empírica y confiable respecto al desempeño en la unidad comercial.

Con respecto a los catalizadores, las nuevas formulaciones de catalizadores tienen que ser sometidas a una evaluación catalítica la cual es crucial para la adecuada selección de materiales catalíticos en función de la calidad y la cantidad de producto. Es importante tener en mente que los cambios en el catalizador básicamente están enfocados a optimizar los márgenes de rentabilidad de la unidad catalítica a través del ajuste en la distribución a productos de la unidad. Los principales objetivos en la evaluación de catalizadores pueden resumirse de la siguiente manera:

- i. Determinar la estabilidad hidrotérmica del catalizador la cual se asocia con las retención de propiedades texturales, estructurales y espectroscópicas.
- ii. Monitoreo de la actividad catalítica a nivel de micro-actividad.

- iii. Estudios comparativos de actividad, selectividad de productos y estabilidad (hidrotérmica y/o a la contaminación por metales) de los catalizadores empleados en el proceso.
- iv. Selección de catalizadores con reacciones a escala banco y eventualmente planta piloto.
- v. Evaluación del efecto de cargas con diferentes propiedades sobre el desempeño catalítico.
- vi. Análisis de las propiedades de los catalizadores y la correlación de éstos con el comportamiento catalítico.
- vii. Escalamiento industrial de la actividad, distribución a productos y calidad de productos de reacción.

Evaluar cualquiera de las características anteriores en la unidad comercial de FCC no es una tarea fácil, debido a los cambios continuos en las cargas de alimentación y en las condiciones de operación. Por esta razón la industria de refinación ha optado por emplear pruebas en laboratorio o plantas piloto, que permitan simular lo más cercano posible la operación en la unidad industrial superando las limitaciones mencionadas. Sin embargo las pruebas en plantas piloto son costosas y complejas por lo que la evolución de catalizadores se ha basado grandemente el uso de micro-reactores.

Dentro de los métodos para evaluar catalizadores, la parte de reacción química es sumamente importante pues de ahí se pueden establecer tendencias sobre la actividad del catalizador, la distribución a productos y su calidad. Esta información, junto con datos de propiedades catalíticas y estabilidad hidrotérmica, permiten inclusive efectuar el escalamiento del comportamiento catalítico a nivel industrial mediante el empleo de simuladores comerciales. Entre los reactores más utilizados se tienen los de lecho fijo [24]-[28], el de lecho fluido confinado [29]-[31], micro-reactores de pulso [32]-[35] y el de lecho fluido con recirculación [36]-[38]. En la Tabla 1.8 pueden observarse y compararse algunas de las características que identifican a los diversos reactores empleados en la evaluación de catalizadores.

Estos reactores también sirven para monitorear el comportamiento de catalizadores de equilibrio enviados por las refinerías. Un catalizador de equilibrio (E-cat) es una mezcla de catalizadores de varias edades que se origina considerando que en la unidad FCC hay una renovación diaria del catalizador cercana a 1.5 % con respecto al inventario catalítico total para

conservar la actividad. Las varias fracciones del E-cat tienen diversas propiedades texturales y químicas, además de metales depositados tales como Ni, V, Fe, Cu y Na. Debido a que el catalizador ha sido sometido a repetidos ciclos de reacción/agotamiento/regeneración, esto se convierte en pérdidas de sus propiedades catalíticas traduciéndose en una caída en actividad y cambios en distribución y calidad a productos. Esto justifica plenamente un constante monitoreo del comportamiento catalítico de los E-cat de cualquier unidad catalítica.

Tabla 1.8 Características para algunos reactores empleados en la evaluación de catalizadores.

Tipo de prueba	Tipo de reactor	Masa de catalizador, g	t_{contacto} , s	Operación
Microactividad (MAT) [39]	Lecho fijo	4	40 - 120	Isotérmica
MAT modificada	Lecho fijo	4.5-15	12	Isotérmica
ACE-R™ [40]	Lecho fluidizado	9	30 - 120	Isotérmica
Micro-riser [41][42]	Lecho transportado	2-8	0.1 - 5	Isotérmica
Simulador del riser [43]	Circulación interna	2 ^(a)	1 - 10	Isotérmica
Riser industrial	Lecho fluidizado	100-500 ^b	1 - 5	Adiabática

^(a) cantidad expresada en volumen, mL. ^b Ton.

1.8 Referencias bibliográficas

- [1] Torres-Robles, Rafael; Castro-Arellano, J. Javier. *Análisis y Simulación de Procesos de Refinación del Petróleo*. Instituto Politécnico Nacional. México D. F. 2002.
- [2] Ortega-García, Felipe de Jesús. *Desarrollo de Nuevos Sistemas de Reacción para la Evaluación de Catalizadores de FCC*. Tesis de Doctorado. Universidad Politécnica de Valencia. 2004
- [3] European Commission. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries. Spain, Seville. December 2001.
- [4] Ramírez-Jiménez, Edgar. *Simulación del Riser de FCC Considerando el Proceso de Vaporización de la Carga de Alimentación*. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana. México, D. F. 2002.

- [5] Avidan, A. A.; Edwards, M. Fluid Catalytic Cracking: past and future challenges. *Mobil Research and Development Corporation*. 6 (1990) 1.
- [6] Harding, R. H.; Peters, A. W.; Nee, J. R. D. *Appl. Catal. A.:Gen.* 221 (2001) 389.
- [7] Radler, M. Worldwide Refining. *Oil & Gas Journal*. 21 (1998) 51]
- [8] Cheng, W. C.; Kim, G.; Peters, A. W.; Zhao, X.; Rajagopalan, K. Environmental Fluid Catalytic Cracking Technology. *Catalysis Review Science Engineering*. 40 (1998) 1 y 2.
- [9] Wojciechowsky, B. W. Identifying the primary and secondary products of the catalytic cracking of neutral distillates. *Journal of Catalysis*. 37 (1975) 240-250.
- [10] Avidan, A. A.; Edwards, M.; Owen, H. Fluid Catalytic Cracking – Past and Future Challenges, *Reviews in Chemical Engineering*. Mobil Research and Development Corporation. 6 (1990) 1-71.
- [11] Biswas, J.; Maxwell, E. Recent Process and Catalyst-Related Developments in Fluid Catalytic Cracking. *Applied Catalysis*. 63 (1990) 197-258.
- [12] TUDelf, Industrial Catalysis.
- [13] Quintana-Solórzano, R. *Single-Event MicroKinetics for Coking in Catalytic Cracking: Development and Application*. Tesis de Doctorado, Ghent University, 2006.
- [14] Sadeghbeigi, Reza. *Fluid Catalytic Cracking Handbook*. 2nd. Edition. Gulf Professional Publishing. Houston, TX. 2000.
- [15] Dupain, X.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal. A: Gen.* 297 (2006) 198.
- [16] Sotelo-Boyás, Rogelio. *Modelo para el estudio cinético en microrreactor de las reacciones de desintegración catalítica de gasóleos*. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional. México, D. F. 1999.
- [17] Castillo-Aráiza, Carlos O. *Evaluación Catalítica de Aluminatos de Zinc: efecto en productos de desintegración, fondos y azufre en gasolina*. Tesis de Licenciatura. Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec. México, D. F. 2002.
- [18] Corma, A.; Wojciechowski, B. W. The chemistry of Catalytic Cracking. *Catalysis Review Science Engineering*. 27 (1985) 29-149.
- [19] Ramírez-Hernández, V.; *Estudio del perfil de desactivación de catalizadores de FCC*. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, México, D.F. 2005.
- [20] Christensen, G.; Minas, R.; Apelian. Future direction in modeling the FCC process: An emphasis on product quality. *Mobil Technology Company Paulsboro*. 54 (1999) 2753-2763.
- [21] Kissin, Y. V. Chemical Mechanism of Hydrocarbon Cracking over Solid Acidic Catalysts. *Journal of Catalysis*. 163 (1996) 50-62.
- [22] Kissin, Y. V. Primary Products in Hydrocarbon Cracking over Solid Acidic Catalysts under Very Mild Conditions: Relation to Cracking Mechanism. *Journal of Catalysis*. 180 (1998) 101-105.

- [23] *Desintegración catalítica en Lecho Fluido*. Publicaciones del Instituto Mexicano del Petróleo. México, D. F. 1993.
- [24] Forissier, M.; Bernard, J. R. *Modeling the Micro-activity Test of FCC Catalysts to Compute Kinetic Parameters*. Proc. AIChE Meeting. Houston, 1989.
- [25] SIPLäinen, K.; Hagelberg, P.; Aittamaa, J.; Eilos, I.; Hiltunen, J.; Niemi, V. M.; Krause, A. O. I. Novel Equipment for Testing Catalytic Cracking and Catalyst Regeneration with Short Contact Times. *Applied Catalysis A: General*. 183 (1999) 411-42.
- [26] O'Connor, P.; Hartkamp, M. B. *A Microscale Simulation Test For Fluid Catalytic Cracking*. American Chemical Society Characterization and Catalyst development. 1989.
- [27] Rawlence, D. J.; Gosling, K. FCC Catalyst Performance Evaluation. *Applied Catalyst*. 43 (1988) 213-237.
- [28] Wallenstein, D.; Harding, R. H. Latest Developments in Microactivity Testing: Influence of Operational Parameters on the Performance of FCC Catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 203 (2000) 23-36.
- [29] Kelkar, C. P.; Mingting, X.; Madon, R. J. Laboratory Evaluation of Cracking Catalysts in a Fluid Bed: Effects of Bed Dynamics and Catalyst Deactivation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 42 (2003) 426-433.
- [30] Moreno, M. N. *Comportamiento de Catalizadores de FCC en un Reactor de Microactividad*. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana. 2000.
- [31] Stockwell, D. M.; Wieland, W. S.; Himpel, F. I. *Catalyst Evaluation Using Fixed Fluid Bed Reactors*. 1998.
- [32] Dadyburjor, D. B.; Liu, Z. Coking in Pulse and Flow Microreactors. *Chemical Engineering Science*. 47 (1992) 645-651.
- [33] Den Hollander, M. A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. Fluid Catalytic Cracking (FCC): Activity in the (Milli) Seconds Range in an Entrained Flow Reactor. *Applied Catalysis*. 187 (1999) 3-12.
- [34] Helmsing, M. P.; Cybulski, A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A., A Novel Laboratory Scale Micro Riser Reactor Applied to Fluid Catalytic Cracking, Proc. AIChE SPRING Meeting, April, 1994, Atlanta.,
- [35] Helmsing, M. P., Makkee, M., Moulijn, J. A. Short Contact Time Experiments in a Novel Benchscale FCC Riser Reactor. *Chemical Engineering Science*. 51 (1996) 3039-3044.
- [36] De Lasa, H. Fluidized Bed Catalytic Cracking Technology. *Rev. Lat., Eng. Chem.* 12 (1982) 171-184.
- [37] De Lasa, H.; Kraemer, D. *Novel Techniques for FCC Catalyst Selection and Kinetic Modelling, Chemical Reactor Technology for Environmental Safe Reactors and Products*. 1993. 71-131.
- [38] Sedrán, U. A. Laboratory Testing of FCC Catalysts and Hydrogen Transfer Properties Evaluation. *Catalysis Review Science Engineering*. 36 1(994) 405-443.

-
- [39] Wallenstein, D.; Kanz, B.; Harding, R. H. Evaluation of sparse data sets obtained from microactivity testing of FCC catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 178 (1999) 117.
- [40] Vieira, Roberto C.; Pinto, José Carlos; Biscaia, Evaristo C.; Bautista, Claudia M. L. A.; Cerqueira, Enrique S. Simulation of Catalytic Cracking in a Fixed-Fluidized Bed Unit. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 6027.
- [41] Den Hollander, M. A.; Makke, M.; Moulijn, J. A. Coke formation in a fluid catalytic cracking studied with the microriser. *Catalysis Today*. 46 (1998) 27.
- [42] Dupain, X.; Rogier, L. J.; Gamas, E. D.; Makke, M.; Moulijn, J. A. Cracking behavior of organic sulfur compounds under realistic FCC conditions in a microreactor. *Applied Catalysis A: General*. 238 (2003) 223
- [43] Kramer, Daniel W.; de Lassa, Hugo I. Catalytic Cracking of Hydrocarbons in Riser Simulator. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1998) 2002.

CAPÍTULO 2

Procedimientos

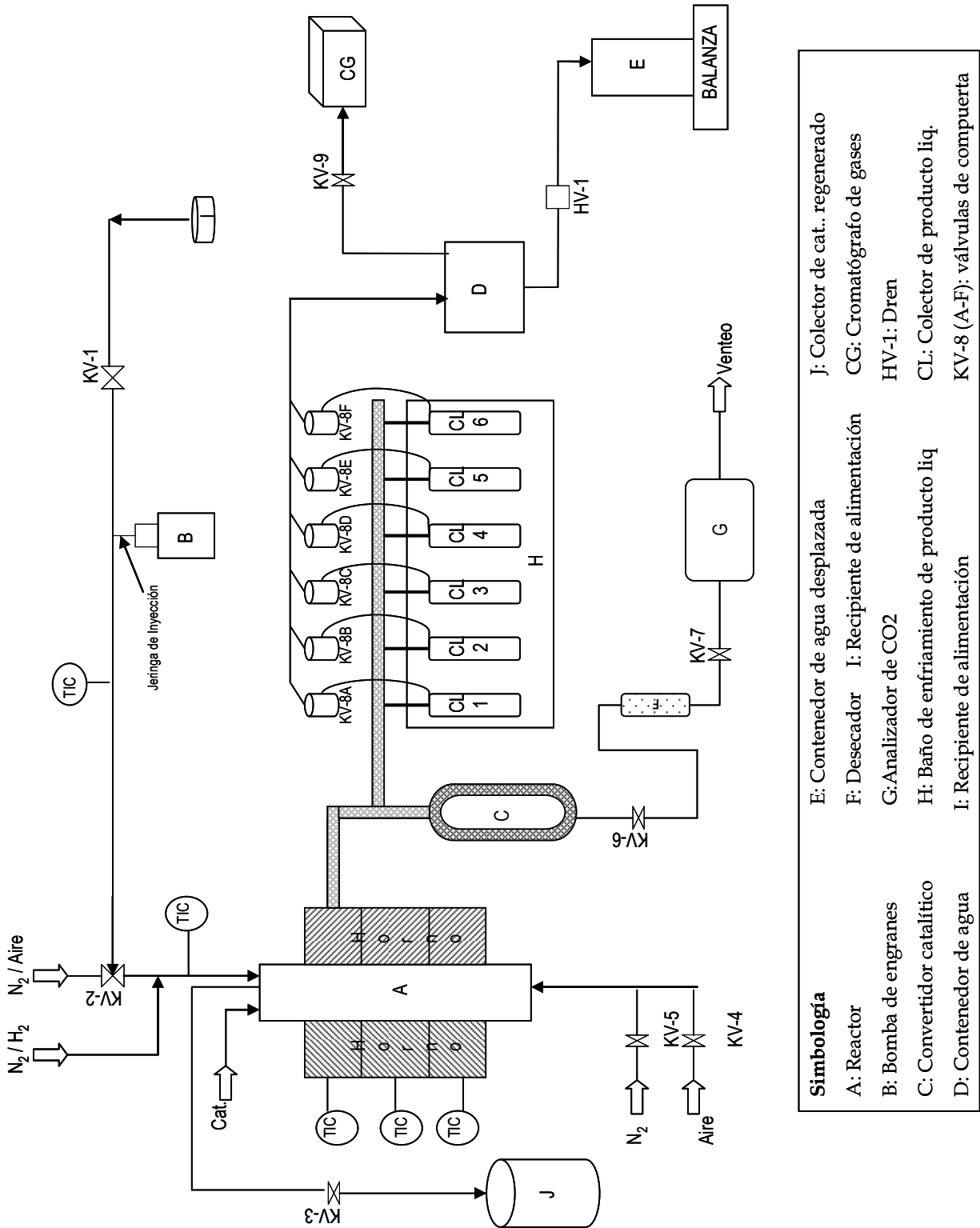
En el Capítulo 1, se explicó la importancia que tiene efectuar pruebas de comportamiento catalítico a escala banco, en virtud de su bajo costo, mayor precisión y rápida respuesta, con respecto a pruebas a nivel piloto. Este trabajo está dedicado a presentar como es posible combinar datos experimentales, generados en una unidad experimental equipada con un reactor a escala banco, con modelamiento cinético para un estudio cuantitativo del comportamiento de catalizadores y cargas empleados en el proceso de desintegración catalítica. Los experimentos que serán mostrados en esta tesis fueron llevados a cabo en el Laboratorio de Evaluación en Microplantas y Escalamiento de Catalizadores (LEMEC) perteneciente a la Dirección de Investigación y Posgrado del Instituto Mexicano del Petróleo.

2.1 Unidad experimental utilizada (unidad ACE-R®)

Los datos experimentales presentados en esta tesis fueron obtenidos en una unidad de microrreacción de lecho fluido confinado denotada como ACE-R® (Advanced Catalytic Evaluation Research Model) licenciada por la Cía. Kayser Technologies y fabricada por la compañía Xytel. Un esquema simplificado de dicha unidad se muestra en la Figura 2.1. En esta unidad se identifican 5 zonas básicas:

- i. Alimentación de gases auxiliares
- ii. Inyección de carga
- iii. Reacción, agotamiento y regeneración
- iv. Colección de productos de reacción (líquido-gas)
- v. Análisis de CO₂.

A continuación se detallan cada una de estas zonas y los equipos periféricos que son necesarios para llevar a cabo el análisis de los productos obtenidos en esta unidad.



Simbología	
E: Contenedor de agua desplazada	J: Colector de cat., regenerado
F: Desecador	I: Recipiente de alimentación
G: Analizador de CO2	HV-1: Dren
H: Baño de enfriamiento de producto liq	CL: Colector de producto liq.
I: Recipiente de alimentación	KV-8 (A-F): válvulas de compuerta
A: Reactor	E: Contenedor de agua desplazada
B: Bomba de engranes	F: Desecador
C: Convertidor catalítico	G: Analizador de CO2
D: Contenedor de agua	H: Baño de enfriamiento de producto liq

Figura 2.1 Esquema simplificado de la unidad de micro-actividad ACE-R®.

2.1.1 Alimentación de gases auxiliares

Los gases auxiliares empleados en esta unidad son nitrógeno UAP (ultra alta pureza, i.e., 99.999 % Vol.), aire extra seco (99.99 % Vol.) y aire industrial, los cuales son suministrados mediante cilindros a presión por la compañía PRAXAIR de México. Cada línea de suministro de gas está provista por un regulador de presión de dos etapas, el cual regula la presión de salida del gas a aproximadamente 100 psia, además de válvulas ON/OFF, manómetros, regulador de presión de una vía y controladores de flujo másico, con excepción de la línea de aire industrial.

La línea principal de nitrógeno se divide en varias líneas que corresponden a el nitrógeno con la finalidad de efectuar la atomización de la carga, la fluidización del catalizador, el agotamiento del catalizador, el agotamiento del producto líquido y el arrastre de productos de combustión del catalizador agotado. La línea de aire es única y se utiliza para el quemado de coque generado durante la reacción en la regeneración del catalizador. Una línea más es la del aire industrial el cual se emplea para el enfriamiento del reactor después de llevarse a cabo el quemado del coque ocluido en el catalizador gastado preparando el reactor para la siguiente corrida [1].

Al finalizar la etapa de agotamiento, 60 cm³/min de N₂ son alimentados y 30 cm³/min son requeridos para la propagación de la carga. El aire está regulado a 100 psia para abastecer un medidor de flujo volumétrico que alimentará 120 cm³/min al reactor durante la regeneración del catalizador [2].

2.1.2 Inyección de carga

En esta zona se lleva a cabo la inyección de la carga (gasóleo) a desintegrar. Esta zona consta de una jeringa de inyección continua con rangos de flujo precalibrados que van de 10 µl a 50 cm³ y un recipiente donde la carga se precalienta, aproximadamente entre 60 a 120° C. El contenido de la jeringa se alimenta al reactor mediante una bomba de engranes que utiliza un interruptor multiplicador de rango para variar la proporción de bombeo desde ml/min a ml/h. El sistema cuenta con un sistema de calentamiento de la jeringa que permite mantener fluida la carga. La carga se inyecta al reactor junto con un flujo de nitrógeno para atomizarla y asegurar una distribución homogénea en el lecho catalítico [2].

2.1.3 Reacción, agotamiento y regeneración

La reacción de desintegración de la carga, el agotamiento del catalizador y la regeneración del catalizador se llevan a cabo en el reactor de la unidad ACE-R®. Este reactor es un lecho fluido confinado que trabaja a condiciones isotérmicas [3]. La desintegración del gasóleo ocurre cuando la carga se pone en contacto con el catalizador caliente que se encuentra fluidizado dentro del reactor. Una vez terminada la reacción, el catalizador es agotado. A través de esta etapa los productos de desintegración se separan de las partículas del catalizador mediante un flujo de nitrógeno. Finalmente se lleva a cabo la regeneración del catalizador agotado mediante un flujo de aire en la cual se quema el coque depositado de la reacción de desintegración y así el catalizador recupera su actividad y puede ser utilizado para un nuevo ciclo de reacción, agotamiento y regeneración.

2.1.3.1 El reactor de la unidad ACE-R®

En la Figura 2.2 se muestra un esquema del reactor de la unidad ACE-R®. El reactor consiste de un tubo de acero inoxidable de 1.6 centímetros de diámetro cuyo fondo es de forma cónica. La fluidización del catalizador se logra mediante un gas inerte, en éste caso N₂, el cual se alimenta tanto en el fondo (I) y por la parte superior (II) del reactor, de manera que se logra un lecho suspendido. El nitrógeno también se utiliza como gas de agotamiento al final del ciclo del proceso de desintegración como ya se había mencionado anteriormente. El inyector de la carga (III) está colocado a una altura determinada con respecto al fondo del reactor, con lo cual se establece un punto de inyección (IV) dentro del lecho catalítico. En el inyector de carga también se suministra nitrógeno (V) con lo que se evita que las partículas catalíticas bloqueen el inyector, además de garantizar una mejor dispersión de la carga sobre el lecho catalítico. La carga precalentada dentro del reactor se inyecta dentro del reactor y se pone en contacto directo con el lecho catalítico (VI) [4]. La zona del centro del reactor tiene una menor densidad ya que ésta incluye el flujo de gas inerte, los vapores de productos desintegrados además del catalizador. Estos materiales fluyen hacia arriba del lecho catalítico. El tiempo efectivo de contacto entre hidrocarburos y el catalizador se relaciona directamente con la distancia entre el domo del lecho catalítico y el punto de inyección de carga. De esta manera, mediante la calibración de la distancia entre el punto de inyección de la carga y el pico de la cabeza de fondos es posible variar sistemáticamente el tiempo de contacto de la reacción [5].

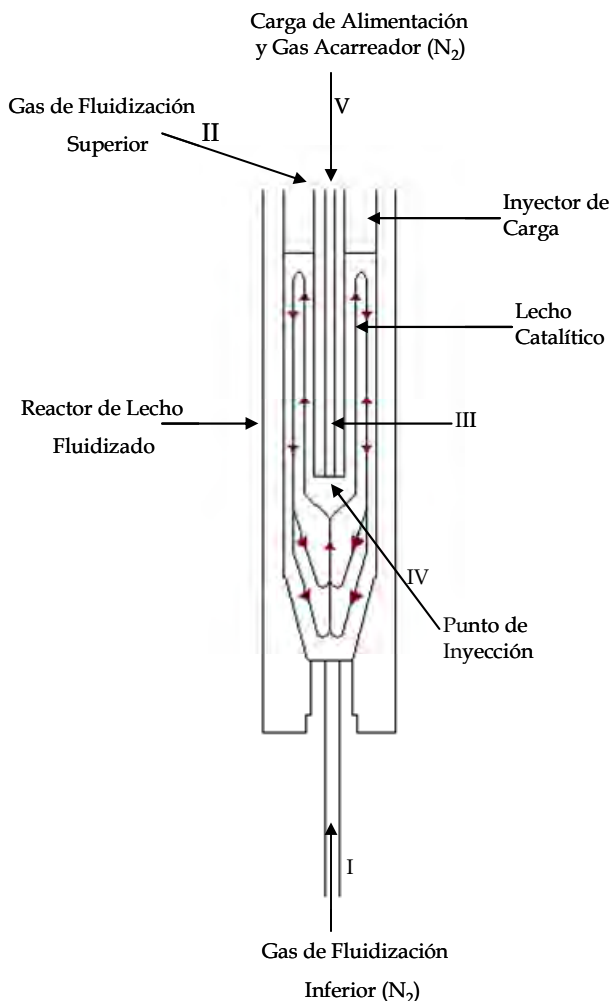


Figura 2.2 Reactor de lecho fluido confinado del sistema de micro-reacción ACE-R®.

2.1.4 Colección de productos de reacción

Los productos obtenidos de la reacción de desintegración catalítica son sólidos, líquidos y gases. Como sólido se tiene el coque que se deposita en el catalizador, como líquido la mezcla correspondiente a gasolina, ACL (aceite cíclico ligero) y ACP (aceite cíclico pesado) y, como gases se tiene una mezcla de H₂, H₂S, C₁ - C₄ y algunos C₅₊ no condensados.

La unidad ACE-R® cuenta con 6 colectores (condensadores) de producto líquido como puede observarse en la Figura 2.1 los cuales están sumergidos en un baño de enfriamiento que contiene agua/etilenglicol, en una proporción 1/1 volumen y cuya temperatura es alrededor de los -10°C, la cual permite una condensación prácticamente completa de la fracción C₅₊ contenida en los vapores de productos de reacción que salen del reactor.

Cada uno de estos colectores tiene dos boquillas, en la del lado izquierdo entran los productos de reacción (líquidos y gases) y en la de la derecha salen únicamente los productos gaseosos, en esta boquilla se pone una pequeña madeja de fibra de vidrio, con la finalidad de funcionar como trampa de vapor.

El producto líquido será colectado en un vial que se encuentra en la parte inferior del colector, el cual se encuentra adherido a éste por medio de una pequeña manguera de goma. El producto líquido es pesado y almacenado en refrigeración para su análisis posterior por Destilación Simulada, vide *Infra*.

Los gases de la reacción son cuantificados volumétricamente en un colector que consiste en un recipiente sellado el cual contiene agua desionizada. Al entrar al recipiente los gases desplazan parte de esta agua que es enviada a un vaso de precipitados que se encuentra sobre una balanza analítica y mediante la relación masa/volumen de agua desplazada se determina el volumen de gases formados durante la reacción. Los gases confinados en el recipiente sellado son enviados a un cromatógrafo de gases en línea para llevar a cabo un análisis llamado Gases de Refinería, vide *Infra*.

2.1.5 *Análisis de CO₂*

En esta zona se lleva a cabo el análisis de dióxido de carbono producido en la regeneración del catalizador, en atmósfera de aire. Mediante este análisis es posible cuantificar indirectamente la cantidad de coque producido durante la reacción, realizándose de manera in-situ mediante su combustión. Durante la regeneración del catalizador, el efluente de gases del reactor pasa a través de un convertidor catalítico el cual oxida el CO y los hidrocarburos a CO₂ y H₂O[3]. El agua es absorbida en un secador y el CO₂ se cuantifica en un analizador Servomex que cuenta con un detector de infrarrojo, selectivo hacia el bióxido de carbono que se forma durante la combustión del coque. Una integración numérica del volumen diferencial de CO₂ cuantificado en el equipo, proporciona indirectamente el contenido de coque depositado en el catalizador [1]. La calibración de este equipo se realiza mediante un estándar certificado con 20% volumen de CO₂ en nitrógeno. Adicionalmente se efectúa una segunda calibración del sistema de regeneración, del reactor, del convertidor catalítico y del detector de CO₂, esto se realiza efectuando un ciclo de regeneración en el reactor con un catalizador agotado de una concentración de carbón conocida [3].

2.1.6 *Análisis de productos de reacción por cromatografía de gases*

2.1.6.1 *Producto gaseoso*

El producto gaseoso está constituido por gas seco (hidrógeno, metano, etano y etileno), gas LP (propano, propileno, n-butano, isobutano, 1-buteno, isobutileno, cis-2-buteno, trans-2-buteno y butadieno) y una pequeña fracción de gasolina no condensada denotada como C₅+. Para la cuantificación molar de este producto se emplea el método de Gases de Refinería UOP-539-97. Este análisis que dura aproximadamente 48 min se efectuó en un cromatógrafo de gases HP modelo 6890 el cual cuenta con dos detectores, a saber, un TCD (detector de conductividad térmica) que cuantifica el H₂, O₂, N₂ y C₁-C₂, y un FID (detector de ionización de flama) que cuantifica los hidrocarburos de C₃ a C₆. Este sistema cuenta con un arreglo de 6 columnas y 4 válvulas multi-puertos para efectuar la separación de los componentes mencionados. Las condiciones de operación utilizadas en el método de análisis de gases de refinería se encuentran resumidas en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Condiciones de análisis para seguir el método de Gases de Refinería [2].

Componente	Características	
	Longitud	50 m
Columna capilar principal tipo GR (Fase alúmina Plot)	Diámetro interno	0.320 mm
	Espesor de película	5 micras
	Helio (gas de arrastre)	
	Flujo	8.8 ml/min
Detector de ionización de Flama (FID)	Temperatura	250 °C
	Flujo de aire/H ₂ /N ₂	450/40/25 ml/min
Detector de conductividad térmica (TCD)	T _{filamento}	200 °C
	Helio (gas de complemento)	
	Flujo	7 ml/min
Horno	T _{in} (cte. por 10 min)	40 °C
	Velocidad calentamiento	15 °C/min
	T _{fin} (cte. por 14min)	180 °C
Volumen de muestra		400 µl

Tabla 2.2 Intervalos de concentración para los compuestos que conforman un estándar típico de calibración para el cromatógrafo de gases de refinería [2].

Compuesto	Concentración, %mol
hidrógeno	0.2-5.99
Dióxido de carbono	0.597
etileno	0.295
etano	0.3050
nitrógeno	59.99-92.484
metano	0.657-1.799
propano	0.296-3.007
propileno	1.51-4.305
isobutano	0.752-2.9
n-Butano	0.7-1.003
Trans-Buteno-2	0.394-0.701
n-buteno	0.3-0.996
isobutileno	0.4070-1.001
cis-2-Buteno	0.298-0.999
isopentano	0.599-2.697
pentano	0.701-0.999
1,3-butadieno	0.99-3.007
3-metil-1-buteno	0.02-0.599
trans-2-penteno	0.11-0.873
2-metil-2-buteno	0.02-0.6
1-penteno	0.02-0.6
2-metil-2-buteno	0.02-0.599
cis-2-penteno	0.029-0.774
hexano	0.02-1.5

Para la calibración del cromatógrafo de gases se emplearon tres estándares los cuales fueron suministrados por las compañías INFRA, AGA y PRAXAIR de México. Los intervalos de concentración que se manejan para cada uno de los compuestos presentes en el estándar pueden ser revisados en la Tabla 2.2 y corresponden a valores esperados durante reacciones de

desintegración catalítica en la unidad ACE-R®. Como puede observarse en esta tabla, los estándares son mezclas de hidrocarburos diluidas en nitrógeno. El efluente gaseoso del reactor corresponde, de hecho, a hidrocarburos acarreados en nitrógeno, debido a que este último gas se utiliza para la inyección de la carga, el agotamiento del catalizador y el agotamiento del producto líquido durante un experimento típico de desintegración.

2.1.6.2 *Producto líquido*

El producto líquido de la reacción de desintegración se analiza mediante cromatografía de gases siguiendo el método de destilación simulada ASTM-D-2827 para conocer su distribución de puntos de ebullición. El análisis, que dura aproximadamente 30 min, se efectúa en un cromatógrafo HP modelo 6890 el cual cuenta con un detector de ionización de flama (FID). Las condiciones de operación típicas de este método se encuentran resumidas en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Condiciones de análisis para seguir el método de destilación simulada [2].

Componente	Características	Unidades
	Longitud	10 m
Columna	Diámetro interior	0.53 mm
Megaboro con fase de BPX-1 (metil silicona)	Espesor de fase Helio (gas de arrastre)	2.65 micras
	Flujo	15 mL/min
Detector de ionización de flama	Temperatura <small>(isotérmico)</small> Flujo de aire/H ₂ /N ₂ ,	370°C 450/40/15 mL/min
	T _{in}	40°C
Horno	Rampa de T T _{fin} (cte. por 14 min)	15 a 180°C 350°C
Volumen de muestra		0.2µL

La calibración del cromatógrafo para utilizar el método ASTM-D-2887 se lleva a cabo utilizando un estándar de conteniendo n-parafinas de C₅-C₄₄ con puntos de ebullición correspondientes en el intervalo 35-545°C. De este modo se puede generar una curva que asocia tiempos de retención con puntos de ebullición. En la Figura 2.3 se presenta el cromatograma típico del estándar de puntos de ebullición en el cual se aprecian los 20 picos de n-parafinas y sus

correspondientes tiempos de retención, mientras que en la Figura 2.4 se muestra la curva de calibración correspondiente con la temperatura de ebullición en las ordenadas y el tiempo de retención en las abscisas. El contar con esta curva es importante pues al establecer los cortes de las fracciones gasolina (35-221°C), el ACL (221-343 °C) y el ACP (343+ °C), los cuales constituyen típicamente al producto líquido de la desintegración catalítica de gasóleos, es posible determinar el tiempo de retención correspondiente a cualquier temperatura dada. Finalmente, mediante una integración numérica se puede conocer el área correspondiente a un corte definido con respecto al área total del cromatograma, lo que al final de cuentas permite obtener el porcentaje de gasolina, ACL y ACP contenido en el producto líquido correspondiente.

En la Figura 2.5 se presenta cromatograma típico de una muestra de producto líquido obtenida de una desintegración realizada en la unidad ACE-R® y analizada por el método de destilación simulada, en la cual se pueden apreciar claramente las fracciones gasolina (35-221°C), ACL (221-343°C) y ACP (mayores a 343°C), que la componen. En esta misma figura se muestra un cromatograma de la carga que, a través de desintegración catalítica en la unidad ACE-R®, dio origen al producto líquido mencionado.

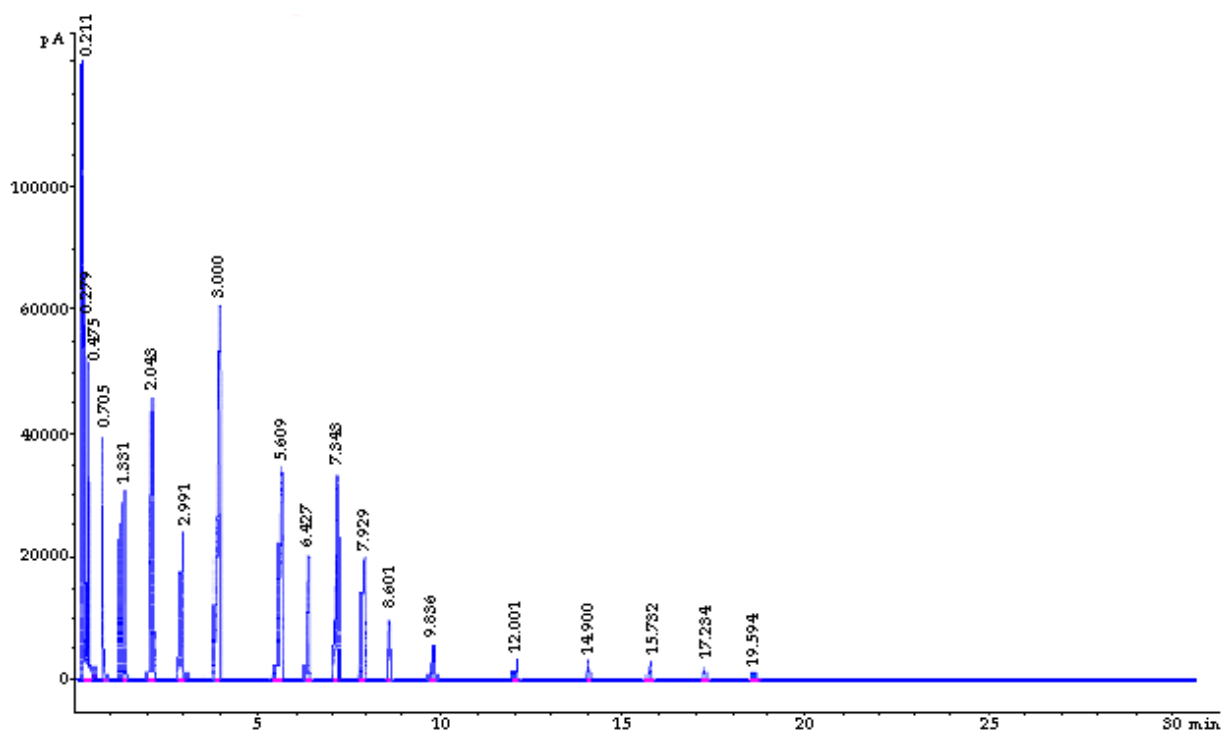


Figura 2.3 Cromatograma y picos típicos de una muestra estándar de n-Parafinas, empleada en la calibración de un cromatógrafo de gases para llevar a cabo el método llamado destilación simulada.

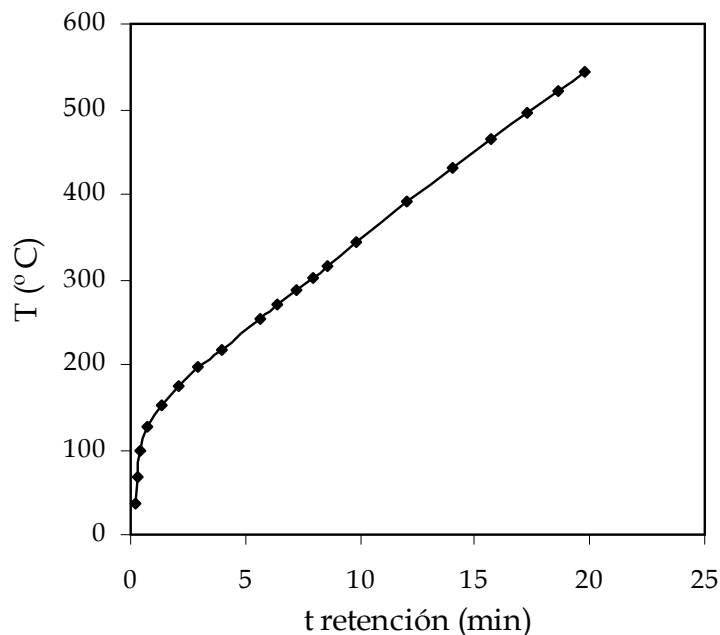


Figura 2.4 Figura típica de la curva de calibración empleando un estándar de n-Parafinas para el método de destilación simulada.

A manera de ejemplo, para poder separar e identificar perfectamente estas fracciones, se empleó la Figura 2.4. Con ella y las temperaturas de ebullición de cada corte, se obtienen los tiempos de retención y de esta forma se identifica cada fracción en el cromatograma. También, puede observarse que la gasolina se encuentra en una cantidad mucho mayor respecto a las otras dos fracciones, lo cual es positivo y concuerda con lo esperado a nivel industrial. Recordando, la gasolina es el producto más valioso de la FCC, el objetivo es lograr el máximo rendimiento con el más alto octano. El ACL se utiliza como disolvente del combustóleo o directamente se integra como diesel amargo. Para incrementar su rendimiento se reduce el punto final de la gasolina, con lo que aumenta el octano de la gasolina, ya que los componentes de menor octano se encuentra presentes en la fracción más pesada de la gasolina. El ACP se utiliza en el precalentamiento de la carga a la planta FCC. Algunas veces se recircula, se retira como producto y se procesa en una hidrodeseintegradora, o bien, se mezcla con el aceite decantado.

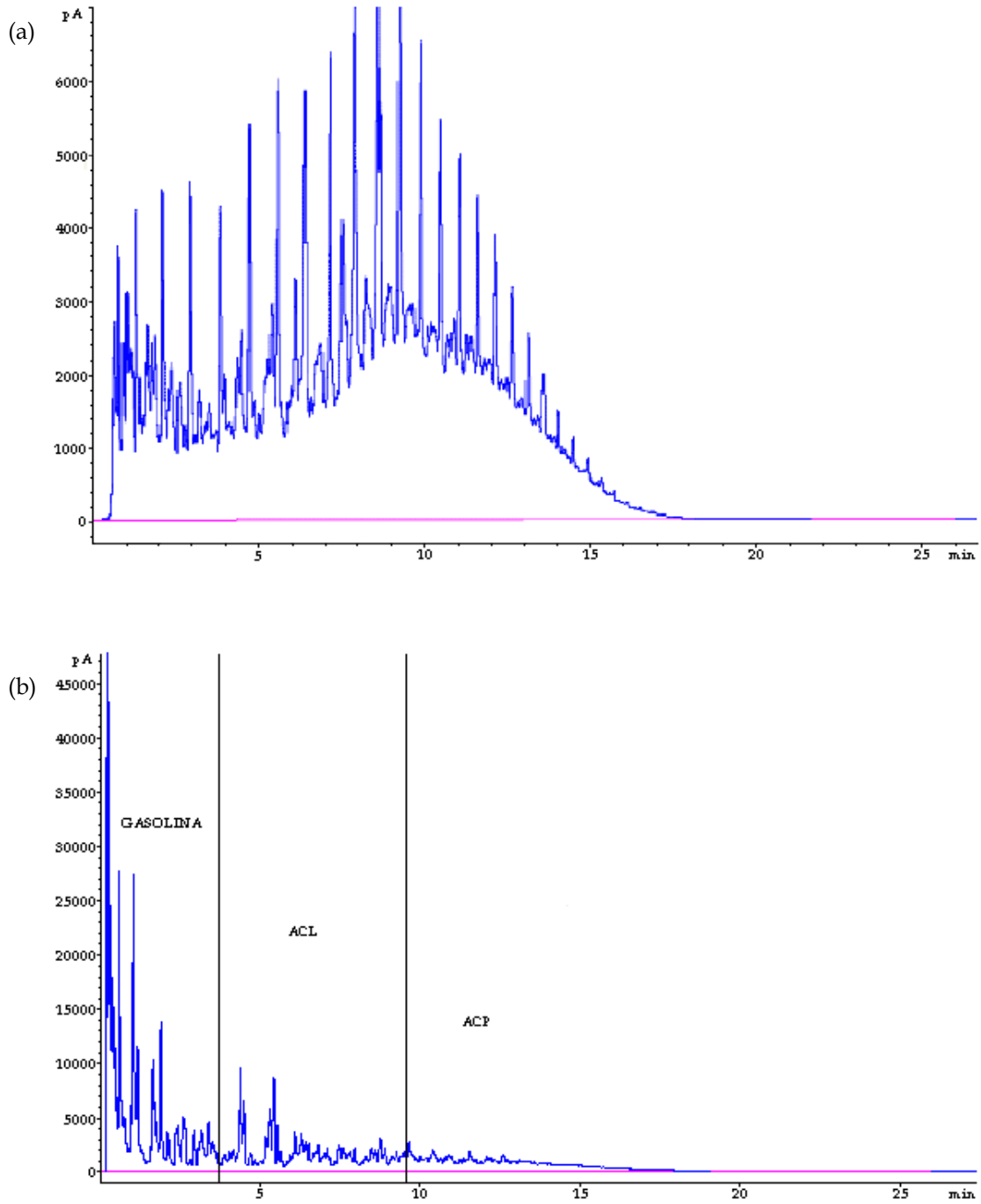


Figura 2.5 (a) Cromatograma típico de una mezcla de gasóleos utilizada en experimentos de desintegración catalítica en la unidad ACE-R®. (b) Cromatograma y picos típicos obtenidos al aplicar el método de destilación simulada en los productos líquidos conseguidos de una desintegración catalítica.

2.2 Cálculos

2.2.1 Conversión

La conversión de la carga se define como el grado de transformación de reactivos a productos de reacción. En forma genérica la conversión de un reactivo después de la reacción química puede ser calculada de este modo:

$$\%X_A = \frac{m_{1in} - m_{1out}}{m_{1in}} 100 \quad (2.1)$$

La conversión de la carga puede ser expresada en términos de la suma de los rendimientos a gasolina, gas seco, gas LP y coque. La conversión de la carga puede ser calculada, a final de cuentas, mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión (\% peso)} = 100 - \%ACL - \%ACP \quad (2.2)$$

Donde:

$\%X_A$: por ciento de conversión

m_{1in} : masa de gasóleo (ACL+ACP) inicial

m_{1out} : masa de gasóleo (ACL+ACP) a la salida

2.2.2 Rendimiento a productos

El rendimiento de productos de desintegración catalítica, agrupados en cortes de acuerdo a su peso molecular y a su punto de ebullición, i.e., gas seco, gas LP, gasolina, coque, etc., fueron calculados a partir de la siguiente expresión:

$$\%Ren_i = \frac{m_i}{m_{1in}} 100 \quad (2.3)$$

Donde:

$\%Ren_i$: rendimiento del producto i

m_i : masa formada del producto i

m_{1in} : masa de carga alimentada al reactor

2.2.3 *Selectividad a productos*

La selectividad es la relación que existe entre la conversión y el rendimiento del producto de reacción i . Esta puede ser expresada mediante la siguiente ecuación:

$$\%S = \frac{\%Ren_i}{\%X_A} \quad (2.4)$$

Donde:

$\%S$: selectividad

$\%Ren_i$: rendimiento del compuesto i

$\%X_A$: conversión

2.2.4 *Recuperación de productos*

El porcentaje de recuperación de productos corresponde a la relación de masa recuperada con respecto a aquella alimentada al reactor. Se puede expresar de la siguiente forma:

$$\%Recuperación = \frac{m_1 - Ac}{m_1} 100 \quad (2.5)$$

De acuerdo con al método ASTM D-5154-91, el total recuperado de la carga como productos convertidos y no convertidos, se catalogan como insatisfactorios si el % recuperado es menor al 96% o mayor que el 104%.

2.2.5 *Balance de masa*

El balance materia como en cualquier otro proceso es de suma importancia, ya que gracias a él se puede lograr la cuantificación de los distintos productos obtenidos después de procesar una carga. En la Figura 2.6 se muestra un esquema con la entrada de reactivos y salida de productos que ocurre en el reactor de la unidad de micro-actividad ACE-R[®], el cual proporciona los datos necesarios para llevar a cabo el balance de materiales y en una etapa subsecuente la distribución de productos en términos de rendimientos y/o selectividades [2].

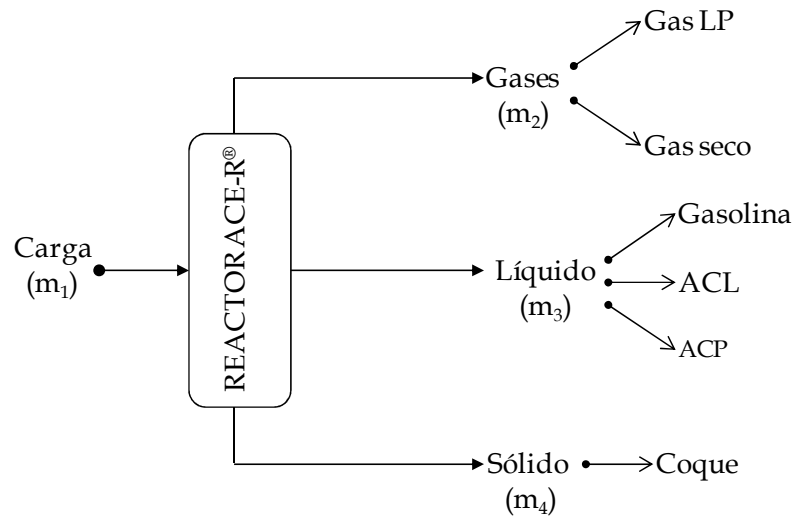


Figura 2.6 Entradas y salidas de reactivos y productos en el reactor de la unidad ACE-R®.

El cálculo para el balance de masa en el reactor de la unidad ACE-R® está dado por la siguiente secuencia de pasos:

i. Balance Global

En base a la Figura 2.6 se realizan los balances de masa, donde el balance global es:

$$m_1 = m_2 + m_3 + m_4 + Ac \quad (2.6)$$

Donde:

m_1 = masa de carga

m_2 = masa de producto gaseoso

m_3 = masa de producto líquido

m_4 = masa de producto sólido

Ac = masa acumulada

ii. Cálculo de masa alimentada (m_1)

Al llevar a cabo la experimentación en la unidad ACE-R® se tienen los datos de tiempo de inyección de la carga y el flujo de carga [6], por lo tanto es fácil determinar la cantidad de masa que se esta alimentando al reactor.

$$m_1 = f_1 \times t_{iny} \quad (2.7)$$

Donde:

m_1 : masa de la carga

f_1 : flujo de la carga

$t_{\text{iny}1}$: tiempo de inyección de la carga

iii. Cálculo de masa de producto gaseoso (m_2)

El cálculo de la masa de gases, m_2 , requiere conocer las condiciones de presión y temperatura a las cuales fueron colectados los productos gaseosos. Partiendo de la ecuación de los gases ideales es posible conocer los moles totales de gas formado:

$$PV = n_T RT \quad (2.8)$$

Donde:

P: presión absoluta de colección de gases

T: temperatura absoluta de colección de gases

V: volumen ocupado por los gases durante la reacción

R: constante universal de los gases

Los valores de V, R y T son conocidos, para calcular P requerimos conocer el valor de la presión atmosférica y la presión de vapor del fluido de colección. El valor de la presión atmosférica es un valor conocido, para el cálculo de la presión de vapor del agua, es decir el fluido de colección de gases, requerimos emplear la ecuación de Antoine.

$$P^{\text{vap}} = \exp\left(A - \frac{B}{T - C}\right) \quad (2.9)$$

Por lo tanto:

$$P_{\text{abs}} = P_{\text{atm}} + P_{\text{vap}} \quad (2.10)$$

De la ecuación 2.8 se despeja n_T , que puede expresarse como:

$$n_T = \frac{m_2}{PM} \quad (2.11)$$

Donde:

n_T : número de moles totales

m_2 : masa total de los gases

\overline{PM} : peso molecular promedio de la mezcla gaseosa

Para obtener el peso molecular promedio del producto gaseoso se tiene la siguiente ecuación:

$$\overline{PM} = \sum_{i=1}^m PM_i y_i \quad (2.12)$$

A manera de ejemplo la Tabla 2.4 muestra los compuestos observados en el producto gaseoso de reacción en la unidad ACE-R® con su correspondiente peso molecular y su contribución en % mol (y_i) al producto gaseoso. Al sumar la columna cinco excluyendo al nitrógeno y oxígeno que no se forman durante la reacción sino que son incorporados como gases auxiliares al proceso, se obtiene el valor de m_2 .

i. Cálculo de masa de producto líquido (m_3)

El valor de la masa del producto líquido se obtiene directamente al pesar el colector lleno con el producto condensado que se obtuvo de la desintegración y substrayendo el peso del colector vacío que se obtuvo previo a la reacción.

ii. Cálculo de masa de producto sólido ($m_{4(\text{coque})}$)

La masa del coque, que es el producto sólido acumulado en la superficie del catalizador después de la reacción de desintegración catalítica, es obtenida cuantificando el CO_2 formado durante su combustión en aire. Esta masa se obtiene por medio de una integración numérica en el tiempo del volumen diferencial de CO_2 cuantificado en el equipo.

iii. Cálculo de A_c

De la ecuación 2.6, se despeja A_c , se sustituyen los valores de la masa de la carga, masa de gases, masa de líquidos, masa de sólidos y se obtiene la siguiente ecuación.

$$A_c = m_1 - m_2 - m_3 - m_4 \quad (2.13)$$

Tabla 2.4 Análisis de gases producto de la desintegración catalítica de un gasóleo

Compuesto	PM	$y_i \times 100$	$PM_i \times y_i$	m_2 , mg
Hidrógeno	2.0	2.019	0.040	2.1
Etileno	28.1	0.474	0.133	6.9
Etano	30.0	0.335	0.100	5.2
Propano	44.1	0.383	0.169	8.8
Nitrógeno	28.0	85.613	23.972	1248.3
Metano	16.0	0.709	0.114	5.9
Propeno	42.1	2.256	0.950	48.5
Isobutano	58.1	1.235	0.717	37.4
n-Butano	58.1	0.257	0.149	7.8
trans-2-buteno	56.1	0.580	0.326	17.0
1-buteno	56.1	0.539	0.302	15.7
Isobutileno	56.1	0.490	0.275	14.3
Cis-2-buteno	56.1	0.371	0.208	10.8
Isopentano	72.2	1.017	0.734	38.2
n-pentano	72.2	0.122	0.088	4.6
1,3-butadieno	54.1	0.003	0.001	0.1
3-metil-1-buteno	70.2	0.037	0.026	1.3
trans-2-penteno	70.2	0.211	0.148	7.7
2-metil-1-buteno	70.2	0.308	0.216	11.3
1-penteno	70.2	0.078	0.055	2.9
2-metil-1-buteno	70.2	0.171	0.120	6.3
cis-2-penteno	70.2	0.098	0.069	3.6
otras C ₅ -olefinas.	70.2	0.720	0.506	26.3
n-hexano	84.0	0.037	0.031	1.6
C ₆ +	80.0	1.457	1.0165	60.7

2.3 Desactivación de catalizadores en presencia de vapor de agua

El catalizador que se encuentra circulando en las plantas industriales de FCC se conoce como catalizador de equilibrio el cual corresponde a una mezcla de catalizador con diferentes edades con propiedades físicas y químicas y actividad promedio. Para llevar a cabo la evaluación de nuevas formulaciones de catalizadores, éstos deben primero ser sometidos a un proceso de

desactivación que permita emular de manera aunque sea aproximada la transformación de un catalizador fresco en un catalizador de equilibrio a las drásticas condiciones de operación del regenerador de la unidad comercial FCC. De igual modo, esta desactivación hidrotérmica permite tener una idea, aunque sea preliminar, de la resistencia relativa de los catalizadores al efecto del vapor de agua, presente en la unidad principalmente al ser quemado el hidrógeno que constituye al coque que se forma inevitablemente durante las reacciones de desintegración catalítica.

La desactivación de los catalizadores empleados en esta tesis, previo a ser sometidos a reacción química en la unidad de micro reacción ACE-R®, se efectuó de acuerdo al método ASTM D-4463-96. En la Figura 2.7 se presenta un diagrama sencillo de la unidad de desactivación utilizada para los catalizadores estudiados en este trabajo. Las etapas del proceso se resumen a continuación [7]:

- i. El catalizador, aprox. 50 g, se lleva a 120 °C durante 2 horas para eliminación de humedad.
- ii. Elevar la temperatura a 600 °C con flujo de nitrógeno. El flujo de nitrógeno deberá ser calculado para asegurar una velocidad superficial del gas de 3 cm/s.
- iii. Una vez alcanzada una temperatura constante de 600 °C, debe mantenerse por 1 hora con la finalidad de remover material volátil que pueda contener el catalizador.
- iv. Incrementar la temperatura del reactor hasta la T de desactivación deseada, en este caso la temperatura de desactivación trabajada fueron 732 °C y ajustar el flujo de nitrógeno para conservar la velocidad superficial del punto ii.
- v. Alcanzados los 732 °C, reemplazar el flujo de nitrógeno por vapor de agua. El flujo de este último tendrá que ser el correspondiente para una velocidad superficial del vapor de 3cm/s. Conservar estas condiciones por 5 h.
- vi. Suspender el flujo de vapor de agua, reemplazar por nitrógeno con flujo mínimo y dejar enfriar el reactor.
- vii. Estando el reactor por debajo de los 70 °C, descargar el catalizador desactivado.

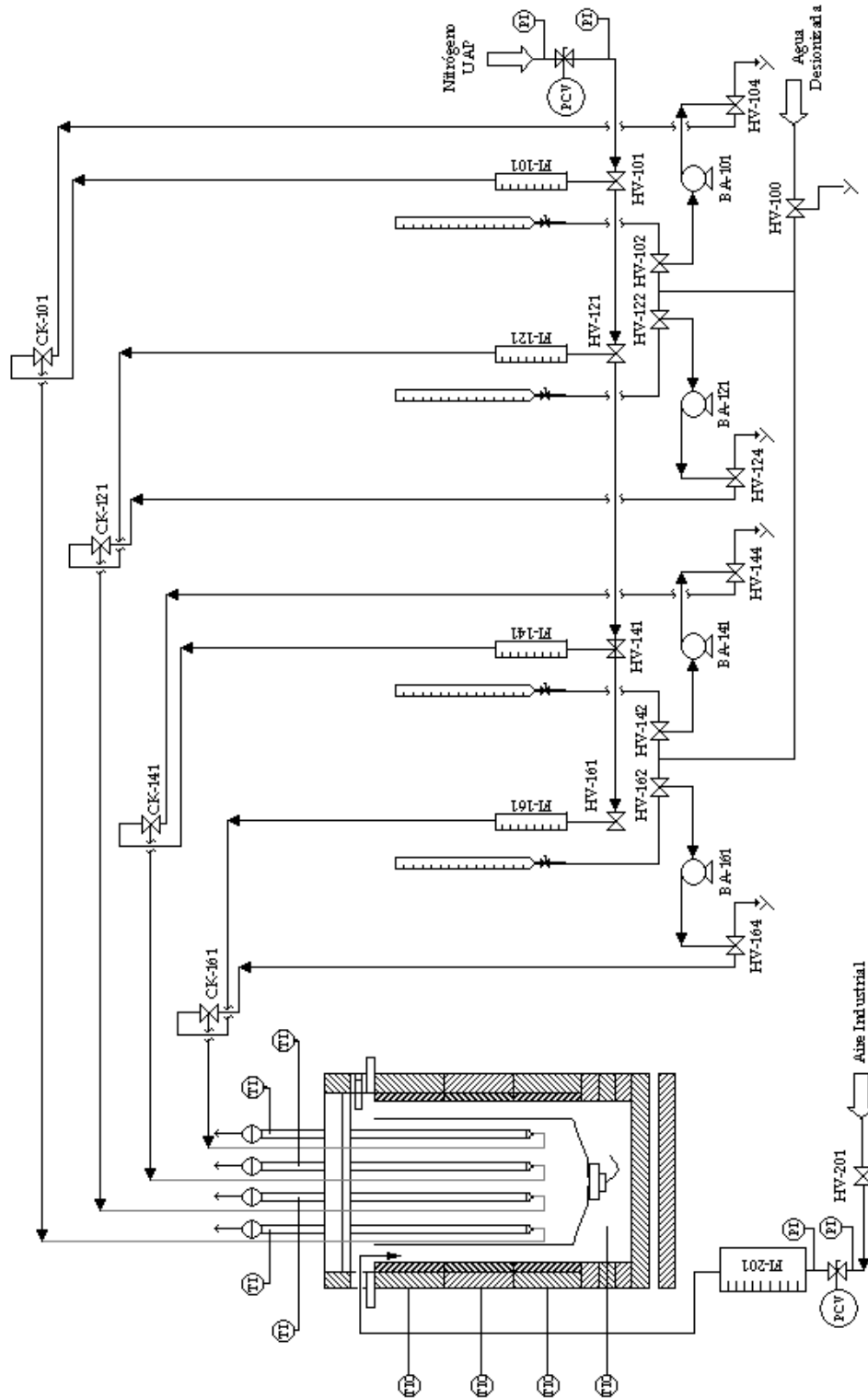


Figura 2.7 Diagrama de flujo simplificado para la unidad de desactivación hidrotérmica. BA: bombas para flujo de agua, CK: válvula de control para mezcla de N_2/H_2O , FI: indicadores de flujo, HV: válvula de control para flujo de N_2 y H_2O , PCV: válvula de control de presión, PI: indicador de presión, TI: indicador de temperatura, TIC: controlador indicador de temperatura.

2.4 Caracterización de cargas y catalizadores.

Debido a que la caracterización de las cargas al proceso FCC en términos de componentes individuales es prácticamente imposible, normalmente estas son sometidas a pruebas tanto físicas como químicas con objeto de poder englobar ciertas características que permitan clasificar las cargas dentro de un cierto tipo y de esta forma entender su comportamiento [8].

2.4.1 Cargas

i. Gravedad API

Indica la calidad del gasóleo y se encuentra en función de la gravedad específica (GE). Esta prueba es una medida indirecta de la “pesadez” de una de una carga y se determina bajo el método ASTM D-287. La gravedad API está relacionada con la gravedad específica de la siguiente manera:

$$\text{Gravedad}^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{GE}_{(60^{\circ}\text{F})}} - 131.5 \quad (2.14)$$

Correlacionándolo con otras propiedades, los °API pueden ser usados para obtener una composición de los hidrocarburos de algunos productos del petróleo y su calor de combustión. Típicamente valores debajo de los 25 °API indican que el gasóleo tiene una naturaleza predominantemente parafínica, en tanto que valores mayores a los 25 °API indican que el gasóleo tiene un carácter aromático.

ii. Perfiles de destilación

La destilación de productos del petróleo a presiones reducidas es un método que puede llevarse a cabo bajo las normas siguientes: ASTM D-86, D-1160 y D-2887. Estas pruebas se efectúan a bajas presiones para así lograr la determinación de los rangos de temperatura de ebullición de los productos del petróleo, los cuales pueden ser completamente o parcialmente vaporizados hasta una temperatura de 400° C y presiones absolutas de 1 a 50 mmHg. Cuando la muestra es destilada se realizan curvas de por ciento de volumen destilado contra la temperatura de ebullición. Este por ciento de volumen de destilado y la temperatura a la que se destilo dará de alguna forma una caracterización de que tan pesada o ligera es la carga de petróleo que se procesará.

D-86 es el método más común utilizado en las refinerías. La destilación se realiza a presión atmosférica, se utiliza para muestras con puntos de ebullición inferiores a 400 °C, usualmente desde la gasolina hasta el diesel. Por encima de esta temperatura (y a la presión empleada en la determinación) la carga comienza a desintegrarse térmicamente. La desintegración catalítica se identifica por un descenso en la temperatura del vapor destilado, la presencia de humo color marrón, y un aumento en la presión del sistema. Actualmente las cargas de las unidades FCC son demasiado pesadas para emplear este método, por lo que los puntos de ebullición para ese tipo de cargas se obtienen usando las normas ASTM D-1160 o ASTM D-2887.

D-1160 es un método que opera a una presión de 1 mmHg. Los resultados se convierten utilizando correlaciones estándar a presión atmosférica. ASTM D-1160 se limita a una temperatura máxima del punto de ebullición (PE), después de esta temperatura la carga comienza a desintegrarse térmicamente.

D-2887 es un método de destilación simulada (SIMDIS) a bajas temperaturas que mide el %volumen del verdadero punto de ebullición (TBP), utilizando cortes obtenidos por cromatografía de gases (CG), ver sección 2.1.6.2. Al igual que ASTM D-1160, su aplicación está limitada a un PE máximo alrededor de 538 °C. Sin embargo, los nuevos sistemas del mercado basados en CG pueden medir el punto de ebullición a temperaturas de 750 °C. En comparación con D-1160, SIMDIS es una labor menos intensiva, más reproducible y, en general, más precisa en el punto inicial de ebullición (PIE) y en los puntos de 5% y 10%.

iii. Punto de anilina

Se define, de acuerdo al método ASTM D-611, como la temperatura de equilibrio en la cual una proporción 50/50 de anilina (aminobenceno) y la muestra de gasóleo llega a ser miscible. Esta prueba da una medida de la aromaticidad de las cargas de la unidad FCC y su susceptibilidad a la desintegración catalítica. Se sabe que cuando el punto de anilina es mayor a 75 °C la carga típicamente tiene una naturaleza parafínica, esto se debe a que el aminobenceno es un compuesto aromático, en tanto que si la carga es de carácter más aromático se necesitarán menores temperaturas para lograr la miscibilidad con la anilina.

iv. Índice de refracción

Es una propiedad física, que puede ser usada en conjunto con otras propiedades para obtener una identificación de la clase de hidrocarburos que contiene el gasóleo, es decir, aromáticos, parafínicos y nafténicos. Se determina por el método ASTM D-1218, con un refractómetro Bausch & Lomb de alta precisión. Cuando el índice de refracción se encuentra dentro de un intervalo de 1.39 - 1.49, la carga se encuentra predominantemente constituida por parafinas; entre más grande sea éste valor se puede considerar que el gasóleo tiene carácter nafténico y aromático.

v. Viscosidad cinemática

Este método de caracterización se realiza bajo la norma ASTM D-445, y se puede aplicar a productos líquidos del petróleo, los cuales pueden ser transparentes u opacos. Esta prueba se realiza en un viscosímetro de vidrio previamente calibrado y al cual se le asocia una constante de calibración; la muestra problema ocupará un volumen fijo a una temperatura controlada, después de un tiempo determinado la muestra se dejará fluir en el viscosímetro midiendo el tiempo que tarda en fluir el volumen señalado.

vi. Contenido de carbón Conradson y carbón Ramsbottom

Es el residuo formado por la evaporación y degradación térmica de un material que contiene carbón. Este análisis realizado a varios productos del petróleo se realiza por la norma ASTM D-189, ayuda a determinar la cantidad de residuo de carbón después de la evaporación y pirólisis de gasóleo, lo cual proporciona un indicio de la formación de coque. Este método es generalmente aplicado a productos de petróleo no volátiles, como los gasóleos de alimentación a una unidad FCC. En esta prueba, la muestra es pesada cuantitativamente y es sometida a una destilación destructiva. El residuo obtenido durante la destilación es secado y pesado, por diferencia de pesos puede conocerse el % de CCR del gasóleo analizado. La prueba de la obtención de CCR, sirve para tener una aproximación de la tendencia del combustible para la formación de coque durante la desintegración catalítica en una unidad FCC.

Los residuos de carbono Ramsbottom, es bien conocido en la industria del petróleo como un método para calcular los residuos de carbono de un combustible y se calcula por el método ASTM D-524. El valor de residuos de carbono es considerado por algunos para dar una

indicación aproximada de la combustibilidad y el depósito de las tendencias que forman el combustible. En resumen, los residuos de carbono de un combustible es la tendencia a formar depósitos de carbono bajo condiciones de alta temperatura en una atmósfera inerte. Existen tres métodos para el cálculo de este residuo de carbono (Ramsbottom (RCR), Conradson (CCR) o Micro (MCR). Numéricamente, el valor de CCR es la misma que la de MCR.

vii. Peso molecular promedio

Este método cubre la estimación del peso molecular promedio, en función de la viscosidad cinemática medida a temperaturas desde 276.3 K a 310.3 K. El método que describe la estimación del peso molecular promedio es el ASTM D-2502. Este método de prueba principalmente podrá ayudar en conjunción con otras propiedades físicas a obtener una caracterización de los hidrocarburos del gasóleo crudo.

viii. Azufre

De acuerdo con el método ASTM D-4294, la muestra se somete a un análisis de espectrofotometría de fluorescencia de rayos X para saber la concentración de %S en una muestra de gasóleo. La calidad de algunos productos del petróleo está relacionada con la cantidad de azufre presente, además para utilizar un producto del petróleo en un proceso de refinería se debe conocer la concentración de azufre presente en el gasóleo considerando que existe en la actualidad una estricta legislación ambiental sobre los límites permisibles de este compuesto sobre algunos de los combustibles, p. ej., gasolina y diesel, generados a partir de la desintegración catalítica de dichos gasóleos.

ix. Nitrógeno

El nitrógeno presente en las cargas FCC se refiere a compuestos orgánicos nitrogenados. El contenido de nitrógeno de las cargas FCC es reportado como nitrógeno básico y total. El nitrógeno total es la suma del nitrógeno básico y no básico. El nitrógeno básico es alrededor de un cuarto a un medio del total de nitrógeno. La palabra "básico" denota moléculas que reaccionan con ácidos. Los compuestos de nitrógeno básico neutralizan los sitios ácidos del catalizador, lo que causa una pérdida temporal de la actividad de éste, y una caída en la

conversión de la unidad. Sin embargo, si el nitrógeno es debidamente removido de catalizador en la etapa de regeneración, no causa daños permanentes y restaura su actividad.

x. Distribución de carbono (método n-d-M)

La correlación n-d-M es un método ASTM D-3238 que utiliza el índice de refracción (n), densidad (d), peso molecular promedio (M), y azufre (S) para estimar el porcentaje total de la distribución de carbono en la estructura de un anillo aromático (%C_A), estructura de un anillo nafténico (% C_N), y cadenas parafínicas (%C_P). Tanto el índice de refracción como la densidad son medidos o estimados a 20 °C. El método ASTM D-2502 es uno de los más precisos para la determinación del peso molecular. Este método utiliza mediciones de viscosidad: en ausencia de datos de viscosidad, el M se puede estimar usando correlaciones empíricas.

xi. Metales (Ni, V, Na, Fe y Cu)

Los contaminantes que contiene la carga proceden del crudo o de las operaciones de tratamiento. Los metales, por ejemplo, son contaminantes naturales del crudo. Pero el hierro puede proceder de torres y tuberías, a causa de corrosión y erosión: y los compuestos de sodio suelen provenir de la inyección de vapor o de las fugas del agua de repuesto en los generadores de vapor. Los contaminantes de la carga influyen la operación FCC porque contribuyen, temporal o permanentemente, a la desactivación de los catalizadores fluidificados ya que les alteran la selectividad, les reducen la estabilidad, o aparecen en los productos como contaminantes indeseables. Los metales pesados tales como el Ni, V y Cu son catalizadores también, por lo que promueven reacciones indeseables como la deshidrogenación y condensación. Por esto, ocasionan más producción de hidrógeno y coque, y menor rendimiento de gasolina.

xii. Factor K

El factor K es, por si mismo, una guía valiosa para hacer cálculos aproximados de la calidad de las cargas. Puesto que toma en cuenta la diferencia entre parafinas, naftenos y aromáticos, es decir, indica la desintegrabilidad que puede presentar una carga, además, es un buen auxiliar para distinguir las cargas que producen poco coque de las que no. En casi todas las cargas de desintegración catalítica, están entre 11.5 y 12.5. El valor más bajo indica cargas muy aromáticas

y el más alto señala las cargas muy parafínicas. Las cargas nafténicas son de valor intermedio. Normalmente, se calcula usando los datos de destilación y gravedad de la carga, en las referencias [9] y [10] se encuentra cómo calcular los factores K.

2.4.2 *Catalizadores*

La caracterización de un material catalítico mediante la aplicación de varias técnicas analíticas se lleva a cabo para conocer sus propiedades físicas, químicas, espectroscópicas y estructurales. El conocimiento de dichas propiedades permite entender y explicar el comportamiento catalítico de una serie de catalizadores. Definir la cantidad de técnicas instrumentales y la frecuencia de muestreo depende del objetivo que se desea cubrir. A continuación se mencionan las tres típicamente aplicadas en la caracterización de los catalizadores FCC y el tipo de información que ofrece cada una de ellas.

i. Difracción de rayos X

Proporciona información acerca de la naturaleza microscópica de la estructura del catalizador generando la siguiente información: (a) permite saber si el material es cristalino cuando presenta la difracción de los rayos X en el ángulo 2Θ con respecto al rayo incidente, (b) identificación del tipo de material cristalino (zeolita) por el patrón típico de difracción, (c) el grado de cristalinidad con respecto a otro material del mismo tipo por comparación de la intensidad del patrón de difracción (norma ASTM D-3906-03) y (d) el tamaño de celda unitaria (TCU), que sirve de indicador indirecto del contenido de silicio y aluminio. La celda unitaria se incrementa con el contenido de aluminio. Estandarizando con la norma ASTM D-3942.

La importancia de saber si el material es cristalino o no radica en conocer el tamaño de dicho cristal, pues afecta el desempeño del catalizador. Si se disminuye el tamaño del cristal se incrementa la superficie exterior y se mejora la difusividad de las moléculas de hidrocarburo, resultando en alta actividad y selectividad a gasolinas [11].

ii. Adsorción con nitrógeno

Se emplea para determinar propiedades de textura del catalizador tales como el área superficial específica mediante el método BET (Brunauer, Emmet, Teller) descrito en la prueba ASTM D-3663, el volumen de microporo y área de zeolita de acuerdo a la prueba ASTM D-4365, y la

distribución del tamaño de poro de acuerdo a la prueba estandarizada ASTM D-4641. El área superficial específica es, de hecho, una medida indirecta de la actividad del catalizador.

iii. Espectroscopía de absorción atómica

Esta técnica se utiliza para determinar metales, p. ej., níquel, hierro, vanadio, etc., en los catalizadores de equilibrio. En este análisis se realiza por la descomposición de la muestra con ácido fluorhídrico y sulfúrico, evaporación de los ácidos y dilución de las sales a un intervalo de concentración adecuada que permita el análisis por el equipo de absorción atómica, esta prueba está normalizada por el método ASTM D-1997-03.

2.4.2.1 *Propiedades de catalizadores frescos*

Para los catalizadores frescos es típico efectuar una inspección sobre las propiedades físicas y químicas de modo de asegurarse que el catalizador a ser utilizado cumple con las especificaciones acordadas. Las determinaciones de rutina consisten en la distribución del tamaño de partícula (DTP), sodio (Na), tierras raras (TR) y área superficial específica, (AS) son algunos de los parámetros de la ficha de inspección que requieren una estrecha atención.

- Distribución del tamaño de partícula: la DTP es un indicador de las propiedades de fluidización del catalizador. En general, los catalizadores que contienen mayores proporciones de fracciones entre 0-40 micrones son los que presentan mejores características; pues, las partículas finas son candidatas a ser arrastradas por los gases y las partículas de más de 45 micrones generan sedimentos. Las características de fluidización de un catalizador FCC dependen mayoritariamente de la configuración mecánica de la unidad.
- Área superficial, m^2/g : el área superficial (AS) reportada es la combinación del área de zeolita y matriz. El AS es comúnmente determinada por la cantidad de nitrógeno adsorbido por el catalizador. El área superficial se correlaciona bastante bien con la actividad del catalizador fresco. Con una solicitud previa, los proveedores de catalizadores pueden también reportar el área superficial de la zeolita. Esta información es útil para conocer el contenido de zeolita proporcional en el catalizador.

- Contenido de sodio, %peso: el sodio juega una parte intrínseca en la fabricación de los catalizadores FCC. Sus efectos negativos son bien conocidos, ya que desactiva la zeolita y reduce el octano de la gasolina, debe hacerse todo lo posible para reducir al mínimo la cantidad de sodio o sosa (Na_2O) como por ciento peso en el catalizador.
- Contenido de tierras raras, %peso: tierras raras (RE) es un nombre genérico para 14 elementos metálicos de la serie de lantánidos. Estos elementos tienen propiedades químicas similares y son usualmente suministrados como una mezcla de óxidos de minerales extraídos. Las RE mejoran la actividad del catalizador y la estabilidad hidrotérmica. Los catalizadores pueden tener una amplia gama de niveles de tierras raras, dependiendo de los objetivos de la refinería.

2.4.2.2 *Propiedades de catalizadores de equilibrio*

Las refinerías envían muestras de catalizadores en equilibrio a los fabricantes de éstos en una base regular. Las pruebas realizadas a muestras de catalizadores en equilibrio proporcionan información valiosa a las refinerías sobre las condiciones de la unidad FCC. Los datos pueden ser usados para identificar posibles fallas operacionales, mecánicas o problemas con el catalizador porque las propiedades físicas y químicas de los E-cat aportan pistas sobre el entorno al que ha sido expuesto. Las propiedades de estos catalizadores han sido divididas físicas y químicas.

i. Propiedades físicas

Las pruebas que reflejan las propiedades físicas de los catalizadores son el área superficial, densidad aparente, volumen de poro, diámetro de poro y la distribución del tamaño de partícula.

- Área superficial, m^2/g : de forma idéntica a un catalizador fresco, el AS de un E-cat es una medida indirecta de la actividad catalítica pues corresponde a la suma del área superficial de la matriz y la zeolita. Bajo condiciones hidrotérmicas la estructura zeolítica se destruye con lo cual se reduce el área superficial, mientras que en la matriz este efecto es menor. Sin embargo el colapso de pequeños poros incrementa el tamaño de los mesoporos y se ve afectada el área superficial de la matriz.

- Densidad aparente, g/cm³: la densidad se puede usar para solucionar problemas del catalizador. Una densidad aparente muy alta puede restringir fluidización, y una baja densidad puede resultar en la pérdida excesiva de catalizador. Normalmente, la densidad del catalizador de equilibrio es más alta que la del catalizador fresco debido a los cambios térmicos e hidrotérmicos en la estructura del poro que se produce en la unidad. Se incrementa debido a los efectos térmicos e hidrotérmicos que ocurren en la unidad, así como la acumulación de metales contaminantes.
- Volumen de poro, cm³/g: es una indicación de la cantidad de huecos en las partículas del catalizador y pueden ser una pista para detectar el tipo de desactivación que se lleva a cabo en una unidad comercial. La desactivación hidrotérmica tiene un muy poco efecto sobre el volumen de poro, mientras que la desactivación térmica disminuye el volumen de los microporos ya que estos se colapsan hacia la formación de poros de mayor tamaño. La distribución del tamaño de poro de la matriz afecta la velocidad de difusión de las moléculas de hidrocarburo en las partículas del catalizador y tienen impacto en la actividad y selectividad del catalizador.
- Diámetro de poro, Å: el diámetro promedio de poro puede calcularse a partir de la hoja de análisis del E-cat mediante la siguiente ecuación:

$$DPP = \frac{PV * 4 * 10000}{SA} \quad (2.15)$$

- Distribución del tamaño de partícula: la DTP es un indicador importante de las características de fluidización del catalizador, el funcionamiento de los ciclones y la resistencia a la atrición del catalizador. Un bajo contenido de finos indica la pérdida de eficiencia en los ciclones, esto puede ser confirmado por el tamaño de partícula de los finos colectados debajo de los ciclones. Un incremento en el contenido de finos del E-cat indica un incremento en la atrición del catalizador. Esto puede deberse a cambios en la calidad del catalizador, fugas de vapor, y/o problemas mecánicos internos, tales como aquellos que implican el distribuidor de aire o válvulas.

ii. Propiedades químicas

Los elementos clave que caracterizan la composición química de un catalizador de equilibrio son el contenido de alúmina, sodio, metales y carbono en el catalizador regenerado.

- Contenido de alúmina (Al_2O_3): el contenido de alúmina del E-cat es el por ciento peso total de alúmina (activa e inactiva) en la masa del catalizador. El contenido de alúmina de E-cat es directamente relacionado con el contenido de alúmina del catalizador fresco. Al cambiar los grados del catalizador, el nivel de alúmina de E-cat es a menudo usado para determinar el por ciento de catalizador nuevo en la unidad.
- Contenido de sodio: el sodio en el E-cat es la suma de sodio agregado con la carga y el sodio contenido en el catalizador fresco. Una serie de proveedores reportan el contenido de sodio como sosa (Na_2O). El sodio desactiva los sitios ácidos del catalizador y causa el colapso de la estructura cristalina de la zeolita. El sodio también puede reducir el octano de la gasolina. Niveles levados de sodio en el catalizador de equilibrio indican problemas en el desalador del crudo. El sodio desactiva el catalizador por neutralización de sus sitios ácidos y disminuye su estabilidad hidrotérmica. El aumento en contenido de sodio va acompañado de la disminución de la actividad MAT.
- Metales (níquel, vanadio, hierro y cobre): cuando estos metales se depositan en el catalizador, aumenta la producción de coque e hidrógeno. El efecto global de estos metales incorporados con la carga, es la disminución de actividad y selectividad[11]. El vanadio provoca destrucción de la estructura cristalina de la zeolita durante la etapa de regeneración seguido disminución de la actividad. El efecto del vanadio y del níquel puede ser reducido mediante la utilización de catalizadores que en su diseño incluyan ingredientes que reaccionen con dichos metales (productos a base de antimonio y bismuto), fijándolos bajo la forma de productos estables, que actúan como verdaderas trampas[12]. El aumento en el contenido de hierro y cobre tiene efecto similar al del níquel, es decir promueven la formación de hidrogeno y coque. En el caso de catalizadores nuevos se determina aluminio, sodio y hierro. Cuando se trata del seguimiento de catalizadores de equilibrio se determina también carbono, vanadio, níquel, cobre y antimonio[13].

2.5 Estudio de repetibilidad de la unidad ACE-R®.

La repetibilidad implica llevar a cabo cierto número de experimentos a las mismas condiciones de operación por un mismo operador. El propósito de efectuar un análisis de repetibilidad es comparar el grado de dispersión de las respuestas obtenidas en la unidad experimental en

términos de conversión y distribuciones a producto (p. ej., rendimiento) para determinar, a final de cuentas, si las diferencias observadas en el comportamiento de catalizadores y cargas son estadísticamente significativas. El estudio de repetibilidad presentado en esta tesis es un ejemplo basado en un análisis estadístico de datos experimentales obtenidos de la unidad de micro-reacción ACE-R® [14]. El utilizar un sólo catalizador y una sola carga, como en el caso presentado abajo, para definir el grado de precisión de la unidad representa una alternativa válida considerando los razonamientos expuestos por Rawet y col. [15], en el sentido de que las fluctuaciones observadas durante la experimentación dependen básicamente de las pruebas mismas.

2.5.1 Análisis estadístico de datos experimentales.

El trabajo desarrollado abarcó la determinación de parámetros estadísticos que permitan establecer la confiabilidad y repetibilidad de las evoluciones efectuadas en la unidad ACE-R para a condiciones de severidad (relación catalizador/aceite constante), temperatura y carga constantes. Las pruebas de reproducibilidad consistieron en efectuar 18 experimentos repetidos a las siguientes condiciones de operación constantes, viz., temperatura de reacción: 520° C, tiempo de inyección: 90 s, relación catalizador-aceite: 5.0 g/g, tiempo de agotamiento de catalizador: 350 s, tiempo de agotamiento del líquido: 630 s [16].

Dado que el equipo de evaluación de catalizadores FCC empleado en este trabajo es usado continuamente, es recomendable efectuar regularmente corridas de reconocimiento de tendencias y observar desviaciones con respecto al tiempo.

2.5.2 Materiales

2.5.2.1 Catalizador y carga

El catalizador empleado corresponde a una muestra de catalizador de equilibrio obtenida de la unidad FCC industrial del sistema PEMEX-Refinación. Las propiedades del catalizador se presentan en la Tabla 2.5. El catalizador fue sometido previamente a un tratamiento de calcinación en atmósfera estática de aire a 550° C por 4 horas con el fin de eliminar coque residual. Como carga se utilizó una mezcla de gasóleos desulfurados obtenida de una unidad FCC industrial del sistema PEMEX-Refinación y cuyas propiedades se presentan en la Tabla 2.6.

Tabla 2.5 Propiedades del catalizador E-cat.

Propiedad	Valor
RE ₂ O ₃ , % peso	1.22
Al ₂ O ₃ , % peso	31.9
Ni/V, ppm	611/2500
Na/Fe, % peso	0.19/0.46
Tamaño de celda unitaria, Å	24.245
Área específica, m ² /g	
Total	160
Zeolita	119
Matriz	41

Tabla 2.6 Propiedades fisicoquímicas de la carga A.

Propiedad	Valor
P.E. 20/4, ° C	0.9162
° API	22.94
Destilación ASTM D-1160, ° C	
TIE/TFE	226/539
10/30/50/70/90, % Vol.	361/408/T50/456/494
Carbón Conradson, % peso	0.11
Temperatura de anilina, ° C	80.1
Factor K (UOP)	11.75
Peso molecular, g/gmol	387
Fe/Cu/Na/V/Ni, ppm	2.36/<0.02/0.38/0.73/0.1
Factor metal	4.29
Índice de refracción	1.5131
Azufre total, % peso	2.031
Nitrógeno total, ppm	1441
Distribución de carbono:	
% C en Arom./Naf./Par.	22.5/17.0/60.5

Con respecto a las respuestas medidas, la actividad catalítica fue cuantificada en términos de la conversión de carga a una temperatura de 520 °C. Los productos (líquidos y gases) son analizados por cromatografía de gases. Respecto a la distribución de productos, el rendimiento

de productos de interés para la refinería y algunos de sus componentes individuales han sido calculados, ver sección 2.5.3. El criterio de aceptación de la corrida es cuando el balance de masa se sitúa entre 95-103 %.

2.5.3 Resultados y discusión

Tabla 2.7. Resultados del análisis estadístico para determinar la repetibilidad y grado de precisión, en términos de conversión y rendimientos a producto, de la unidad ACE-R®. La tabla incluye intervalos de confianza calculados al 95 % de probabilidad.

rendimiento, % peso	Intervalo de confianza	Desviación Estándar	Error Relativo
Coque	4.98 ± 0.245	0.17	3.4
Gas seco	2.06 ± 0.085	0.06	2.9
Hidrógeno	0.20 ± 0.015	0.01	6.5
Metano	0.65 ± 0.025	0.02	2.5
Etano	0.52 ± 0.03	0.02	4.3
Etileno	0.69 ± 0.05	0.03	4.5
Gas LP	15.91 ± 0.62	0.34	2.2
Propano	1.11 ± 0.06	0.04	3.8
Propileno	4.48 ± 0.165	0.09	1.9
n-butano	0.98 ± 0.045	0.03	3.1
Isobutano	4.12 ± 0.3	0.13	4.1
1-buteno	1.17 ± 0.065	0.04	3.0
Isobutileno	1.28 ± 0.07	0.04	3.3
cis-2-Buteno	1.21 ± 0.05	0.04	3.0
trans-2-Buteno	1.56 ± 0.065	0.04	2.9
c ₄ -olefinas	5.22 ± 0.255	0.16	3.0
Gasolina	47.39 ± 0.535	0.40	0.8
Aceite cíclico ligero (ACL)	17.99 ± 0.365	0.22	1.2
Aceite cíclico pesado (ACP)	11.67 ± 0.605	0.38	3.3
recuperación, % peso	99.29 ± 2.79	1.53	1.5
conversión, % peso	70.4 ± 0.925	0.60	0.8

Una serie de parámetros estadísticos por respuesta, es decir, para la conversión y el rendimiento a los diferentes productos de reacción cuantificables de acuerdo con las capacidades analíticas asociadas a la unidad ACE-R. En particular, los parámetros estadísticos determinados fueron el promedio, la desviación estándar, el error relativo y los intervalos de confianza, éstos últimos para una probabilidad de 95%, ver Tabla 2.7.

Las fórmulas para el cálculo de la desviación estándar, el error promedio y los intervalos de confianza se presentan a continuación:

$$\text{Desv. Estándar} = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2.16)$$

$$\% \text{Error Rel.} = \frac{\text{Desv. Estándar}}{\text{Valor Prom.}} \times 100 \quad (2.17)$$

$$\bar{x} \pm 1.96 \frac{\text{Desv. Estándar}}{\sqrt{n}} \quad (2.18)$$

En la ecs. 2.16 y 2.18, \bar{x} es el valor promedio de la respuesta, mientras que n es el número de repeticiones. Los resultados estadísticos presentados en la Tabla 2.7 indican que en términos de errores relativos el ACP tiene el mayor seguido del coque (ambos mayores a 3%), mientras que la gasolina ubica su rendimiento con errores experimentales relativos inferiores al 1%. El gas seco presenta un error relativo de 2.9%, siendo el hidrógeno el compuesto que presenta el mayor error (6.5%). Los valores altos para el ACP y coque, están asociados básicamente con la colección del producto líquido de la reacción y con el analizador de CO₂ por IR respectivamente. Una posible recomendación para mejorar esto, en particular para el coque, es calibrar en forma más periódica el analizador de CO₂.

La utilidad de obtener los intervalos de confianza al momento de comparar cargas y/o catalizadores es importante, ya que permite saber si las diferencias entre catalizadores y cargas son "estadísticamente significativas". Si es así, esto se justifica en términos de las diferentes propiedades de carga y catalizador empleados en la experimentación. La utilidad de los intervalos de confianza se ilustra a continuación.

Por ejemplo, el valor promedio del rendimiento a gasolina y su correspondiente intervalo de confianza de acuerdo con la Tabla 2.7 es de 47.39 ± 0.535 . Ello implica que cuando se evalúen dos catalizadores y la diferencia en el rendimiento a gasolina sea inferior a 1.07 (es decir dos veces 0.535), se sospecha que la diferencia entre catalizadores en términos de esta respuesta es

estadísticamente no significativa y que, por lo tanto, no necesariamente corresponde a diferencias en comportamiento intrínseco de los catalizadores estudiados.

2.6 Referencias

- [1] Moreno, M. N. *Modelamiento de un reactor de micro-actividad para la evaluación de catalizadores del proceso de desintegración catalítica: modelos de desintegración y desactivación*. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana. México, D. F. 2004. pp. 35-39.
- [2] Castillo-Aráiza, Carlos Omar. *Evaluación catalítica de aluminatos de zinc: efecto en productos de desintegración, fondos y azufre en gasolina*. Tesis de Licenciatura. Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec (TESE). México, D. F. 2002.
- [3] Manual de operación de la unidad de micro reacción ACE-R™.
- [4] Kayser, J. *Versatile Fluidized Bed Reactor*. United States Patent Number: US 6,069,012. United States Patent Date: May 30, 2000.
- [5] Kayser, J. *Versatile Fluidized Bed Reactor*. World Intellectual Properties Organization (Int. Bureau). International Publication Number: WO 98/52685. International Publication Date: Nov 26, 1998.
- [6] Standard Test Method for Determining Activity and Selectivity of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Micro activity Test. ASTM D-5154.
- [7] Standard Guide for Metals Free Steam Deactivation of Fresh Fluid Cracking Catalysts. ASTM D-4463-96. Reaprobado 2006.
- [8] Sadeghbeigi, Reza. *Fluid Catalytic Cracking Handbook*. 2dn. Edition. Gulf Professional Publishing. Houston, TX. 2000.
- [9] Watson. *Ind. Eng. Chem.* 27 (1935) 1460.
- [10] UOP Laboratory Test Methods for Petroleum and Its Products, 4th. Ed. 1959. p.512
- [11] Kalamar, C; de Lucia, P.; Medina, N. *Cromatografía Gaseosa de los productos del microensayo de actividad de catalizadores de cracking*. Informe de investigación No. 1065. pp.93.
- [12] Determining the Activity and Selectivity of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test. ASTM D-5154-91.
- [13] Mott, E.W. *Tecnologías novedosas para el procesamiento de residuos en la unidad FCC*. W. R. Grace & Co. - Conn. División Química Davison. 1998. pp. 355.
- [14] Quintana-Solórzano, R.; González-Serrano, R.; Concha-Loaiza, V. M.; Moreno-Mayorga, J.C. *Análisis del error experimental de datos obtenidos en la unidad de microactividad ACE-R™*. Informe TCM-5-I-01. Programa de Investigación en Tratamiento de Crudo Maya; Proyecto TCM-5, Sistemas Catalíticos FCC. IMP. 2000.

-
- [15] Kayrer Technology. *Operating Manual of ACE Model R*. Houston TX. 1998.
- [16] Quintana-Solórzano, R.; González-Serrano, R.; Concha-Loaiza, V. M. Evaluación catalítica de alúminas incorporadas como aditivos de fondos a un catalizador de equilibrio en la unidad AUTOMAT. Informe TCM-5-I-13. Programa de Investigación en Tratamiento de Crudo Maya; Proyecto TCM-5, Sistemas Catalíticos FCC. IMP. 2000.

CAPÍTULO 3

Modelamiento Cinético: Caso Catalizadores

En la industria de la refinación del petróleo se presenta comúnmente un problema complejo en cuanto a los sistemas de reacción pues las mezclas implicadas contienen muchos componentes individuales y la tecnología incluye muchos tipos de reacciones químicas. Es un reto, pues, derivar modelos cinéticos que predigan de manera razonable el comportamiento de cada proceso. Para simplificar el comportamiento de las mezclas complejas que componen los diversos cortes del petróleo, es conveniente usar aproximaciones basadas en la omisión de reacciones y especies que no se consideran importantes desde el punto de vista práctico. Usualmente, para un sistema de reacción complejo sólo existe el interés por algunas especies. Por ejemplo, en el proceso FCC los productos deseados, en términos genéricos, son la gasolina, el ACL y el gas LP. Los dos primeros son mezclas de decenas de componentes que resultaría impráctico y abrumador considerar de manera detallada en un modelo cinético.

El modelamiento y la simulación del proceso FCC ha sido objeto de numerosos estudios y publicaciones debido a que la unidad FCC ofrece un gran potencial para incrementar utilidades a nivel industrial [1]. Considerando esta situación, se ha desarrollado a través de los años una técnica de aproximación y simplificación denominada “lumping” o agrupamiento, que consiste en concentrar varias especies que presentan una naturaleza química similar o simplemente considerando un intervalo de puntos de ebullición determinado independientemente de la estructura química de las especies individuales agrupadas. En este capítulo se desarrolla un modelo cinético a partir de datos experimentales generados en la unidad ACE-R, que servirá para la comparación del comportamiento relativo de una serie de seis catalizadores comerciales.

3.1 Tipos de Modelos Cinéticos en FCC

Un modelo cinético del proceso FCC debe abordar diversos problemas específicos: (1) la representación de la complejidad del gasóleo a desintegrar, (2) la estimación de velocidades de reacción y de selectividades de los hidrocarburos representativos o de lumps de hidrocarburos,

(3) el cálculo de las limitaciones de transporte dentro del catalizador, y (4) la predicción de la desactivación del catalizador [2].

En forma general, los tres tipos de modelos cinéticos que han sido utilizados en el proceso de FCC son los siguientes:

(i) Fundamentales. Este tipo de modelos están basados en la química fundamental del proceso. Ejemplos de estos modelos son el método del “Evento Simple”, propuesto por G. F. Froment y col. [3] y el método llamado “Agrupamientos de Estructura Orientada” desarrollado por Quann y Jaffe [4]. El primer método permite la descripción mecanística de la desintegración catalítica basándose en las reacciones o etapas elementales que involucran la formación de carbocationes como intermediarios, y el segundo implica las transformaciones químicas que están dadas en términos de moléculas presentes en el gasóleo de carga. Ambos métodos, sin embargo, requieren de una importante capacidad analítica para conocer los componentes de la carga y los productos correspondientes, además de involucrar un número elevado de parámetros cinéticos por estimar. Un aspecto muy importante en estos modelos es que las constantes de velocidad son independientes de las propiedades de la alimentación.

(ii) Semi-fundamentales. Este modelo puede definirse como una combinación de los modelos fundamentales y aquéllos basados en pseudocomponentes o “lumps”. En este modelo se definen agrupamientos basados en las funciones químicas de un corte típico y se toman en cuenta las reacciones de parafinas, naftenos y aromáticos, es decir, hidrocarburos presentes en la carga y los productos de acuerdo con su naturaleza química.

(iii) Agrupamiento o “lumping”. La enorme cantidad de especies y reacciones involucradas en el proceso de desintegración catalítica hacen complejo al modelado, por lo cual una forma de eludir trabajar a nivel molecular es mediante el agrupamiento de las especies individuales en pseudoespecies, pseudocomponentes o “lumps” con el objetivo de desarrollar una cinética basada en una secuencia de reacciones simplificada. Estos modelos son bastante aplicados debido a su carácter práctico pues no involucran demasiados parámetros cinéticos. Estos últimos, no obstante, son dependientes de la carga.

3.2 Modelos basados en “lumps” reportados en la literatura

La selección de los “lumps” o pseudocomponentes para un esquema cinético determinado se basa en el punto de ebullición de un corte determinado cuando se trata de mezclas muy

complejas de componentes, p. ej., gasolina con intervalo de ebullición 35-221 °C o aceite cíclico ligero con intervalos de ebullición de 221-343 °C. Para fracciones más ligeras como el gas seco o el gas LP, se define simplemente por número de carbonos, C₁-C₂ para el seco, y C₃-C₄ para el LP. Los “lumps” definidos deberán estar acorde con la capacidad analítica del laboratorio de pruebas de reacción química de modo que las transformaciones que ocurren en un sistema determinado sean cuantificables [5], además, la selección de los “lumps” debe ser exacta y sin ambigüedades.

A través del tiempo se han desarrollado técnicas de “lumping” cada vez más rigurosas. No obstante, aún es necesario determinar la consistencia del “lumping” con otros modelos de ingeniería de reacción complicados, por ejemplo, en sistemas con desactivación del catalizador, patrones de flujo no ideal, condiciones no isotérmicas, etc. [6]. Además, los procesos no isotérmicos o el uso de correlaciones empíricas pueden conducir a ecuaciones cinéticas altamente no lineales. Por lo tanto se requiere un análisis general del “lumping” capaz de tratar las no linealidades [7]. Algunos investigadores como Li y Rabitz [8] se han interesado en desarrollar grupos de aproximaciones para determinar los mejores esquemas de “lumping”.

De los modelos presentados a continuación se tiene que la desintegración del gasóleo es bastante bien representada por una cinética de segundo orden, ya que el gasóleo exhibe un amplio espectro de velocidades de reacción, mientras que los demás agrupamientos, es decir, gasolina, gases, coque, etc., son representados de manera adecuada por una cinética de primer orden.

3.2.1 *Modelo de 3 lumps*

Presentado por Weekman y Nace en 1970 [9], este trabajo considera tres grupos característicos de productos y reactivos, viz., la alimentación total de gasóleo, la gasolina producida y los gases junto con el coque depositado en la superficie del catalizador tal como se muestra en la Figura 3.1. En particular, el modelo consta de dos reacciones primarias, gasóleo a gasolina y gasóleo a coque + gases, y una reacción secundaria, gasolina a coque + gases; en tanto que tres constantes cinéticas están involucradas.

Comúnmente este modelo puede determinar tanto la conversión total de gasóleo y la transformación selectiva de gasóleo a gasolina. La simplicidad del modelo permite analizar la interacción de las variables de operación, observando el comportamiento del sistema y

evaluando los parámetros cinéticos. La desventaja que presenta es que mantiene agrupado el coque con los gases, por lo tanto la desactivación del catalizador por coque no puede ser analizada de manera independiente. Para su trabajo Weekman y Nace emplearon dos ecuaciones de desactivación, las cuales se muestran a continuación:

$$\Phi = e^{-\alpha t_c} \quad (3.1)$$

$$\Phi = t_c^{-n} \quad (3.2)$$

Donde, Φ es la función de desactivación del catalizador, t_c es el tiempo de reacción y α , n son constantes de la velocidad de desactivación del catalizador, con cinética de primer orden.

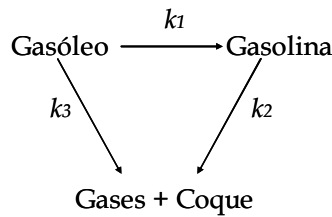


Figura 3.1 Modelo cinético de 3 lumps de Weekman y Nace.

3.2.2 Modelos de 4 lumps

Presentado por Yen y col. [10] en 1987, basándose en el modelo de Weekman y Nace, separan el coque de los gases para predecir su rendimiento de forma independiente. En este modelo se analizan y correlacionan los parámetros como funciones dependientes del tipo de carga, propiedades del catalizador y condiciones de operación.

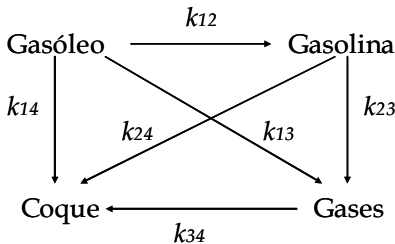


Figura 3.2 Modelo cinético de cuatro lumps de Yen y cols.

En la Figura 3.2 puede observarse que el modelo consta de tres reacciones primarias, viz., gasóleo a gasolina, a coque y a gases, y tres reacciones secundarias, i.e., gasolina a gases y a coque, y gases a coque. De este modo seis parámetros cinéticos están involucrados en el modelo. La función de desactivación empleada en este modelo no fue publicada por sus autores.

3.2.3 Modelos de 5 lumps

Ancheyta y col. [11] en 1999 propusieron un modelo de 5 lumps que involucra ocho constantes cinéticas y una para la desactivación del catalizador, prediciendo los rendimientos de un reactor de microactividad. De acuerdo con la Figura 3.3, el modelo consta de cuatro reacciones primarias y cuatro secundarias considerando en forma separada el gas seco y el gas LP.

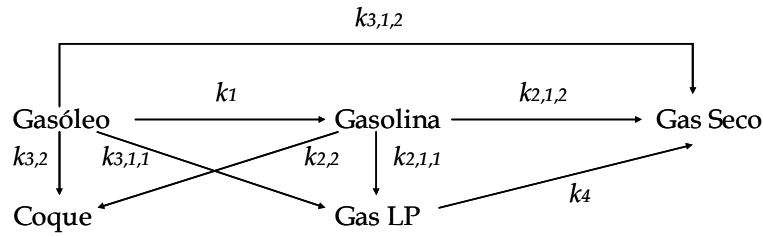


Figura 3.3 Modelo cinético de cinco lumps de Ancheyta y cols.

La función de desactivación dependiente del tiempo de reacción empleada, fue:

$$\Phi = e^{-k_d t_c} \tag{3.3}$$

Corella y col. [12] en 1991 desarrollaron un modelo cinético que toma en cuenta una fracción más ligera que el gasóleo y más pesada que la gasolina denotada como gasóleo ligero. Los pseudocomponentes considerados a final de cuentas en el modelo son el gasóleo, gasóleo ligero, gasolina, gases y coque, como puede observarse en la Figura 3.4. El coque se forma sólo del gasóleo y del gasóleo ligero, en tanto que la gasolina sólo puede sobredesintegrarse hacia gases.

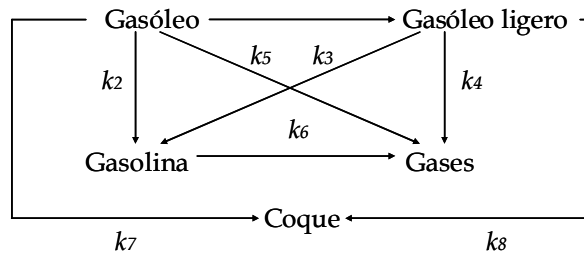


Figura 3.4 Modelo cinético de cinco lumps de Corella y cols.

Al mismo tiempo, incorporaron una función de desactivación del catalizador con dos constantes, m y k_d , con la forma siguiente:

$$\Phi = [1 + k_d (m - 1) t_c]^{1/1-m} \tag{3.4}$$

Maya-Yescas y López-Insunza [13] en 1993, modificaron el modelo de Corella al introducir la desintegración de la gasolina hacia coque como se aprecia en la Figura 3.5. El modelo considera una cinética de segundo orden para las transformaciones del gasóleo, es decir, las reacciones primarias, y de primer orden para las reacciones secundarias. La desactivación del catalizador fue considerada como una función del coque formado y proponen una representación de la actividad remanente del catalizador, relativa a la conversión de gasóleo alcanzada como se muestra a continuación.

$$\Phi = \exp \left[\frac{\alpha(\mu_{\text{hfo}}|_z - 1)}{\omega_{\text{coque}} - \mu_{\text{hfo}}|_z} \right] \quad (3.5)$$

Donde Φ es la fracción de actividad remanente del catalizador, μ_{hfo} es la relación de flujo másico de gasóleo y ω_{coque} es la fracción másica de coque respecto al gasóleo alimentado.

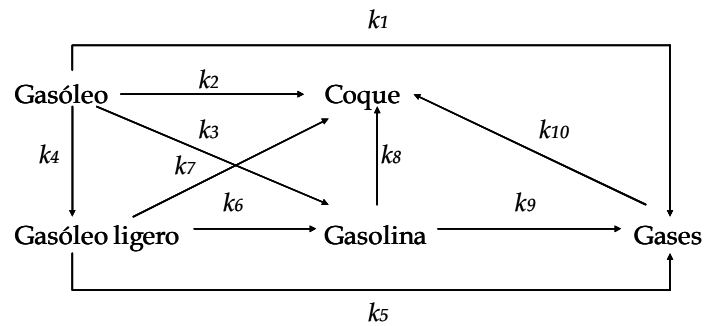


Figura 3.5 Modelo cinético de cinco lumps de Maya y López-Insunza.

Los modelos presentados hasta ahora contienen lumps o pseudocomponentes propuestos en base al punto de ebullición para la gasolina y fracciones superiores. Sin embargo, existe otra dirección para la definición de los lumps basados en la naturaleza de los hidrocarburos presentes en la carga y/o como productos de reacción mediante la cual se pretende llevar a cabo una descripción más fundamental del proceso de desintegración catalítica.

Larocca y cols. en 1999 [14], por ejemplo, basándose en el modelo de Weekman, dividieron al gasóleo alimentado en tres grupos funcionales, cuya característica principal es la diferencia entre sus grados de desintegración, i.e., parafinas, naftenos y aromáticos. Adicionalmente consideraron a la gasolina y a los gases ligeros más coque, todos ellos formados a partir de cualquiera de las familias de hidrocarburos tomados en cuenta en la carga, como lumps

independientes como se observa en la Figura 3.6. Notar que la implementación de este modelo requiere de conocer la distribución de parafinas, aromáticos y naftenos en la carga desintegrada.

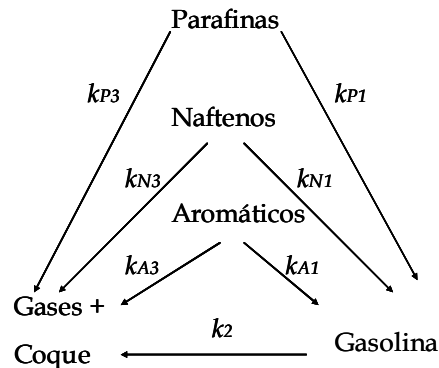


Figura 3.6 Modelo cinético de cinco lumps de Larocca y cols.

3.2.4 Modelo de 6 lumps

Takatsuka y cols. [15] en 1987 proponen un modelo de seis lumps para la desintegración catalítica de residuos, es decir, hidrocarburos más pesados que los gasóleos convencionales. El esquema cinético propuesto se muestra en la Figura 3.7. De acuerdo con esta figura, el residuo se transforma a gasóleo de vacío, aceite cíclico ligero, gasolina, gases y coque. Los gasóleos de vacío y ligero también son fuente de gasolina, gases y coque. La gasolina, en tanto, puede ser reconvertida a coque y gases.

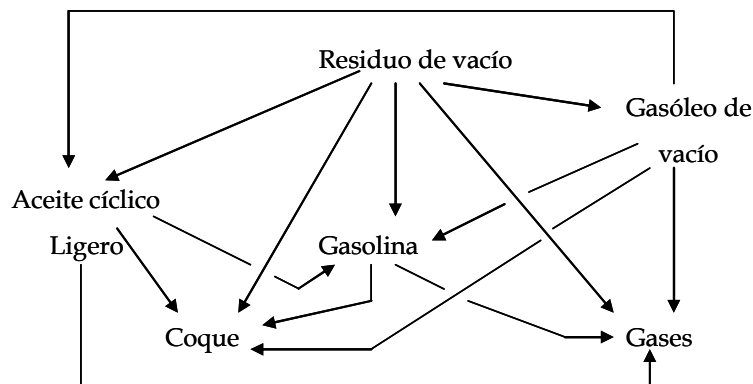


Figura 3.7 Modelo cinético de seis lumps de Takatsuka y cols.

Corella y cols. en 1988 [16] proponen otro modelo de 6 lumps similar al de Takatsuka, pero para su aplicación en la desintegración catalítica de gasóleos. Sin embargo Corella y cols., realizaron dos cambios, primero el residuo de vacío es reemplazado por gasóleo de vacío o destilado y,

segundo, el gasóleo de vacío por aceite cíclico pesado como puede apreciarse en la Figura 3.8. Los lumps de gases, gasolina, aceite cíclico ligero y coque se mantienen sin cambio.

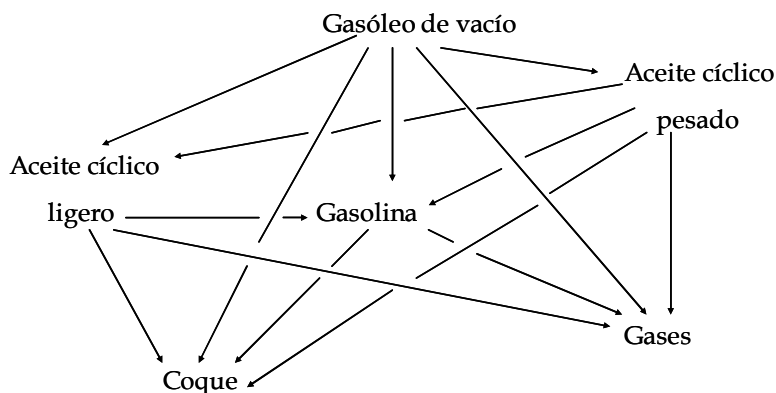


Figura 3.8 Modelo cinético de seis lumps de Corella y cols.

3.2.5 Modelo de 10 lumps

Jacob y cols. [17] desarrollaron en 1976 un modelo de 10 lumps para el proceso de FCC basado en la composición relativamente detallada de la carga, véase Figura 3.9. Los lumps representados en la Figura 3.9 son denotados como Al: aromáticos ligeros, Ap: aromáticos pesados, C: gases más coque, CAI: precursores ligeros de coque, CAp: precursores pesados de coque, G: gasolina, NI: naftenos ligeros, Np: naftenos pesados, Pl: parafinas ligeras, Pp: parafinas pesadas.

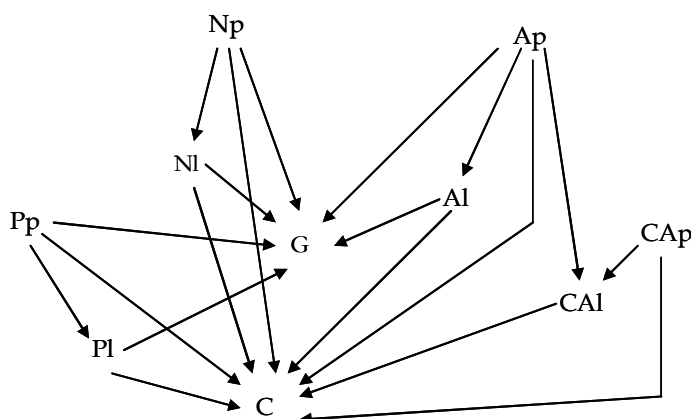


Figura 3.9 Modelo cinético de diez lumps propuesto por Jacob y cols.

El modelo incorpora, durante la desactivación del catalizador, el efecto de envenenamiento del catalizador por nitrógeno, la adsorción preferencial de aromáticos en el catalizador y la

desactivación del catalizador dependiente del tiempo de residencia. También puede estimar el grado de conversión del gasóleo así como la velocidad de producción de algunos productos específicos, tales como el aceite cíclico pesado, aceite cíclico ligero y gasolina [18]. Sin embargo, este modelo tiene la desventaja de requerir de información relativamente detallada de la alimentación tal como la composición estructural, etc., lo cual a la vez requiere de capacidades analíticas relativamente extensas [19].

3.2.6 Modelos con más de 10 lumps

Wallenstein y cols. [20] en 1999 sugirieron un esquema cinético para la desintegración de un gasóleo como puede observarse en la Figura 3.10. El aceite cíclico ligero (ACL), propeno, propano, parafinas C_4 , Olefinas C_4 , gasolina, hidrógeno y carbono (coque) se proponen como productos primarios; siendo algunos de ellos productos estables. El propeno, olefinas C_4 y la gasolina se consideran primarios inestables los cuales fácilmente se convierten en hidrógeno y carbono. La gasolina se sobredesintegra en seis distintos productos de los cuales cuatro son estables.

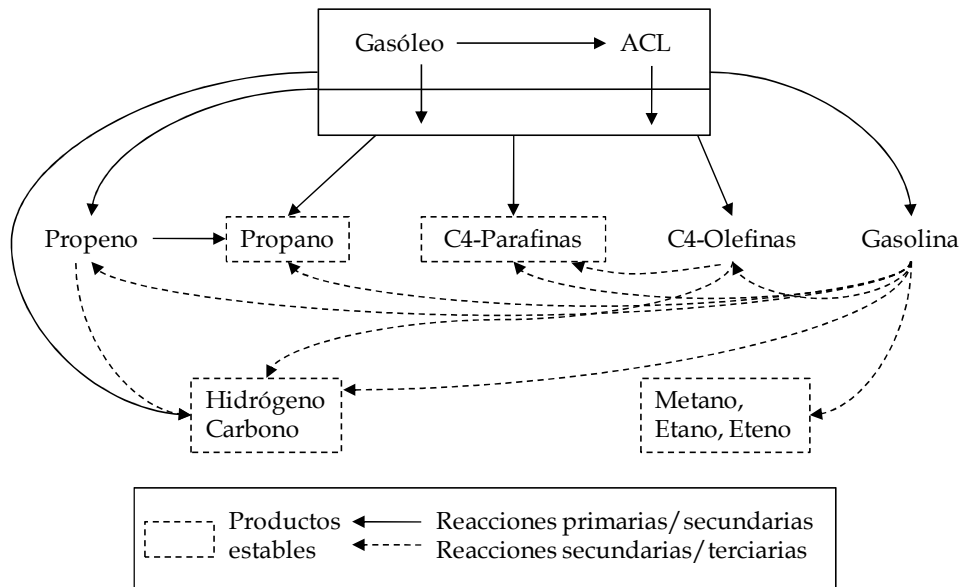


Figura 3.10 Modelo cinético con más de diez lumps propuesto por Wallenstein y cols. Las flechas sólidas representan las 7 reacciones de desintegración del gasóleo, consideradas como primarias/secundarias, en tanto, las flechas punteadas representan las reacciones de sobredesintegración consideradas como reacciones secundarias/terciarias.

Corma y cols. [21] modificaron parcialmente el esquema propuesto por Wallenstein y cols. [20] clasificando a los productos como primarios, secundarios y estables e inestables. Aumentar el número de lumps está directamente relacionado con el incremento en el número de parámetros cinéticos debido a la mayor cantidad de reacciones involucradas. El inconveniente de los modelos con demasiados lumps es que requieren de un extensivo programa experimental para la estimación de todos los parámetros cinéticos involucrados lo cual en ocasiones resulta impráctico.

3.3 Modelo cinético propuesto en esta tesis

El modelo cinético propuesto en este trabajo es relativamente sencillo comparado con algunos otros modelos presentados en la literatura [9],[21], sin embargo, proporciona información suficiente y estadísticamente consistente, para ayudar en el estudio de catalizadores. Además el proponer un modelo relativamente simple resulta práctico, pues no requiere de un programa experimental exhaustivo y el número de parámetros cinéticos por estimar puede conservarse en un número razonable.

3.3.1 Red de reacción

La red de reacción del modelo propuesto considera 5 lumps o pseudocomponentes, viz., gasóleo, gasolina, GLP, gas seco y coque, los cuales están involucrados en 4 reacciones primarias y 2 secundarias, ver Figura 3.11. El gasóleo se convierte en gasolina, gas LP, gas seco y coque; mientras que la gasolina puede sufrir reacciones secundarias para formar coque y gas LP. Los lumps considerados representan los cortes típicos utilizados a nivel industrial los cuales pueden ser perfectamente diferenciados analíticamente.

Cada una de estas reacciones tiene asociada una constante cinética, por lo tanto, el modelo propuesto contendrá seis parámetros cinéticos que serán determinados vía regresión utilizando información experimental. Además de estos coeficientes cinéticos, el modelo incorporará un parámetro cinético adicional asociado con una función de desactivación causada por coquización gradual. Esta función, como puede verse en la ecuación (3.6), depende el contenido de coque depositado en el catalizador, C_c :

$$\Phi = \exp(-k_d C_c) \quad (3.6)$$

El ACL es un producto de desintegración muy importante en la FCC, sin embargo no fue incluido en el modelo ya que la inclusión de dicho producto extendería de manera importante la cantidad de parámetros cinéticos a estimar (el número incrementaría de siete a diez). Al crecer el número de parámetros a estimar, también crece la posibilidad de obtener parámetros cuyos valores sean no significativos, estadísticamente hablando. Un inconveniente más para la discriminación del ACL en el modelo propuesto se debe a la gran cantidad de información experimental la cual no se tiene, y que es indispensable para poder realizar el modelamiento.

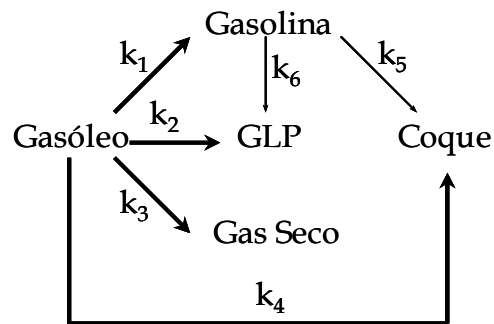


Figura 3.11 Modelo cinético propuesto conteniendo cinco lumps. Las flechas gruesas indican las reacciones primarias y las flechas estrechas las reacciones secundarias.

3.3.2 Modelo del Reactor

El reactor ACE-R® utilizado en la experimentación (ver descripción detallada en Capítulo 2) contiene un lecho catalítico fluido confinado que opera en modo isotérmico. A la entrada del reactor se asume que el gasóleo entra completamente vaporizado por lo cual solo coexisten dos fases, i.e., gaseosa, constituido por la carga vaporizada y los productos de reacción formados (excepto el coque) y sólida, conformada por el catalizador.

El reactor se modela como un lecho “borboteante” (spouted, en inglés), debido a que el mayor flujo de inerte en el reactor se tiene en la parte inferior, esto genera una menor densidad provocando un continuo ascenso (y descenso) de las partículas de catalizador en el reactor. Así mismo se utiliza un modelo pseudohomogéneo en el cual no se consideran de manera explícita gradientes de concentración y térmicos al nivel del catalizador y del reactor. La ecuación de continuidad que describe el modelo de este reactor se presenta a continuación.

$$\epsilon V_R \frac{dC_j}{dt} = Q(C_j^o - C_j) + \epsilon V_R R_j \quad (3.7)$$

Con la condición inicial: $CI: C_j(0) = C_j^0$

Donde ε es la fracción de espacios vacíos en el lecho, V_R es el volumen del reactor, C_j es la concentración másica del agrupamiento j en la fase gas dentro del poro, t es el tiempo, Q es el flujo total de alimentación, C_j^0 es la concentración másica del agrupamiento j en la fase gas del lecho al inicio de la reacción y R_j es la velocidad de reacción del agrupamiento j en la fase gas. Al tiempo inicial cero sólo existe el gasóleo de vacío con una concentración inicial C_j^0 y la concentración de los demás "lumps" es cero.

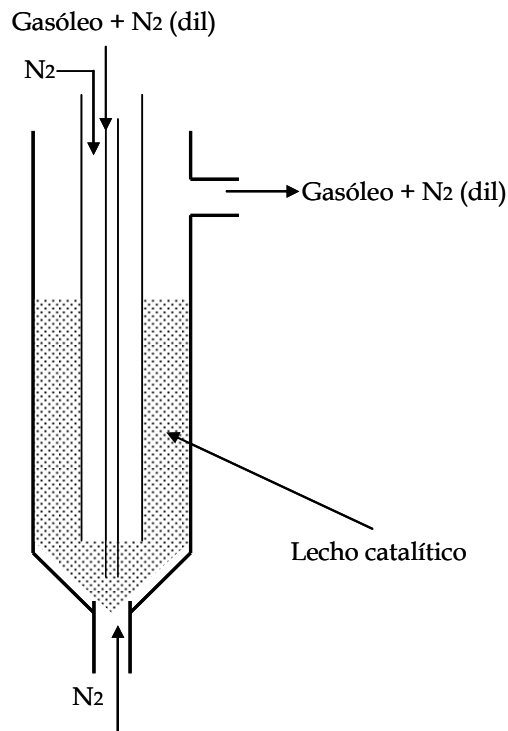


Figura 3.12 Esquema simplificado del reactor empleado en la modelación [22].

3.3.3 Ecuaciones de Velocidad

El modelo cinético desarrollado en este trabajo considera que las reacciones donde el gasóleo está involucrado presenta una cinética de segundo orden y el resto de las reacciones se consideran de primer orden como ha sido adecuadamente propuesto por otros [23]. Esto se justifica considerando que, para los lumps compuestos de hidrocarburos más pesados,

particularmente el caso del gasóleo, se generan un gran número de reacciones las cuales son convenientemente descritas en términos de una cinética de segundo orden. Por otra parte, la gasolina y los grupos más ligeros pueden representarse adecuadamente por una cinética de primer orden. Para la desactivación por depósito de coque, se considera el modelo empírico utilizado por Weekman y Nace [24], basado en la expresión de Voorhies [25]. De esta forma, se pueden establecer las expresiones cinéticas que representen las velocidades de reacción de cada uno de los “lumps” considerados:

$$R_{\text{Gasóleo}} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)C_{\text{gasóleo}}^2\Phi \quad (3.8)$$

$$R_{\text{Gasolina}} = (k_1 C_{\text{gasoil}}^2 - k_5 C_{\text{gasolina}} - k_6 C_{\text{gasolina}})\Phi \quad (3.9)$$

$$R_{\text{GLP}} = (k_2 C_{\text{gasóleo}}^2 + k_6 C_{\text{gasolina}})\Phi \quad (3.10)$$

$$R_{\text{GasSeco}} = (k_3 C_{\text{gasóleo}}^2)\Phi \quad (3.11)$$

$$R_{\text{Coque}} = (k_4 C_{\text{gasóleo}}^2 + k_5 C_{\text{gasolina}})\Phi \quad (3.12)$$

Notar que todas las ecuaciones de velocidad de reacción están afectadas por la función de desactivación, Φ en ecuación (3.6), al incorporar el decaimiento de la actividad del catalizador como resultado de la deposición de coque sobre la superficie del catalizador. Por simplicidad sólo una función de desactivación es utilizada en el modelo.

3.3.4 Estimación de parámetros cinéticos y estadística

La estimación de parámetros consiste, en términos generales, en encontrar los coeficientes cinéticos del modelo propuesto que mejor representen los datos experimentales. Desde el punto de vista matemático, cualquier problema de estimación de parámetros parte de la definición de una función objetivo en la cual la suma de cuadrados correspondientes a la diferencia entre rendimientos calculados y experimentales tiene que ser minimizada:

$$\text{RSS}(\mathbf{b}) = \sum_j^{n_{\text{exp}}} \sum_k^{n_{\text{exp}}} w_{jk} \sum_{i=1}^{n_{\text{resp}}} (y_{ij} - \hat{y}_{ij})(y_{ik} - \hat{y}_{ik}) \xrightarrow{k_1, k_2, \dots, k_p} \min \quad (3.13)$$

En la ecuación (3.9), $RSS(b)$ es la función objetivo, es decir, la suma residual de cuadrados a ser minimizada, b es el vector óptimo de los parámetros, que acerca al vector de los parámetros verdaderos denotados típicamente como β , n_{exp} es el número de experimentos independientes, n_{resp} es el número de respuestas, p es el número de los parámetros que se estimarán, y_{ij} es el rendimiento experimental de la respuesta j en el experimento i , igualmente \hat{y}_{ij} es el rendimiento calculado de la respuesta j en el experimento i . Estos últimos se calcularán a partir de las concentraciones de los lumps en la fase gas mediante la siguiente ecuación:

$$\hat{y}_j = \frac{C_j \varepsilon V_R}{\sum_j C_j \varepsilon V_R} = \frac{C_j}{\sum_j C_j} \quad (3.14)$$

Las concentraciones de los diferentes lumps de productos, C_j , se obtienen mediante integración numérica de las expresiones de continuidad del reactor denotadas por la ecuación (3.7). Una vez encontrados los valores óptimos de los parámetros, el modelo puede ser utilizado para hacer predicciones de rendimientos a productos a condiciones diferentes a las utilizadas para determinar los parámetros, con fines de simulación, diseño u optimización [26].

Dentro de este trabajo, la tarea fue estimar los parámetros cinéticos para todas las combinaciones carga/catalizador, es decir, estimar doce series de parámetros cinéticos de acuerdo con el modelo propuesto.

Para la estimación de los parámetros cinéticos se empleó la subrutina ODRPACK 2.01 [27] la cual contiene un algoritmo matemático para efectuar una regresión ortogonal con una implementación del modelo de Levenberg-Marquardt [28]. Para la realización de los cálculos se adaptó un programa escrito en Fortran 77 que había sido previamente desarrollado en el IMP. En la Figura 3.13 se muestra un diagrama de flujo que explica de manera sencilla los pasos realizados para la estimación de los parámetros cinéticos para una combinación catalizador/carga.

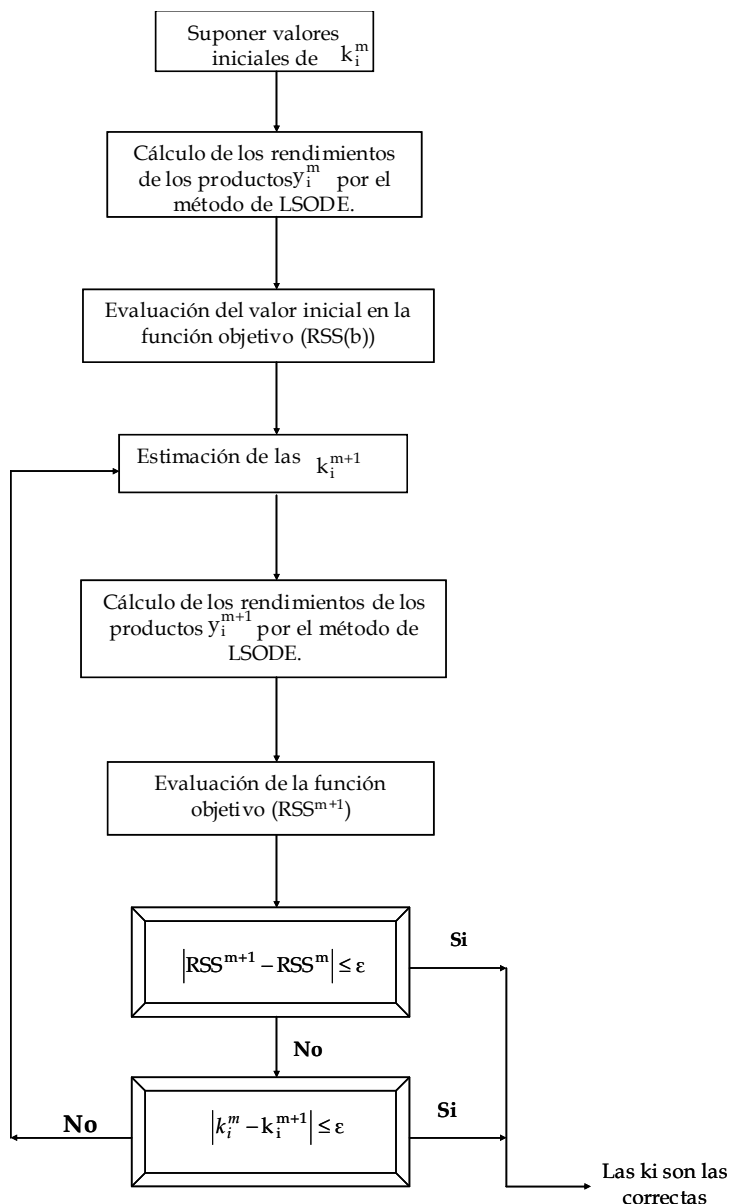


Figura 3.13 Diagrama de flujo para la estimación de parámetros cinéticos dentro del programa desarrollado. Donde i es el subíndice de la reacción y m el número de iteración.

Una vez que los parámetros cinéticos has sido obtenidos para cada combinación carga/catalizador, es altamente recomendable efectuar una serie de pruebas estadísticas tanto para la regresión como para los parámetros obtenidos [26] [29]. Primeramente para la regresión la prueba-F (o F-test) se aplica para determinar la significancia global de la regresión denotada por F_{reg} . Esta última se calcula utilizando la suma de la regresión de cuadrados, de TSS, y de la

suma residual de los cuadrados, RSS, dividido por su número de grados de libertad, de la forma siguiente:

$$F_{\text{reg}} = \frac{\frac{\text{TSS}}{P}}{\frac{\text{RSS}}{n_{\text{exp}}n_{\text{resp}} - P}} = \frac{\frac{P}{\sum_{i=1}^{n_{\text{xp}}} \sum_{j=1}^{n_{\text{resp}}} w_j (\hat{y}_{ij})^2}}{\frac{P}{\sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} \sum_{j=1}^{n_{\text{resp}}} w_j (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2}}}{(n-p)} \quad (3.15)$$

El valor calculado de F (F_{reg}), es comparado con el único nivel de probabilidad tabulado $1-\alpha$, es decir $F_{\text{tab}}(p, n_{\text{exp}}n_{\text{resp}}-p, 1-\alpha)$. Cuando la condición $F_{\text{reg}} \gg F_{\text{tab}}$ se cumple, es un indicativo de una alta significancia de la estimación de parámetros efectuada.

Para los parámetros se efectúan la prueba t (o t-test) y el cálculo de los intervalos de confianza de los parámetros. Ambas pruebas dan idea del grado de significancia de los parámetros estimados por lo que aplicando una de ellas es suficiente.

En este trabajo se calcularon los intervalos de confianza de los parámetros estimados para un nivel de probabilidad del 95% en este caso equivalente a $\alpha = 0.05$, esto equivale a la prueba del valor de b_i a un valor de referencia \bar{b}_i , es a condición del intervalo de confianza de los parámetros estimados. Este intervalo delimita los rangos en qué el valor óptimo de b_i es localizado dentro de un nivel de probabilidad seleccionado de $1-\alpha$. Los intervalos de confianza son simétricos con respecto al punto óptimo estimado de b_i y son calculados por la ecuación siguiente:

$$b_i - t_{\text{tab}}(n-p, 1-\alpha/2) \cdot \hat{\alpha}(b_i) \leq \beta_i \leq b_i + t_{\text{tab}}(n-p, 1-\alpha/2) \cdot \hat{\alpha}(b_i) \quad (3.16)$$

3.4 Experimentos para el modelamiento

3.4.1 Catalizadores empleados

Seis diferentes catalizadores, con diferentes propiedades (ver Tabla 3.1) fueron estudiados en este trabajo. Los primeros cuatro codificados como RefX, (X=1, 2, 3 y 4) son catalizadores comerciales empleados como referencias, en tanto que los dos últimos, Prot1 y Prot2, son catalizadores sintetizados con tecnología IMP. Estos catalizadores fueron sometidos a reacción

química en la desintegración de dos mezclas de gasóleos comerciales, cuyas propiedades se presentan más adelante. El hecho de haber utilizado dos cargas tiene el propósito de visualizar el efecto de éstas sobre el comportamiento relativo de los catalizadores estudiados.

Los catalizadores presentados en la Tabla 3.1, previo a ser cargados al reactor de la unidad ACE-R® fueron sometidos a desactivación acelerada con 95 % vapor de agua a 732° C por 5 horas en una unidad para desactivación hidrotérmica (ver detalles en Capítulo 2). En la Tabla 3.1, los valores de propiedades texturales entre paréntesis corresponden a aquéllos determinados para el catalizador después del tratamiento hidrotérmico.

Tabla 3.1 Propiedades de los catalizadores evaluados en forma fresca y después de la desactivación.

Propiedad	Ref1	Ref2	Ref3	Ref4	Prot1	Prot2
Área Superficial Específica:						
Total, m ² /g	310(205)	312(227)	264(198)	307(220)	312(202)	290(240)
Zeolita, m ² /g	226(143)	234(149)	196(137)	222(61)	245(149)	227(177)
Relación áreas zeolita/matriz	2.7(2.3)	3.0(1.9)	2.9(2.2)	2.6(2.6)	3.7(2.8)	3.6(2.8)
Retención de ASET, %	66	73	75	72	65	83
Volumen prom. poro, cm ³ /g	0.186	0.239	0.192	0.183	0.193	0.203
Tierras raras ^(a) , % peso	1.29	0.77	2.89	0.35	2.32	1.88
Alúmina, % peso	28.4	38.0	37.1	32.7	58.4	48.8
Na, ppm	0.25	0.19	0.18	0.35	0.20	0.18

^(a) Como lantano metálico

Entre las propiedades de los catalizadores se encuentra el área superficial específica total (ASET), la cual puede ser tratada como una medida indirecta de la actividad catalítica. El ASET es la suma de las áreas superficiales de la matriz y la zeolita. Como se puede observar en la Tabla 3.1 los catalizadores codificados como Prot1 y Ref2, presentan la mayor ASET dentro de la serie de catalizadores estudiados, en tanto que el catalizador Ref3 exhibe el valor menor. Después de la desactivación, sin embargo, el orden seguido en términos de ASET observado es: Prot2>Ref2>Ref4>Ref1>Prot1>Ref3. La desactivación hidrotérmica disminuye el ASET del catalizador y disminuye sistemáticamente la relación ASE zeolita/matriz indicando una alta susceptibilidad del componente zeolítico del catalizador para el tratamiento con vapor. Prot2 es también el catalizador que posee la mayor tolerancia a la desactivación hidrotérmica conservando el 83% de su ASET original.

Respecto al contenido de tierras raras, éstos metales tienen la función de estabilizar los átomos de aluminio en la estructura de la zeolita incrementando, de manera adicional, la actividad de transferencia de hidrogeno, a través de lo cual, se mejora la selectividad hacia gasolina. En este caso el catalizador Ref3 presenta el mayor porcentaje de tierras raras en tanto que el catalizador Ref4 presenta el menor. El catalizador Prot2 contiene un nivel de tierras raras por debajo del 2 % peso.

En relación al contenido de alúmina, Prot1 y Prot2 tienen el mayor contenido (alrededor de 58 y 49% peso respectivamente), mientras Ref1 reporta el contenido más bajo.

En cuanto al sodio de los catalizadores, cuantificar este metal es importante debido a que neutraliza los sitios ácidos del catalizador. El sodio resulta de la síntesis de la zeolita del catalizador la cual es obtenida en forma sódica y tiene que ser transformada a su forma amoniacal y luego a su forma ácida. El catalizador Ref4 contiene el mayor contenido de sodio residual, en tanto que los catalizadores Ref2, Ref3 y Prot2 tienen los menores valores. Estos valores, sin embargo, son relativamente bajos (inferiores a 0.5 % peso) por lo tanto se espera que no tengan ninguna influencia en el comportamiento relativo en la reacción de desintegración.

3.4.2 Cargas empleadas

Para el estudio del comportamiento catalítico de los catalizadores presentados en la sección anterior, se emplearon dos mezclas de gasóleo, denotadas como Carga 1 y Carga 2, y cuyas propiedades se presentan en la Tabla 3.2. Estas cargas son mezclas de cargas proporcionadas por PEMEX Refinación. De acuerdo con estos valores, la carga 1 presenta, con respecto a la carga 2, un mayor valor K-UOP, un mayor valor API (equivalente a menor gravedad específica), un menor índice de refracción, una mayor temperatura de anilina, un más bajo punto de ebullición promedio así como un mayor contenido de carbonos en compuestos nafténicos y un menor contenido de carbonos en compuestos aromáticos. Esto apoyado con lo descrito en el capítulo 2 respecto a la caracterización de cargas al proceso FCC, indica que la carga 1 es más desintegrable que la carga 2.

En términos de contaminantes, es decir, metales, azufre y nitrógeno, la carga 2 presenta un mayor contenido comparado con la carga 1. Las cargas menos desintegrables, o sea aquéllas con carácter más aromático, también se caracterizan por tener mayores niveles de heteroátomos de azufre, nitrógeno y metales (Ni y V) en particular en polinucleados conocidos como porfirinas.

Tabla 3.2 Propiedades de las cargas utilizadas en los experimentos de comportamiento catalítico

Propiedad	Carga 1	Carga 2
S.G. 20/4° C (° API)	0.9060 (24.68)	0.9182 (22.64)
Destilación ASTM D-1160		
TIE/TFE, ° C	211/547	249/569
10/30/50 %Vol. ° C	327/393/424	336/413/443
70/90 % Vol. ° C	454/505	476/526
Destil. a 380° C, %Vol.	24.2	18.4
Temp. Ebull. Prom., °C	408.4	425.6
CCR, % peso	0.33	0.29
Temp. de anilina, °C	79.8	76.2
Índice refrac. 0/20	1.5074	1.5157
Factor K (UOP)	11.85	11.79
Fe/Cu/Na/V/Ni, ppm	0.32/0.02/0.56/0.26/0.06	0.29/0.03/1.11/0.64/0.14
Azufre, % peso	1.9	2.3
Nitrógeno Total, ppm	890	1276
C en Aro/Naf/Par, % peso	22.0/17.2/60.8	24.1/11.9/64.0

3.4.3 Condiciones de operación

Las reacciones de desintegración catalítica fueron efectuadas en una unidad ACE-R® (ver capítulo 2 sección 2.1) equipada con un reactor de lecho fluido confinado, que es operado a presión atmosférica e isotérmicamente. La carga se precalienta en un contenedor y se inyecta a una velocidad de flujo constante (ver Tabla 3.3). Para cada catalizador se realizaron cuatro corridas experimentales con ambas cargas a 516°C variando la relación C/O (catalizador/aceite) mediante el ajuste en el tiempo de inyección de la carga de 60 a 150 segundos. El lecho del reactor contiene 9 gramos de catalizador desactivado hidrotérmicamente y una vez concluida la reacción, éste se somete a agotamiento con nitrógeno por un periodo de 400 segundos. El coque depositado en el catalizador agotado es removido por combustión con aire con una rampa de temperatura de 620 a 650°C. Otras condiciones de operación empleadas en los experimentos se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Condiciones de operación de la unidad de micro reacción ACE-R® para los 6 catalizadores estudiados durante la desintegración catalítica de las cargas 1 y 2.

Condiciones de Operación	
T reacción, ° C	516
T precalentamiento carga, ° C	90
Relación C/O	3.0/4.5/6.0/7.5
Flujo de carga, g/m	1.2
t inyección carga, s	150/100/75/60
Velocidad flujo de carga, g/s	0.02
Masa de catalizador, g	9.0
t _{agot} de catalizador, s	400
t _{agot} de producto líquido, s	1050/700/525/420

3.4.4 Resultados cualitativos y discusión

Esta sección presenta los resultados que se obtuvieron a través de las corridas experimentales efectuadas en la unidad ACE-R®. Con respecto a la actividad catalítica de los catalizadores estudiados, la Figura 3.14 (a) y (b) contiene gráficos de los datos de conversión contra la relación C/O de las cargas 1 y 2, respectivamente. A partir del análisis de ésta figura puede decirse que para una relación C/O dada, los catalizadores presentan una actividad a la desintegración catalítica distinta entre ellos independientemente de la carga. En particular con las dos cargas trabajadas, el catalizador codificado como Prot2 presenta la mayor actividad, pues requiere una menor relación C/O para alcanzar el mismo nivel de conversión en comparación con los otros catalizadores, mientras que Ref1 es el catalizador menos activo. A una relación C/O de 3.0, por ejemplo, Prot2 exhibió 19, 3, 11, 7 y 8 más unidades de conversión que los catalizadores Ref1, Ref2, Ref3, Ref4 y Prot1, respectivamente.

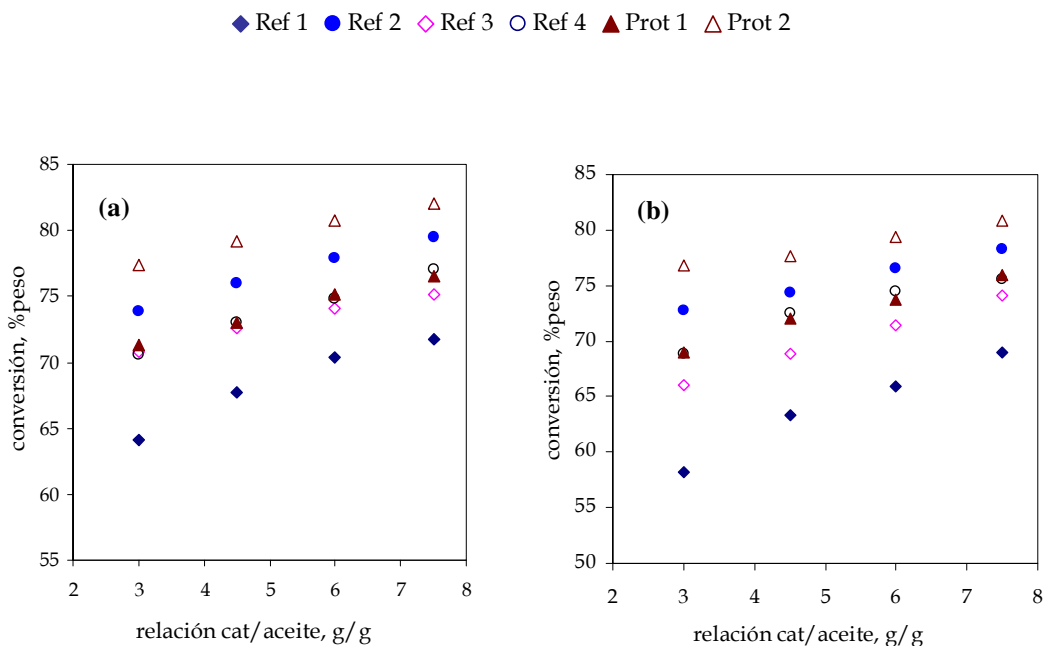


Figura 3.14 Conversión de la carga como función de la relación C/O: (a) Carga 1, (b) Carga 2.

Los gráficos de rendimiento a gasolina, gas LP, coque y gas seco como una función de la conversión de la carga para los seis catalizadores probados se muestran en la Figura 3.15 para la carga 1 y en la Figura 3.16 para la carga 2. De aquí es posible identificar que la gasolina es un producto primario inestable, ya que después de alcanzar un máximo en su rendimiento, éste disminuye al incrementar la conversión de la carga. Es también claro que el gas seco y el coque son productos estables al incrementarse sistemáticamente con la conversión. Revisando los incisos (a), (b), (c) y (d) de la Figura 3.15 se aprecia que a un mismo nivel de conversión Prot2 es el catalizador con el mayor rendimiento a gasolina y coque, Ref4 produce el mayor rendimiento a gas LP y Ref2 el mayor rendimiento a gas seco. Por el contrario, Ref4 produce el mas bajo rendimiento a gasolina y Ref1 los menores rendimientos a gas LP, coque y gas seco.

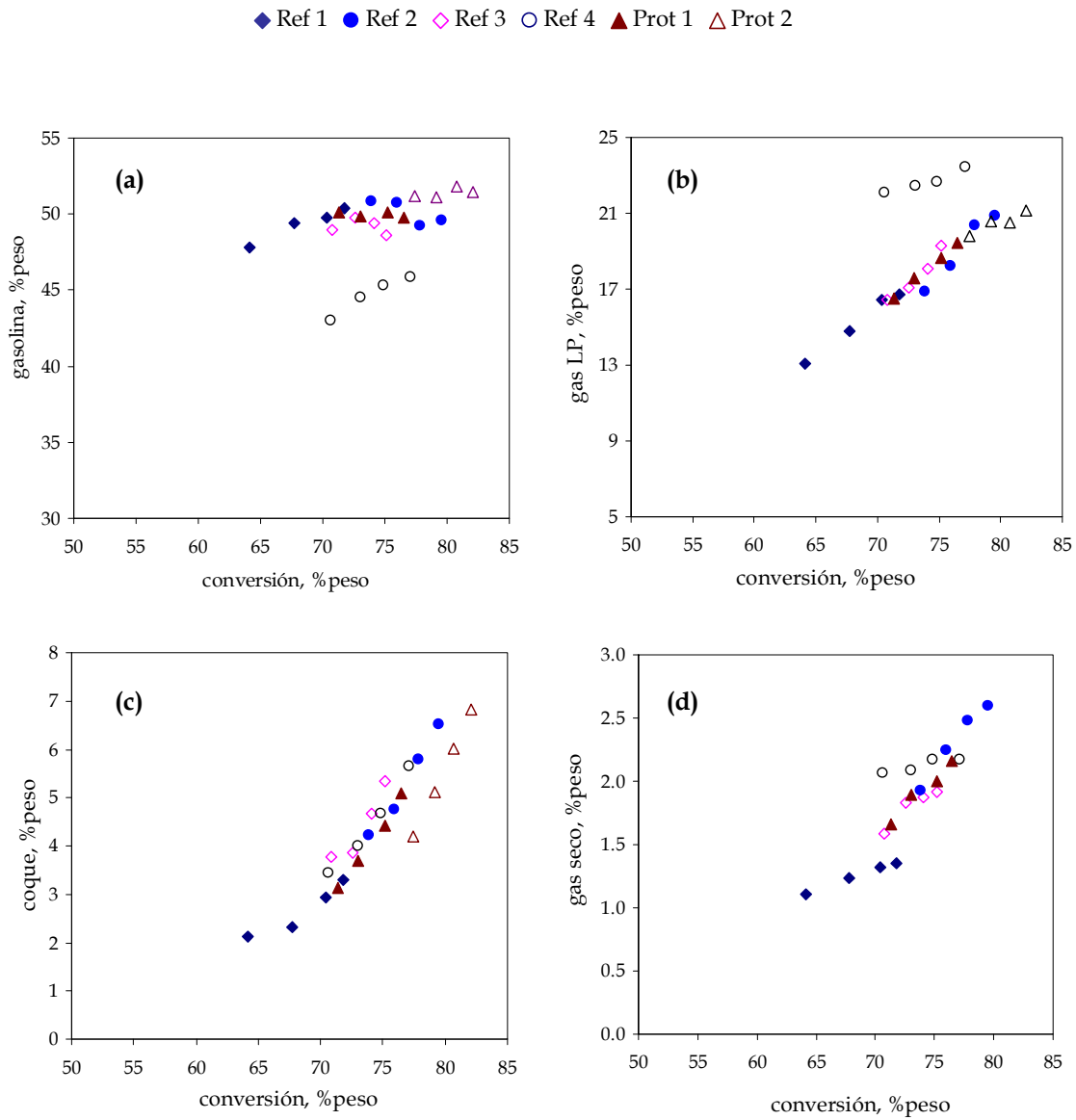


Figura 3.15 Distribución a productos en función de la conversión de la carga1: (a) rendimiento a gasolina, (b) rendimiento a gas LP, (c) rendimiento a coque y (d) rendimiento a gas seco.

Por otra parte para los incisos (a), (b), (c) y (d) de la Figura 3.16, se puede observar que a un mismo nivel de conversión Prot2 presenta los mayores rendimientos hacia gasolina, coque y gas seco, mientras Ref4 proporciona el mayor rendimiento a gas LP. Viceversa Ref4 da el menor rendimiento a gasolina y Ref1 los rendimientos más bajos hacia gas LP, coque y gas seco.

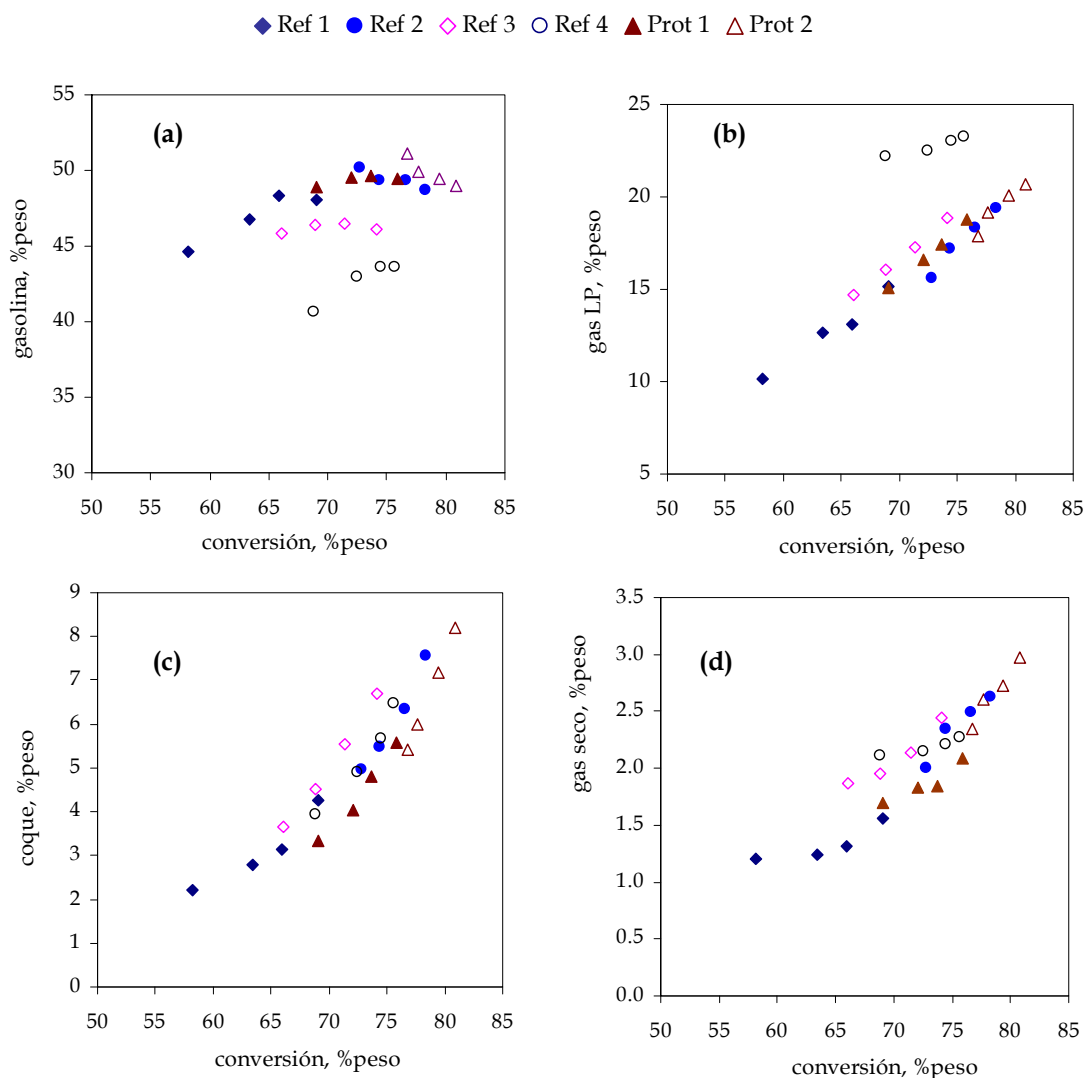


Figura 3.16. Distribución a productos en función de la conversión de la carga2: (a) rendimiento a gasolina, (b) rendimiento a gas LP, (c) rendimiento a coque y (d) rendimiento a gas seco.

Asociando el comportamiento catalítico que presentaron los seis catalizadores estudiados con las propiedades mostradas en la Tabla 3.1, puede sugerirse que la alta conversión de Prot2 esta basada en su alta ASET y el tipo de alúmina con que está formulado. Los catalizadores con una matriz activa, normalmente contienen alúmina con propiedades ácidas mejoradas y porosidad controlada que aumenta la conversión de moléculas grandes presentes en el gasóleo. Respecto al alto nivel de gasolina formada por Prot2, éste es en realidad el catalizador junto a Prot1 con la mayor relación ASE matriz/zeolita. Un elevado contenido de zeolita en un catalizador aumenta

el número de sitios ácidos responsables de la transferencia de hidrógeno y, por lo tanto, reduce las posibilidades de la sobre desintegración de la gasolina resultando en rendimientos muy altos. Posteriormente, también se observó que el comportamiento de los catalizadores es, estrictamente hablando, dependiente de la carga; sin embargo, las diferencias en el comportamiento de los catalizadores no son muy notables probablemente porque las propiedades de las cargas estudiadas no son lo suficientemente diferentes. Finalmente referente al comportamiento de desintegración de las cargas, la carga 1 parece ser ligeramente más susceptible a la desintegración comparada con la carga 2, por ejemplo, para la carga 1 mayores conversiones pueden observarse para la misma relación C/O (ver Figura 3.14). En términos de los rendimientos a productos, la desintegración de la carga 2 produce en general, más coque y menos gasolina que la carga 1, para una conversión determinada.

3.5 Resultados y discusión del modelamiento cinético

Los parámetros cinéticos obtenidos vía regresión con sus correspondientes intervalos de confianza son mostrados en la Tabla 3.4 para la carga 1 y en la Tabla 3.5 para la carga 2. Excepto k_4 , los coeficientes de velocidad y desactivación pudieron ser estimados significativamente para ambas cargas. Por otra parte F_{reg} , denota adecuadamente las predicciones del modelo independientemente de la carga desintegrada tal y como lo muestran los diagramas de paridad en la Figura 3.17 para la carga 1 y en la Figura 3.18 para la carga 2. De aquí puede verse que los rendimientos calculados por el modelo están bastante de acuerdo con los rendimientos experimentales.

A pesar de que un análisis de contribución basado en las velocidades de reacción es, estrictamente hablando, necesario para determinar la importancia relativa de las diferentes rutas de reacción presentadas en el modelo, el orden de magnitud de los parámetros cinéticos estimados (ver Tabla 3.4 y Tabla 3.5) pueden proporcionar una idea preliminar de cómo se efectúa la desintegración. Para reacciones primarias, los mayores coeficientes de velocidad corresponden a la reacción de gasóleo a gasolina, indicada como k_1 , y la reacción gasóleo a GLP, indicada como k_2 ; siendo los valores de k_1 un orden de magnitud superior a los de k_2 . Para las reacciones secundarias, k_5 es un orden de magnitud menor a k_6 , lo que sugiere que la gasolina primaria sobre desintegrada favorece la formación de gas LP.

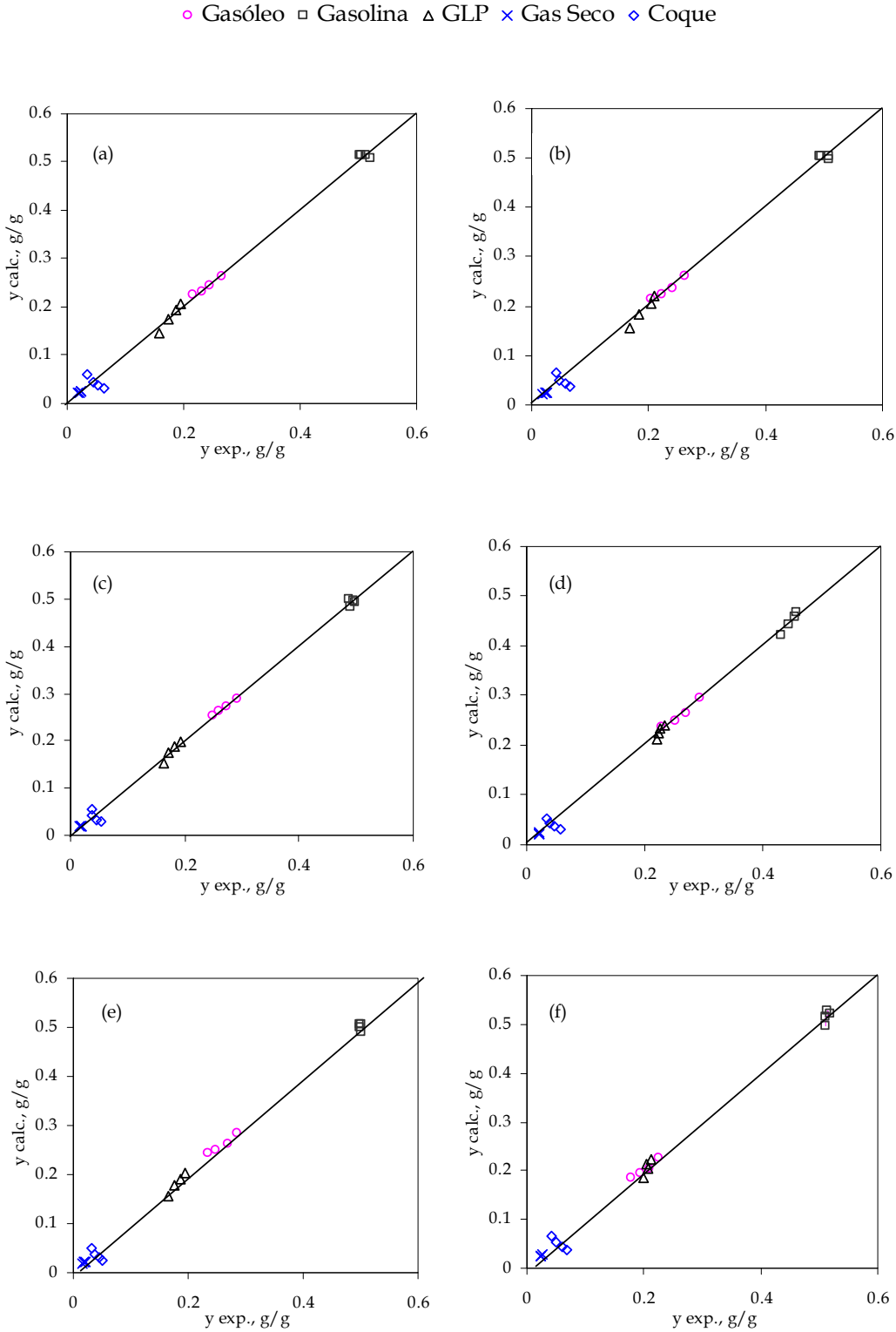


Figura 3.17 Gráficos de paridad comparando rendimientos calculados contra rendimientos experimentales para el gasóleo, gasolina, gas LP, gas seco y coque utilizando la carga 1. Catalizadores: (a) Ref1, (b) Ref2, (c) Ref3, (d) Ref4, (e) Prot1 y (f) Prot2.

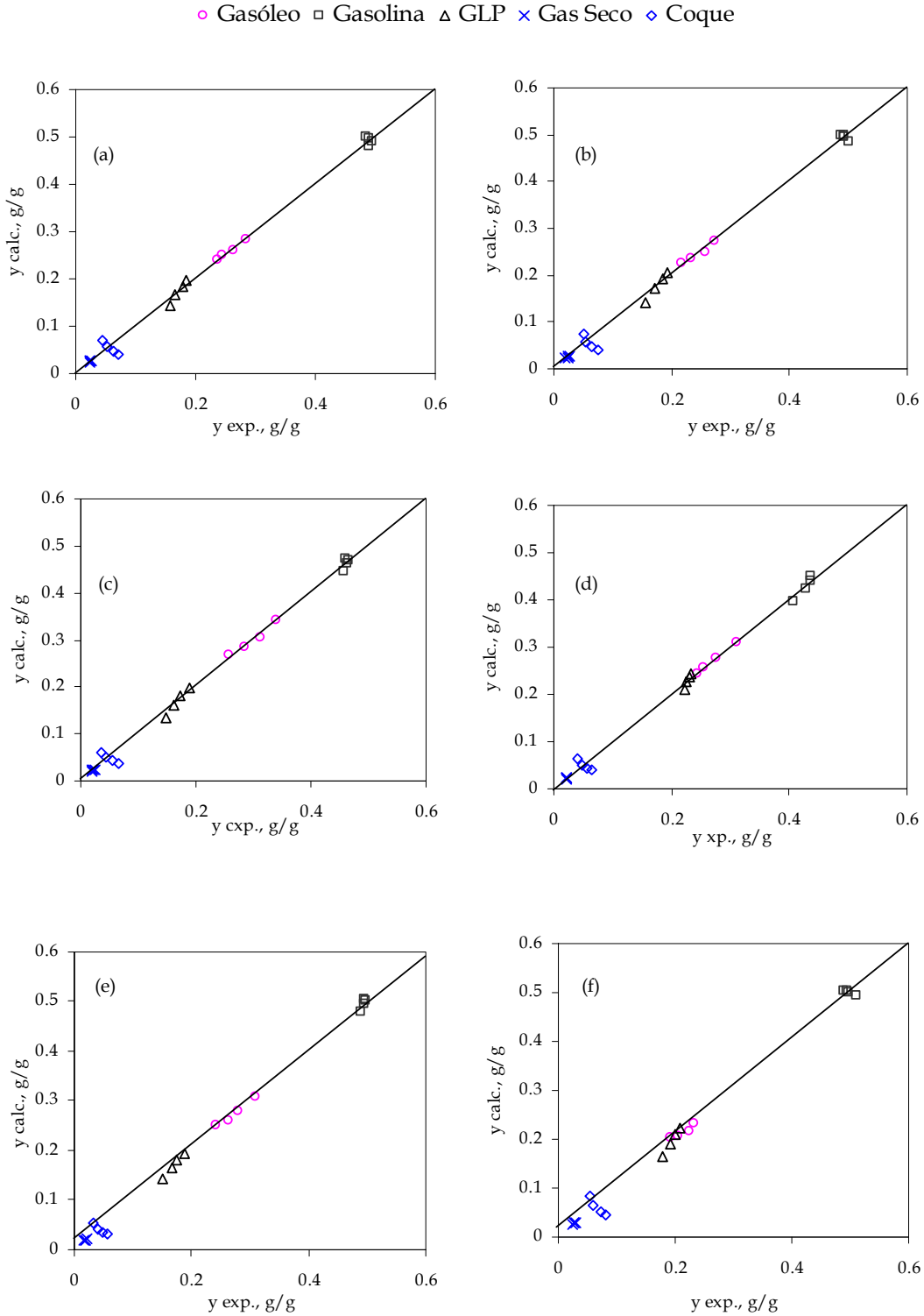


Figura 3.18. Gráficos de paridad comparando rendimientos calculados contra rendimientos experimentales para el gasóleo, gasolina, gas LP, gas seco y coque utilizando la carga 2. Catalizadores: (a) Ref1, (b) Ref2, (c) Ref3, (d) Ref4, (e) Prot1 y (f) Prot2.

El coeficiente cinético denotado como k_4 , no es estadísticamente significativo, sugiriendo que a las condiciones de el estudio actual la formación de coque debido a la desintegración de la carga es insignificante, a saber, el coque es esencialmente un producto secundario lo que coincide con lo expresado en la literatura [9],[20]. En una unidad comercial de FCC, la mayoría de coque primario es formado vía mecanismo térmico, de la condensación de poliaromáticos, cuando el catalizador caliente que proviene del regenerador entra en contacto con la carga fresca. Este fenómeno está presente significativamente en menor medida en el reactor empleado a escala laboratorio, pues se trabaja en modo isotérmico.

Tabla 3.4 Coeficientes de velocidad y coeficientes de desactivación estimados vía regresión con sus correspondientes intervalos de confianza para la carga 1.

Coeficiente cinético	Ref1	Ref2	Ref3	Ref4	Prot1	Prot2
$k_1 \times 10^{-3}$	1.2 ± 0.5	1.5 ± 0.9	0.8 ± 0.3	1.1 ± 0.7	1.0 ± 0.4	1.7 ± 1.2
$k_2 \times 10^{-2}$	1.0 ± 2.4	2.2 ± 3.2	1.2 ± 1.6	5.4 ± 3.6	1.7 ± 1.6	5.3 ± 4.5
$k_3 \times 10^{-1}$	4.4 ± 3.0	6.1 ± 5.1	2.6 ± 1.7	5.4 ± 3.6	3.4 ± 2.1	8.0 ± 6.5
$k_4 \times 10^7$	1.0 ± 15.1	0.4 ± 45.1	0.8 ± 75.1	0.006 ± 1.5	0.4 ± 50.5	0.2 ± 22.9
$k_5 \times 10^3$	1.3 ± 0.6	1.6 ± 0.9	1.1 ± 0.5	1.7 ± 0.8	1.1 ± 0.4	1.6 ± 0.8
$k_6 \times 10^2$	5.0 ± 3.4	5.1 ± 3.4	3.4 ± 3.0	0.3 ± 2.2	3.4 ± 2.5	1.6 ± 2.5
$k_D \times 10^{-2}$	7.1 ± 6.0	8.6 ± 7.4	6.9 ± 5.4	12.1 ± 8.4	9.0 ± 6.3	8.0 ± 7.0
F_{reg}	1680	1630	2300	2360	2370	1840
C. C. M.	1.0069	1.0058	1.0054	1.0043	1.0052	1.0064
$F_{tab} = 3.01, t_{tab} = 2.15, 1-\alpha = 0.95, 14$ grados de libertad						

Por otra parte, al comparar k_2 con k_6 , siendo el primero cuatro órdenes de magnitud mayor que el segundo, aparentemente la mayoría del GLP es formado vía desintegración primaria del gasóleo y no vía desintegración secundaria de la gasolina. Sin embargo, esto no es necesariamente cierto, pues debe recordarse que, en el modelo propuesto, la conversión de gasóleo a GLP se considero como una reacción de segundo orden, mientras que la reacción de gasolina a GLP es considerada como de primer orden. Es muy probable que los efectos de la concentración jueguen un papel importante en la velocidad neta de formación del GLP (ver análisis de contribución).

Tabla 3.5 Coeficientes de velocidad y coeficientes de desactivación estimados vía regresión con sus correspondientes intervalos de confianza para la carga 2.

Coeficiente cinético	Ref1	Ref2	Ref3	Ref4	Prot1	Prot2
$k_1 \times 10^{-3}$	1.0 ± 0.5	1.3 ± 0.9	1.2 ± 0.9	1.2 ± 1.1	1.2 ± 0.6	1.4 ± 0.7
$k_2 \times 10^{-2}$	1.6 ± 2.0	1.8 ± 2.7	2.2 ± 2.6	6.5 ± 6.2	2.1 ± 1.8	1.9 ± 4.0
$k_3 \times 10^{-1}$	4.4 ± 3.2	5.5 ± 4.9	4.9 ± 4.9	6.6 ± 6.9	4.0 ± 2.9	6.5 ± 5.3
$k_4 \times 10^6$	1.3 ± 130.5	4.4 ± 450.3	0.002 ± 20.1	0.01 ± 11.9	24 ± 360.2	200 ± 1650
$k_5 \times 10^3$	1.7 ± 0.7	1.9 ± 1.1	2.2 ± 1.3	2.4 ± 1.5	1.5 ± 0.6	1.8 ± 0.9
$k_6 \times 10^2$	3.8 ± 3.1	4.9 ± 4.0	5.2 ± 4.4	0.2 ± 2.9	3.8 ± 2.5	4.6 ± 4.0
$k_D \times 10^{-2}$	6.7 ± 5.3	7.4 ± 6.6	13.2 ± 9.3	13.2 ± 9.8	12.0 ± 7.3	5.0 ± 5.4
F_{reg}	1490	1290	1410	1760	2430	1120
C. C. M.	1.0065	1.0062	1.0045	1.0043	1.0045	1.0083
$F_{tab} = 3.01, t_{tab} = 2.15, 1-\alpha = 0.95, 14$ grados de libertad						

Con el fin de facilitar la comparación del comportamiento de los catalizadores estudiados basada en la estimación de los coeficientes de velocidad, se calcularon los coeficientes de velocidad relativos a partir de los valores de los parámetros respecto a un catalizador de referencia (Ref1) por medio de la ecuación:

$$k_j^{rel} = \frac{k_j}{k_{cat_ref_j}} \quad (3.17)$$

Donde k_1^{rel} es el coeficiente de velocidad relativa de un catalizador dado para la reacción j referida al catalizador de referencia, k_j es el coeficiente de velocidad para la reacción j y $k_{cat_ref_j}$ es el coeficiente de velocidad del catalizador de referencia. La Tabla 3.6 muestra el valor de los coeficientes relativos de los catalizadores estudiados utilizando los datos de desintegración de la carga 1 mientras que la Tabla 3.7 emplea los datos de desintegración de la carga 2. Puede observarse que los coeficientes de velocidad relativos para la reacción primaria k_1^{rel} , expresando la conversión de gasóleo a gasolina, Ref2 y Prot2 son mayores que las correspondientes a Ref1, lo que sugiere una menor participación de las reacciones primarias en el catalizador de referencia comparado con los otros dos catalizadores. Asimismo para k_2^{rel} , expresando la conversión de gasóleo a GLP, los valores para todos los catalizadores son

mayores que el catalizador de referencia mientras que k_3^{rel} , que expresa la conversión de gasóleo a gas seco, para Ref2, Ref4 y Prot2 ocurre lo mismo.

Tabla 3.6 Carga 1, valores relativos de coeficientes cinéticos referidos al catalizador Ref1.

	Ref1	Ref2	Ref3	Ref4	Prot1	Prot2
k_1^{rel}	1.0	1.27	0.68	0.93	0.81	1.45
k_2^{rel}	1.0	2.24	1.22	5.37	1.65	5.29
k_3^{rel}	1.0	1.39	0.60	1.23	0.77	1.82
k_4^{rel}	1.0	--	--	--	--	--
k_5^{rel}	1.0	1.30	0.90	1.34	0.87	1.25
k_6^{rel}	1.0	1.01	0.68	0.06	0.67	0.33
k_D^{rel}	1.0	1.23	0.96	1.80	1.27	1.11

Por otra parte, para las reacciones secundarias, el valor más alto de k_5^{rel} (alrededor de 34% mayor para la carga 1 y 46% para la carga 2) corresponde a Ref4, lo que sugiere que es más susceptible a formar mas coque vía desintegración secundaria de la gasolina con respecto a los otros catalizadores. En tanto que para la reacción de reconversión de gasolina hacia GLP, Ref2 para la carga 1 y Ref4 para la carga 2, presentan el mayor valor de k_6^{rel} indicando que estos catalizadores promueven tal reacción en un mayor grado.

Respecto al coeficiente de desactivación del catalizador, para la carga 1, Ref2, Ref4, Prot1 y Prot2 son 23, 80, 27 y 11 unidades porcentuales mayor comparado con el catalizador de referencia. En tanto, para la carga 2, Ref2, Ref3, Ref4 y Prot1 son 10, 95, 96, y 79% mayor en comparación con el catalizador de referencia. A partir de lo anterior, se deduce que la desactivación de los catalizadores será mucho mayor al desintegrar la carga 2, esto puede explicarse al hecho de que esta carga tiene un carácter mucho más aromático.

Si se comparan los incisos (a), (b), (c), (d), (e) y (f) de los diagramas de paridad de ambas cargas, puede observarse que la dispersión es muy similar para todos los catalizadores, probablemente se debe a las diferencias no muy grandes que existen en las propiedades físicas y químicas de los catalizadores, sin embargo la capacidad predictiva del modelo puede considerarse como satisfactoria. El buen acuerdo entre el modelo y los experimentos indica que la estimación del

conjunto de parámetros es lo suficientemente buena como para permitir una adecuada descripción de los seis catalizadores trabajados en las cargas 1 y 2.

Tabla 3.7 Carga 2, valores relativos de coeficientes cinéticos referidos al catalizador Ref1.

	Ref1	Ref2	Ref3	Ref4	Prot1	Prot2
k_1^{rel}	1.0	1.28	1.16	1.22	1.13	1.39
k_2^{rel}	1.0	1.12	1.43	4.17	1.36	1.24
k_3^{rel}	1.0	1.24	1.11	1.47	0.91	1.46
k_4^{rel}	1.0	--	--	--	--	--
k_5^{rel}	1.0	1.14	1.29	1.46	0.89	1.07
k_6^{rel}	1.0	1.29	1.38	0.04	1.00	1.20
k_D^{rel}	1.0	1.10	1.95	1.96	1.79	0.75

3.6 Análisis de contribución

La metodología para llevar a cabo un análisis de contribución o análisis de rutas de reacción es muy útil para cuantificar la importancia relativa de las diferentes reacciones consideradas en un modelo cinético, ya que se basa en las velocidades de reacción y, por lo tanto, los efectos cinéticos y de concentración son tomados en consideración de manera simultánea. Para efectuar el cálculo de los factores de contribución se emplea la ecuación:

$$\Phi_{ij}^{d/a} = \frac{r_{ij}^{d/a}}{\sum_i r_{ij}^{d/a}} \quad (3.18)$$

En donde, (d/a) es la integral de desaparición/aparición, Φ el factor de contribución del paso elemental i , hacia la desaparición del componente j para un determinado experimento, r_{ij} es definido como la relación de las velocidades de desaparición de j resultando de la reacción i , para la velocidad total de desaparición de j en una posición determinada dentro del reactor.

Los factores de contribución integral son determinados usando las velocidades integradas sobre el tiempo. Las velocidades promedio calculadas fueron obtenidas vía integración de las velocidades locales a lo largo del tiempo usando la fórmula del trapecioide. Este análisis se efectuó basado en la metodología descrita en las referencias [30] y [31].

En la Tabla 3.8 y Tabla 3.9 se presentan los valores de las velocidades de reacción necesarias para estimar los factores de contribución de las reacciones propuestas en el modelo cinético planteado (ver Figura 3.11). Estudiando esta tabla, se aprecia que las velocidades de reacción primarias son un orden de magnitud superior al de las secundarias, esta diferencia no concuerda del todo a lo descrito por los coeficientes de velocidad presentados en la Tabla 3.4 y Tabla 3.5.

Tabla 3.8 Velocidades de reacción y algunos factores de contribución calculados para la carga1 a 516° C y una C/O igual a 4.5 g/g. Los valores de los coeficientes de velocidad reportados en la Tabla 3.4 fueron usados para el cálculo de las velocidades.

Reacción	Ref1	Ref2	Ref3	Ref4	Prot1	Prot2
Velocidades de reacción, g cm ⁻³ s ⁻¹						
Gasóleo a gasolina	1.4×10 ⁻²	1.3×10 ⁻²	1.3×10 ⁻²	9.9×10 ⁻³	8.3×10 ¹	1.2×10 ⁻²
Gasóleo a GLP	1.2×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³	1.9×10 ⁻³	4.9×10 ⁻³	1.4×10 ¹	3.7×10 ⁻³
Gasóleo a gas seco	5.1×10 ⁻⁴	5.4×10 ⁻⁴	4.2×10 ⁻⁴	4.9×10 ⁻⁴	2.9×10 ⁰	5.6×10 ⁻⁴
Sumatoria primaria	1.6×10 ⁻²	1.6×10 ⁻²	1.5×10 ⁻²	1.5×10 ⁻²	1.5×10 ⁻²	1.6×10 ⁻²
Factores de contribución						
Rel. Primaria a secundaria	4.9	5.8	6.6	72.7	7.3	15.9
GLP vía primaria	27.4	42.8	47.0	97.2	51.9	79.9
Gasolina reconvertida	23.1	20.7	17.9	2.1	16.6	8.5

Por otro lado, los factores de contribución indican que las conversiones de las cargas se distribuyen de la siguiente manera para la carga 1: 65-89% a gasolina, 8-32% a gas LP y 3% a gas seco. Para la sobredesintegración de la gasolina, del 91-98% de esta termina en GLP y 2-3% finaliza en la conversión a coque. De la misma forma, los resultados para la carga 2 son: 63-85% del gasóleo desintegrado es convertido a gasolina, 11-33% a gas LP y sólo 3-4% finaliza como coque. Para las reacciones secundarias, 96% de la gasolina que es reconvertida vía desintegración secundaria finaliza en GLP y sólo el 4% del rendimiento es a coque. Al mismo tiempo, se puede observar que del total de GLP formado, del 28-80% y del 40-56% para las cargas 1 y 2 respectivamente, se genera vía desintegración primaria del gasóleo, en tanto, del

total de la gasolina formada directamente del gasóleo, va reconvertirse de un 9-23% para la carga 1 y de un 15-22% para la carga 2 aproximadamente.

Tabla 3.9 Velocidades de reacción y algunos factores de contribución calculados para la carga2 a 516° C y una C/O igual a 4.5 g/g. Los valores de los coeficientes de velocidad reportados en la Tabla 3.5 fueron usados para el cálculo de las velocidades.

Reacción	Ref1	Ref2	Ref3	Ref4	Prot1	Prot2
Velocidades de reacción, g cm ⁻³ s ⁻¹						
Gasóleo a gasolina	1.3×10 ⁻²	1.3×10 ⁻²	1.2×10 ⁻²	9.6×10 ⁻³	1.2×10 ⁻²	1.3×10 ⁻²
Gasóleo a GLP	1.9×10 ⁻³	1.8×10 ⁻³	2.2×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³	2.3×10 ⁻³	1.8×10 ⁻³
Gasóleo a gas seco	5.6×10 ⁻⁴	5.6×10 ⁻⁴	5.0×10 ⁻⁴	5.1×10 ⁻⁴	4.3×10 ⁻⁴	6.3×10 ⁻⁴
Sumatoria primaria	1.5×10 ⁻²	1.5×10 ⁻²	1.5×10 ⁻²	1.5×10 ⁻²	1.5×10 ⁻²	1.6×10 ⁻²
Gasolina a coque	9.6×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻⁴	8.0×10 ⁻⁵	8.4×10 ⁻⁵	7.1×10 ⁻⁵	1.1×10 ⁻⁴
Gasolina a GLP	2.2×10 ⁻³	2.6×10 ⁻³	1.9×10 ⁻³	5.2×10 ⁻⁵	1.8×10 ⁻³	2.8×10 ⁻³
Sumatoria secundaria	2.3×10 ⁻³	2.7×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³	1.4×10 ⁻⁴	1.9×10 ⁻³	2.9×10 ⁻³
Factores de contribución						
Rel. Primaria a secundaria	6.7	5.8	7.2	110.5	8.0	5.5
GLP vía primaria	47.3	40.7	53.5	99.0	55.5	39.7
Gasolina reconvertida	17.9	20.3	17.1	1.4	15.3	21.7

En las Figuras 3.19 y 3.20 se muestran como ejemplo la red de reacción propuesta en esta tesis, en ellas se añaden las correspondientes contribuciones calculadas para algunos de los catalizadores evaluados. Por tenerse doce resultados cuantitativos individuales, para ilustrar la metodología empleada a continuación sólo se hará la discusión de dos casos específicos.

Se estudiarán dos casos específicos, el primero analizando el comportamiento de cuatro catalizadores en una sola carga; y el segundo, analizando el comportamiento de dos catalizadores en ambas cargas.

3.6.1 Caso 1: selección de cuatro catalizadores y una carga

Esta sección tiene el objetivo de presentar y discutir, a manera de ejemplo, los resultados del análisis de contribución para cuatro de los catalizadores estudiados con la carga 1. Los resultados del análisis de contribución para Ref1, Ref2, Prot1 y Prot2 se presentan en la Figura 3.19 (a)-(d). En éstas figuras, los números junto a las flechas indican la contribución relativa de

las reacciones a la conversión de la carga, para reacciones primarias y para reacciones secundarias. El grosor de la flecha indica la magnitud relativa de las velocidades en escala logarítmica. Estas velocidades se han calculado con los parámetros cinéticos reportados en la Tabla 3.4. Es de notarse que los factores de contribución dependen de la condiciones de operación, es decir, temperatura y relación C/O, los resultados presentados se obtuvieron a 516°C y una C/O igual a 4.5 g/g.

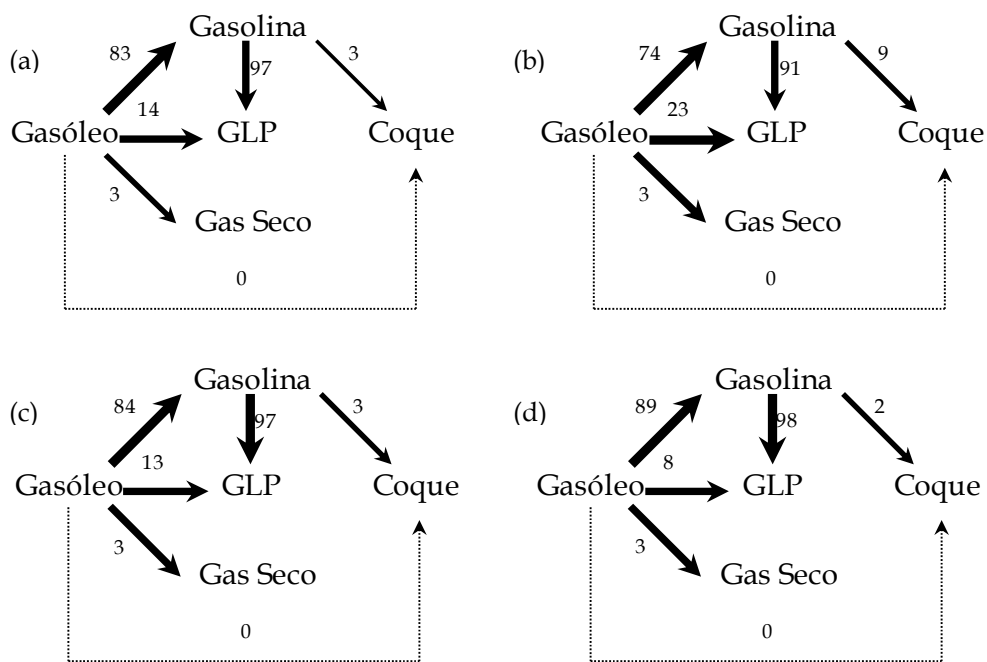


Figura 3.19 Análisis de contribución para el modelo de 5 lumps, describe la desintegración de la carga 1 a 516°C. Los números junto las flechas indican la contribución de la carga a productos, mientras que el grosor de las mismas es proporcional a las velocidades de desintegración en escala logarítmica. Las velocidades de reacción menores a 10^{-2} están indicadas con flechas punteadas. Los incisos (a), (b), (c) y (d) corresponden respectivamente a los catalizadores empleados: Prot1, Prot2, Ref2 y Ref1.

De acuerdo con la Figura 3.19 (a) y basado en los valores de velocidad de reacción correspondientes, la formación de la gasolina es 6 veces más rápida que la formación del gas LP y 27 veces más rápida que la formación de gas seco. Estos valores son muy similares, en términos relativos, con los otros tres catalizadores. Del 91 al 98% de la gasolina que es reconvertida vía desintegración secundaria termina en GLP. El hecho de que el porcentaje de gas seco (hidrógeno, C_1 y C_2) es prácticamente constante (3%) confirma que la formación de este

producto es esencialmente no catalítica, sino que es formado típicamente a partir de una desintegración térmica no selectiva de la carga y en menor grado de una sobredesintegración de productos primarios inestables. Del 2 al 9% peso de la gasolina que se sobredesintegra contribuye a la formación de coque.

Comparando la respuesta que se obtuvo de estos cuatro catalizadores es evidente la gran similitud que hay en los resultados alcanzados con tres de ellos, lo cual ayuda a concluir que la carga 1 va a presentar elevados rendimientos de gasolina (arriba del 80%) no siendo un factor importante que catalizador sea el empleado para su desintegración. En cuanto al rendimiento de gas LP formado por vía secundaria es prácticamente el mismo, mientras que, por vía primaria Prot2 da el mayor rendimiento. La mayor cantidad de coque formado es por medio de la reconversión de la gasolina que no es producto directo de la desintegración del gasóleo.

3.6.2 Caso 2: selección de dos catalizadores y dos cargas

En el análisis de contribución para esta sección se seleccionaron dos catalizadores (Ref1 y Ref3), tratando de poner en perspectiva el efecto de la carga. Como se observa en la Figura 3.20 (a) y (b) los factores de contribución indican que para la carga 1, la distribución a productos vía primaria es la siguiente, viz., 84% a gasolina, 13% a GLP y 3% a gas seco, mientras que para la carga 2, se tiene 81, 15 y 3% a gasolina, GLP y gas seco respectivamente. La contribución del gasóleo a coque es, como se menciona anteriormente, insignificante. Por otra parte para la carga 1 se produce un 16% de gasolina que no proviene de la desintegración catalítica del gasóleo sino de la desintegración térmica de éste, en tanto que para la carga 2, este porcentaje es mayor (19%).

Para el catalizador Ref1, Figura 3.20 (c) y (d), se observa que los rendimientos vía reacciones primarias y secundarias son más similares que los presentados por Prot2. Se observa que la velocidad de desaparición del gasóleo para formar la gasolina es muy similar con ambos catalizadores por lo que las propiedades de éstos parecen no afectar en la velocidad de desaparición del gasóleo, así mismo en la velocidad de sobredesintegración de la gasolina.

Lo anterior concuerda con las propiedades de los catalizadores presentadas en la Tabla 3.1, por ejemplo, Ref3 posee un mayor contenido de tierras raras y un mayor contenido de alúmina, promueve en menor grado la sobredesintegración de gasolina a GLP respecto a Ref1, debido al aumento de las reacciones de transferencia de hidrógeno. Así mismo, el mayor contenido de

alúmina hace que Ref3 otorgue los mayores rendimientos de gas LP vía desintegración primaria.

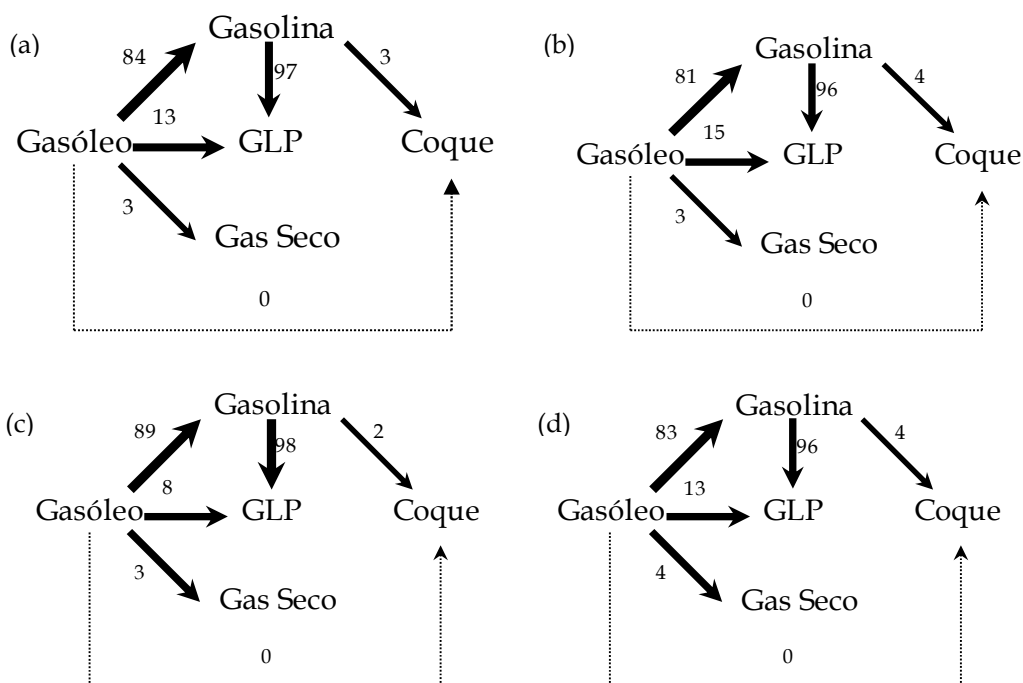


Figura 3.20 Análisis de contribución para el modelo de 5 lumps, describe la desintegración de la carga 2 a 516° C. Los números junto a las flechas indican la contribución de la carga a productos, mientras que el grosor de las mismas es proporcional a las velocidades de desintegración en escala logarítmica. Las velocidades de reacción menores a 10^{-2} están indicadas con flechas punteadas. (a) Ref3-Carga 1, (b) Ref3-Carga 2, (c) Ref1-Carga 1 y (d) Ref1-Carga 2.

Comparando la respuesta de Ref3 y Ref1 en términos de la desintegración primaria de la carga 1 y la carga 2, en general, Ref1 produce un alto rendimiento de gasolina y una cantidad baja de GLP, mientras que el rendimiento a coque es esencialmente el mismo.

Finalmente puede decirse que, basándose en las velocidades calculadas, la conversión gasóleo a gasolina es la reacción mas rápida mientras que las reacciones de desintegración primarias son un orden de magnitud mayor que las secundarias y la mayoría de la desintegración secundaria de la gasolina produce GLP. La formación de coque se encuentra constituida vía reacciones secundarias, fuera de la gasolina según los esquemas mostrados. Los resultados de la desintegración son comprensiblemente basados en las propiedades del catalizador, en particular la composición del catalizador expresada en términos del contenido de zeolita, alúmina y tierras raras.

3.7 Referencias bibliográficas

- [1] Hernández-Enríquez, Roberto; Salazar-Sotelo, Daniel. Simulación del regenerador de una unidad de desintegración Catalítica Fluidizada (FCC). *Revista del Centro de Investigación. Universidad La Salle*. 6 (2004) 43-49.
- [2] Sotelo-Boyás, Rogelio. *Modelo para el Estudio Cinético en Microrreactor de las Reacciones de Desintegración Catalítica de Gasóleos*. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional, ESQIE. México, D. F. 1999. pp. 34.
- [3] Baltanás, M. A.; Van Raemdock, K. K.; Froment, G. F. Fundamental Kinetic Modeling of Hydroisomerization and Hydrocracking on Noble-Metal-Loaded Faujasites. 1 Rate Parameters for Hydroisomerization. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 28 (1989) 899-910.
- [4] Quann, J. R.; Jaffe S. B. Structure-oriented Lumping: Describing the Chemistry of Complex Hydrocarbon Mixtures. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 31 (1992) 11.
- [5] Krambeck, F. J. *An Industrial Viewpoint on Lumping, Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures*. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam. 1991. pp. 111.
- [6] Bisschoff, K. B.; Nigam, A.; Klein, M. T. *Lumping of discrete kinetic systems, Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures*. Elsevier Science Publisher B. V. Amsterdam. 1990. pp. 33.
- [7] Li, G.; Rabitz, H. *A General Analysis of Lumping, Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures*. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam. 1991. pp. 49.
- [8] Li, G.; Rabitz, H., A general analysis of approximate lumping in chemical kinetics. *Chem. Eng. Sci.* 45 (1990) 997.
- [9] Weekman, V. M. Jr. Kinetics and Dynamics of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed-Bed Reactors. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Development*. 8 (1969) 3.
- [10] Yen, L.C.; Wrench, R.E.; Ong, A.S. Reaction Kinetic Correlation for Predicting Coke Yield in FCC, en *Katalistiks 8th Annual Fluid Cat. Crack. Symp.* Budapest, Hungría. Junio 1-4, 1987.
- [11] Ancheyta, J. J.; López, I. F.; Aguilar, R. E. 5-lump kinetic model for gas oil catalytic cracking. *Applied Catalyst A: General*. 177 (1999) 227.
- [12] Corella, J.; Frances, E. Analysis of the Riser Reactor of Fluid Cracking Unit. *Fluid Catalytic Cracking II*. ACS Symposium Series. 452 (1991) 165.
- [13] Maya, Y. R.; López, I. F. Un Esquema Cinético para el Craqueo Catalítico de Gasóleos en un Reactor de Lecho Transportado. *Avances en Ingeniería Química*. 14 (1993) 39.
- [14] Larocca, M.; Ng, S.; de Lasa, H. Fast Catalytic Cracking of Heavy Gas Oils: Modeling Coke Deactivation. *Ind. Eng. Chem- Res*. 29 (1999) 171.
- [15] Takatsuka, T.; Sato, S.; Morimoto, Y.; Hashimoto, H. A Reaction Model for Fluidized bed Catalytic Cracking of Residual Oil. *International Chem. Eng.* 27 (1987) 107.

- [16] Corella, J.; Provost, M.; Espinoza, A.; Gutiérrez, M. F. Problemas en el modelado cinético de sistemas reaccionantes catalíticos extremadamente complejos, rápidos y con desactivación. Aplicación al proceso FCC. Proc. of the XI Iberoam. Symp. on Cat. Guanajuato, México. 1988.
- [17] Jacob, S. M.; Gross, B.; Voltz, S. E.; Weekman, V. M. Jr. A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking. *AIChE J.* 22 (1976) 701.
- [18] Lee, L. S.; Chen, Y. W.; Huang, T. N.; Pan, W. Y. Four-Lump Kinetic Model for Fluid Catalytic Cracking Process. *Can. J. of Chem. Eng.* 67 (1989) 615.
- [19] Hary, C.; Balaraman, K. S.; Balakrishnan, A. R. Fluid Catalytic Cracking: Selectivity and Product Yield Patterns. *Chem. Eng. Technology.* 18 (1995) .
- [20] Wallenstein, D.; Kanz, B.; Harding, R.H. Evaluation of sparse data sets obtained from microactivity testing of FCC catalysts. *Applied Catalyst A: General.* 178 (1999) 177.
- [21] Corma, A.; Martos, J. Juan; Soriano, J. M. 8th Inter. Cong. on Cat. Vol 2. Berlín, Alemania. 1984.
- [22] Quintana-Solórzano, R.; Rodríguez-Hernández, A.; García-de-León, R. Mexican Congress on Chemical Reactor Engineering, (MCCR 2008). Ixtapa Zihuatanejo, México. Junio 2008.
- [23] Weekman, A Model f Catalytic Cracking Conversion in Fixed, Moving, and Fluid-Bed Reactors, I & EC Process Design and Development, vol. 7 (1), 1968.
- [24] Weekman, Nace, Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving, and fluid bed reactors, *AIChE Journal*, 16 (3), 397-404, 1970.
- [25] Voorhies A., Carbon formation in catalytic cracking, *Industrial and Engineering Chemistry*, 37 (4), 318-322, 1945.
- [26] Froment, G. F., Bischoff; K.B., *Chemical reactor analysis and design*, Wiley Science in chemical engineering, 2da. Edición, 1990.
- [27] Bogas, P. T., Byrd, R. H., Rogers, J. E., Schnabel, R. B., *ODRPACK V. 2.07 User's Referente Guide*, (1992). <http://www.netlib.com>
- [28] Davis, P. "Levenberg-Marquardt Methods and Nonlinear Estimation", *SIAM News*, 26 (1993)
- 6.Draper, N.R., Smith, H., *Applied regression Analysis*, Second Edition, Jhon Wiley & Sons, New Cork, 1981.
- [29] Constantinides, A., *Applied Numerical Methods whit Personal Computers*, McGraw-Hill Book Company, New Cork, 1987.
- [30] Chen, Q.; Hoebink, J.; Marin, G. B. Kinetics of the Oxidative Coupling of Methane at Atmospheric Pressure in the Absence of Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2088.
- [31] Laxminarasimhan, C. S. *Single-event MicroKinetic modeling of the shape-selective hydroconversion*. Tesis de Doctorado. Ghent University. Bélgica. 2005.

CAPÍTULO 4

Modelamiento Cinético: Caso Cargas

Este capítulo presenta, en una primera etapa, resultados de la desintegración catalítica de tres corrientes diferentes de gasóleo y su mezcla correspondiente utilizadas como cargas sobre un catalizador comercial de equilibrio en la unidad ACE-R. Posteriormente, los resultados experimentales de cada corte de gasóleo son combinados con el modelo cinético basado en pseudocomponentes o “lumps” desarrollado de manera análoga a aquél presentado en el Capítulo 3 de esta tesis. Este capítulo finaliza con un análisis de contribución basado en velocidades de reacción para determinar la importancia relativa de las reacciones consideradas en el modelo cinético para cada una de las cargas evaluadas. Para ello se utilizarán los parámetros cinéticos estimados vía regresión, de igual forma en que se efectuó en el Capítulo 3.

4.1 Experimentos para el modelamiento

4.1.1 *Catalizador empleado*

De acuerdo con la metodología descrita en el Capítulo 3, el desarrollo de un modelo cinético requiere de contar con datos experimentales a condiciones de operación cuidadosamente seleccionadas. La desintegración catalítica de los tres cortes de gasóleo y su mezcla correspondiente, vide infra, cargas se llevó a cabo sobre un catalizador de equilibrio (E-cat) muestreado de una unidad FCC comercial. Un E-cat es en realidad una mezcla de catalizadores con diferente grado de envejecimiento debido a la constante reposición de catalizador fresco a la unidad que se lleva a cabo con la finalidad de mantener los niveles de conversión de carga deseados. Las propiedades promedio del catalizador utilizado son reportadas en la Tabla 4.1. Con respecto al correspondiente catalizador fresco, por ejemplo, un E-cat exhibe menor área superficial, mayor densidad aparente así como la presencia de metales contaminantes como níquel y vanadio.

El catalizador está compuesto por una zeolita del tipo REUSY, es decir, una zeolita Y ultra estable intercambiada parcialmente con óxidos de tierras raras. El tamaño de celda unitaria (TCU) de la zeolita en el catalizador fresco y de equilibrio fue determinado bajo el método ASTM D-3492. Se observa que el catalizador de equilibrio tiene un TCU menor al catalizador fresco, lo cual se explica debido a la extracción del aluminio contenido en la zeolita por efecto de la regeneración del catalizador. El contenido de alúmina y la relación zeolita/matriz fueron determinados bajo los métodos ASTM D-3663 y ASTM D-4222 respectivamente [1].

Tabla 4.1 Propiedades del catalizador de equilibrio empleado para la desintegración de las cargas GPP, GLV, GPV y MEZCLA.

Propiedad	REUSY
Área Superficial Específica:	
Total, m ² /g	148
Zeolita, m ² /g	110
Relación áreas zeolita/matriz	2.9
Volumen prom. poro, cm ³ /g	0.193
Tamaño de celda unitaria, nm	2.4272 (2.4550) ^(a)
Tierras raras, % peso	1.55
Alúmina, % peso	32.3
Ni, ppm	378
V, ppm	1479
Na, % peso	0.33

^(a) catalizador fresco

4.1.2 Cargas empleadas

Este capítulo se desarrolla en base a la experimentación efectuada con cuatro diferentes tipos de cargas codificadas como GLV (gasóleo ligero de vacío), GPV (gasóleo pesado de vacío), GPP (gasóleo pesado primario) y MEZCLA que tiene la proporción siguiente, 18% de GLV, 44% de GPV y 38% de GPP aproximadamente (estas son proporciones que normalmente se emplean a nivel industrial). Estas cargas corresponden a gasóleos provenientes de una mezcla de crudos con 60% volumen de Istmo y 40% volumen de crudo Maya, la caracterización de estas cargas se presenta en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Propiedades de las cargas GPP, GLV, GPV y MEZCLA.

Propiedad	GLV	GPV	GPP	MEZCLA
S.G. 20/4° C (°API)	0.897 (25.93)	0.944 (18.43)	0.8498 (34.24)	0.8952 (26.57)
Destilación D-2887:				
TIE/TFE, ° C	214/498	211/569	202/352	212/560
10/30/50	184/362/384/	334/444/471/	235/265/290/	253/310/375/
70/90 % vol. °C	408/442	495/523	312/335	452/504
Destilado a 380°C, %vol.	47	16	100	52
T anilina, °C	73.4	81	66	73
CCR, % peso	0.008	0.56	0.05	0.14
Índice refrac. 0/20	1.4998	1.5267	1.4732	1.4996
Factor K-UOP	11.72	11.69	13.37	11.7
Metales, ppm en peso:				
Fe/Na/V/Ni	0.02/<0.02/<0.5/<0.02	0.38/<0.02/<0.5/0.04	<0.01/<0.5/<0.02/<0.02	0.35/<0.02/<0.5/<0.02
Azufre, % peso	2.1	2.6	1.56	2.11
Nitrógeno Total, ppm	947	1482	181	1143
Distribución de carbono,				
%vol:	18.5/22.0/59.5	23.5/18.3/58.2	13.0/24.6/62.4	20.2/21.7/58.1
Aromat./Naft./Paraf				

En cuanto a la distribución de puntos de ebullición de las cargas, la Figura 4.1 muestra la destilación simulada (ver Capítulo 2 sección 2.1.6.2) de las cargas. Los tiempos de retención mostrados para la carga GPV son sustancialmente mayores con respecto a las cargas GLV y GPP, lo que indica que la primera carga destila a mayor temperatura para un volumen determinado de destilado (ver destilación D-2887 en Tabla 4.2). Un indicador del tamaño y masa molecular de los hidrocarburos de una carga es precisamente su distribución de puntos de ebullición, es decir, una mayor temperatura de destilación indica la presencia de hidrocarburos más grandes y voluminosos. Fracciones de una carga con puntos de ebullición por encima de los 490°C de naturaleza aromática presentan relativamente alta tendencia a formar coque por su naturaleza y aspectos de difusión. No obstante, cuando dichas fracciones no son de carácter aromático pueden presentar una reactividad intrínseca mayor debido a que tienen más posibilidades de desintegrarse, con la limitante de la difusión hacia los sitios activos del catalizador dependiendo de la porosidad de este último.

La carga GPP presenta el mayor valor de API y de K-UOP, mientras que la carga GPV exhibe los menores. En cuanto al contenido de carbón Conradson, azufre y nitrógeno total, los mayores valores son presentados por la carga GPV, en tanto GLV tiene los valores más bajos. Asimismo, el GPV también posee los valores más elevados de índice de refracción, temperatura de anilina y temperaturas de destilación, por el contrario, los menores valores los presenta el GPP. Todos estos valores, con excepción de la temperatura de anilina y el % de destilado a 380°C, se reflejan finalmente en la distribución del carbono de la carga en compuestos nafténicos, aromáticos y parafínicos, siendo el GPP el que presenta el mayor contenido de carbono en nafténicos y parafínicos, a expensas del carbón en aromáticos, mientras que el GPV es el que tiene el mayor contenido de carbono en compuestos aromáticos.

Lo anterior apoyado con lo descrito en el capítulo 2 sección 2.4.1, sugiere en principio que la carga GPP es más fácil de desintegrar debido a su naturaleza menos aromática con respecto a las otras cargas y que, por el contrario, la carga GPV sería la más refractaria a la desintegración.

Resulta interesante, sin embargo, observar que el valor de la temperatura de anilina y del % de destilado a 380°C para las cargas, no están de acuerdo con resto de las propiedades de la Tabla 4.2, en cuanto a la naturaleza de la carga. Es decir, la carga GPV con el carácter más aromático entre las cargas estudiadas, debería exhibir el valor menor de temperatura de anilina y la GPP el mayor.

De forma similar, la carga GPV tiene un bajo % de destilados a 380 °C, lo que indica una mayor desintegrabilidad. Estos resultados pueden ser explicados para el GPP, por ejemplo, considerando que, como lo indica la literatura [2], fracciones de la carga por debajo de los 360°C contienen aromáticos con cadenas laterales relativamente cortas que son poco susceptibles a la desintegración. Igualmente, lo anterior sugiere que los datos de caracterización deben ser cuidadosamente revisados y que no ser interpretados en forma absoluta.

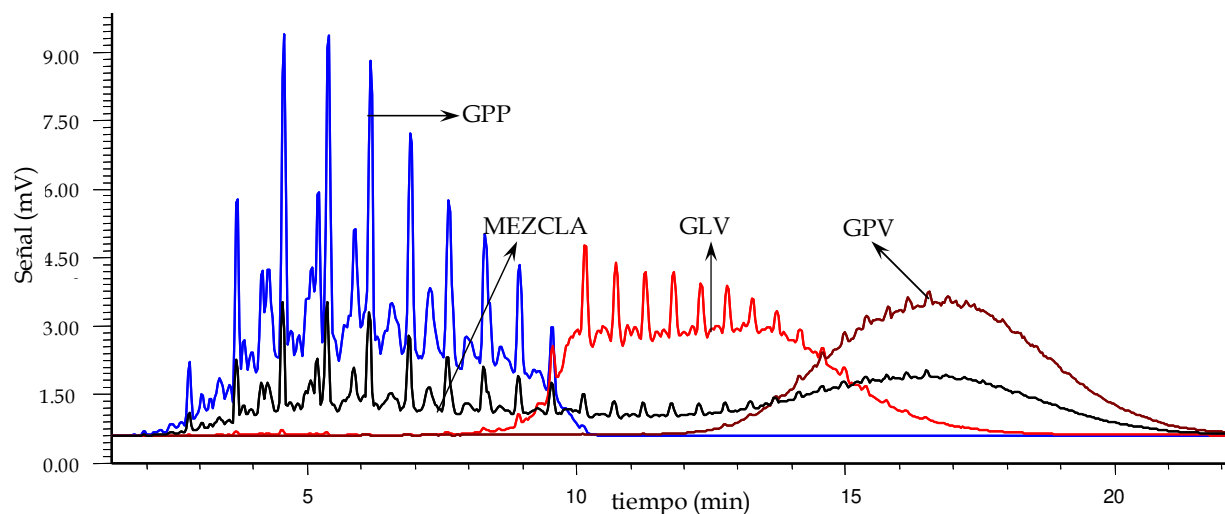


Figura 4.1 Cromatograma del análisis por destilación simulada de las cargas GPP, GPV, GLV y MEZCLA.

4.1.3 Condiciones de operación

La desintegración catalítica de las cuatro cargas descritas arriba se efectuó en la unidad ACE-R® de acuerdo con la metodología descrita en los Capítulos 2 y 3. Brevemente, se realizó un barrido de relación C/O entre 3.0 y 7.5 g/g con cada una de las cargas mediante el ajuste en los tiempos de inyección de la carga. La finalidad del barrido es poder construir gráficos de conversión versus relación C/O y rendimientos a producto versus conversión de la carga. Las condiciones de operación generales a excepción de la temperatura de reacción y el tiempo de agotamiento del catalizador, son las mismas que se emplearon para la evaluación de los catalizadores (ver Tabla 4.3). La temperatura de reacción fue de 520 °C que se encuentra dentro del intervalo de temperaturas típicamente reportadas a la salida del riser industrial.

Tabla 4.3 Condiciones de operación de la unidad de micro reacción ACE-R® para las 4 cargas evaluadas

Condiciones de Operación	
T reacción, ° C	520
T precalentamiento carga, ° C	90
Relación C/O	3.0/4.5/6.0/7.5
Flujo de carga, g/m	1.2
t inyección carga, s	150/100/75/60
Velocidad flujo, g/s	0.02
Masa de catalizador, g	9.0
t _{agot} de catalizador, s	350
t _{agot} de producto líquido, s	1050/700/525/420

4.2 Conversión y distribución a productos: resultados cualitativos y discusión

En la Figura 4.2 se presentan en forma gráfica los datos de conversión en función de la relación C/O que se obtuvieron experimentalmente de las cuatro cargas evaluadas. Se observa que la reactividad de las cargas evoluciona de la siguiente forma: GPP > GLV > GPV > MEZCLA, lo cual está plenamente de acuerdo con las propiedades de la carga discutidas en la sección 4.1.1 de este capítulo. Como ejemplo, para una C/O de 3.0 la carga GPP reporta 7, 9 y 5 unidades porcentuales más de conversión con respecto a GLV, GPV y MEZCLA, respectivamente. La reactividad de la MEZCLA es muy similar a la observada para el GLV. Se observa también que conforme aumenta la relación del catalizador, la diferencia en conversión entre las cargas estudiadas va siendo menos apreciable.

Los compuestos aromáticos de la carga, a diferencia de los naftenos, sólo pueden sufrir reacciones de rompimiento (dealquilación y escisión beta) en las cadenas laterales unidas a los anillos. Los naftenos, por el contrario, pueden sufrir también reacciones de apertura de anillos produciendo hidrocarburos acíclicos que son susceptibles de ser reconvertidos hacia hidrocarburos más ligeros. Las parafinas, por otro lado, pueden sufrir rompimientos prácticamente a lo largo de toda la cadena para producir hidrocarburos más ligeros [3].

En cuanto a la distribución de productos de la reacción de desintegración, los gráficos de rendimiento a gasolina, gas LP, coque y gas seco en función de la conversión para las cuatro cargas estudiadas se muestran en la Figura 4.3. De acuerdo con la Figura 4.3(a) las cargas GPP y GLV aparecen como las que producen los rendimientos mayores en gasolina reportando valores

cercanos al 48 % peso para conversiones alrededor de 70 %. De acuerdo con la Tabla 4.2. Las cargas GPP y GLV son de hecho las de mayor carácter parafínico/nafténico. Ha sido publicado que cargas con naturaleza no aromática exhiben rendimientos relativamente altos a gasolina debido a que las parafinas y naftenos de la carga son precursores de hidrocarburos contenidos en la fracción gasolina. De la Figura 4.3(a) es también evidente que la gasolina sufre sobre-desintegración hacia conversiones por encima del 68 % confirmando que es un producto susceptible a reacciones secundarias.

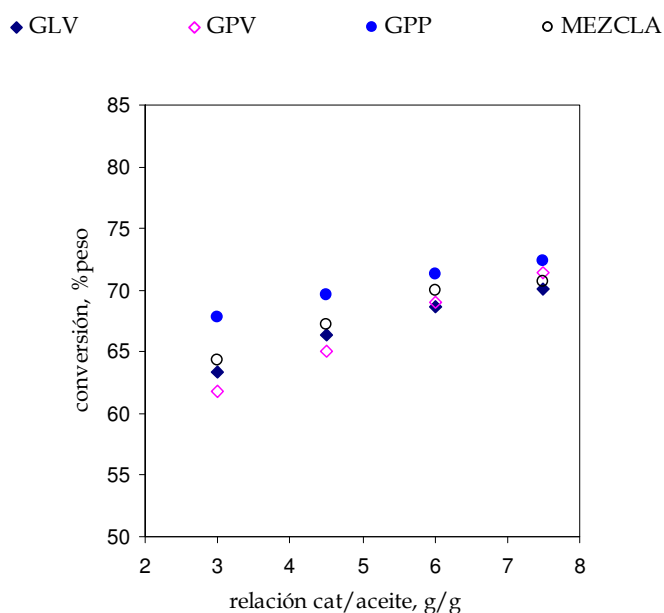


Figura 4.2 Conversión de alimentación como función de la relación catalizador/aceite, para las cuatro cargas estudiadas.

En la Figura 4.3(b) es claro que la carga GPP presenta la mayor producción de gas LP en tanto que la carga GPV exhibe los menores rendimientos dentro de la serie de cargas estudiadas. Por ejemplo para una conversión de 70 % peso, la carga GPP produce cerca de 6 unidades porcentuales más gas LP que la carga GPV. Con respecto a la formación de coque, la Figura 4.3(c) muestra que las cuatro cargas estudiadas presentan una diferente tendencia a la formación de este producto. En particular la carga GPV tiene los más altos rendimientos a coque, lo cual está de acuerdo con su mayor naturaleza aromática discutida en secciones anteriores. La carga con menor susceptibilidad para formar coque es la GPP, mientras que la GLV y la MEZCLA presentan rendimientos a coque muy similares. Los compuestos (poli)aromáticos son reconocidos por ser precursores de coque al adsorberse selectivamente en

los sitios ácidos del catalizador debido a su naturaleza básica. Un indicador cualitativo de la tendencia de una carga a formar coque es el contenido de carbón Conradson (% CCR). De acuerdo con la información de la Tabla 4.2, el CCR de la carga GPV es, en términos relativos, 99, 91 y 75 % mayor que el reportado para las cargas GLV, GPP y MEZCLA, respectivamente.

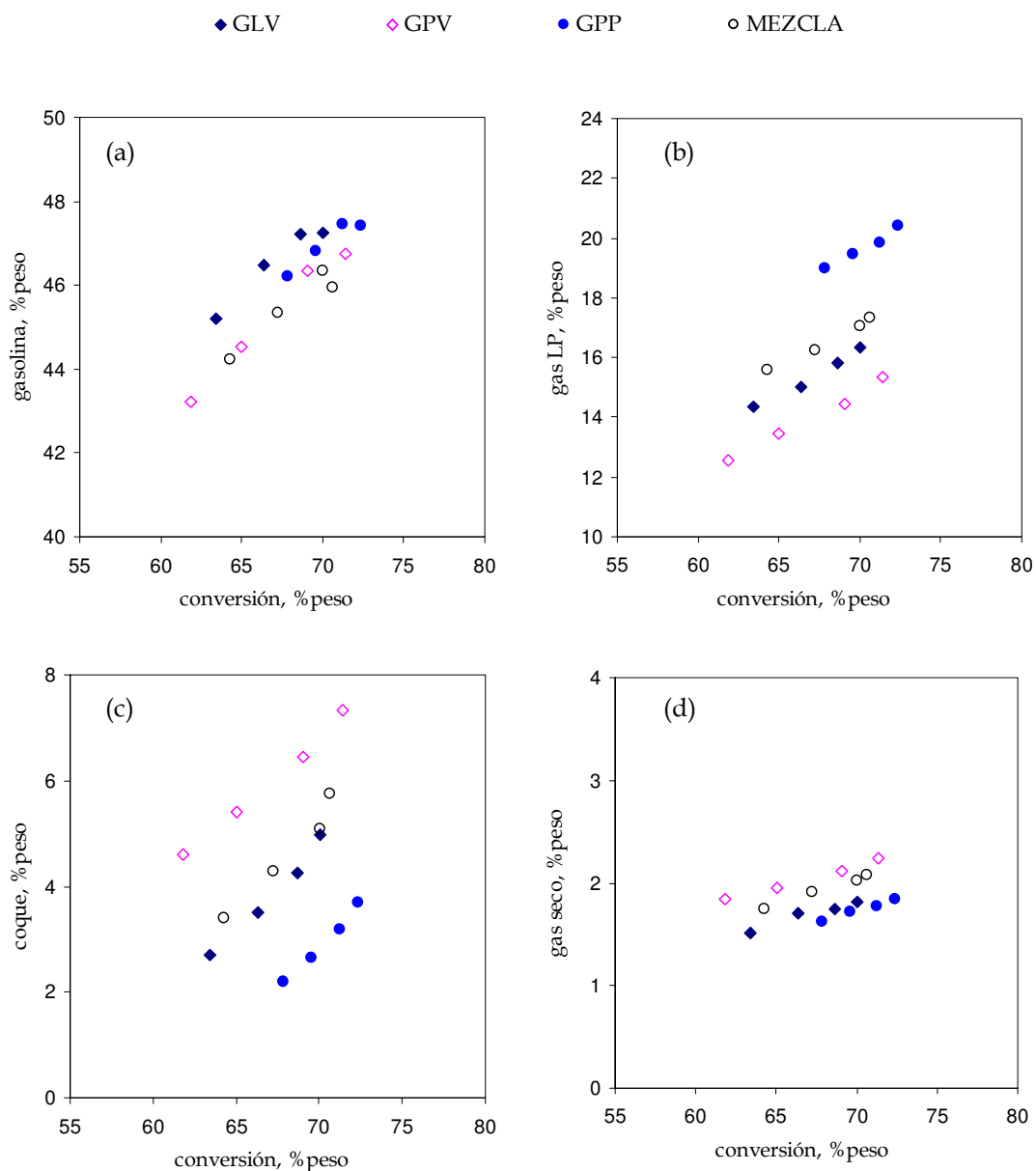


Figura 4.3. Distribución a productos de desintegración en función de la conversión de la carga: (a) rendimiento a gasolina, (b) rendimiento a gas LP, (c) rendimiento a coque y (d) rendimiento a gas seco.

Finalmente la Figura 4.3(d) contiene los datos de rendimiento a gas seco en función a la conversión. La mayor formación de gas seco la exhibe la carga GPV mientras que el GPP reporta los valores más bajos. El gas seco, constituido por C_1 - C_2 e hidrogeno, es básicamente el resultado de dos contribuciones, i.e., desintegración térmica (no catalítica) de la carga y desintegración catalítica no selectiva (reacciones de escisión protolítica). Esta última puede ocurrir en la matriz del catalizador o bien en sitios ácidos de gran fuerza en la porción zeolítica del catalizador [4]. Los resultados de la Figura 4.3(d) sugieren que los hidrocarburos de mayor tamaño contenidos en la carga GPV tienen más contacto con la superficie de la matriz del catalizador, generando una mayor proporción de gas seco.

4.3 Modelamiento cinético: resultados y discusión

Con la finalidad de efectuar un estudio más profundo de los resultados de desintegración catalítica de las cargas GPP, GLV, GPV y MEZCLA, los datos experimentales han sido acoplados con el modelo cinético propuesto en la sección 3.3 del Capítulo 3. Dicho modelo, como ya ha sido discutido, parte de una red de reacción compuesta por cinco lumps, viz, carga, gasolina, gas LP, gas seco y coque, y seis reacciones (cuatro primarias y dos secundarias). Al modelo cinético propuesto se asocian seis coeficientes cinéticos y una constante de desactivación, las cuales tienen que ser estimadas vía regresión. Para cada regresión se utilizaron cuatro series experimentales con cinco respuestas por serie.

Se estimaron, pues, cuatro juegos de parámetros cinéticos [5]-[6], uno por carga, de acuerdo con la metodología descrita en la sección 3.3.4 del Capítulo 3 [7]-[8]. El valor principal de los coeficientes cinéticos estimados vía regresión junto con sus correspondientes intervalos de confianza con un nivel de probabilidad del 95 % para cada una de las cargas investigadas se presenta en la Tabla 4.4. De forma similar a lo observado con el caso de los catalizadores (ver Capítulo 3 sección 3.4), los valores correspondientes a la desintegración de la carga a coque (k_4) son estadísticamente no significativos. Mientras tanto, el resto de los coeficientes de velocidad y de desactivación pudieron ser estimados significativamente para las cuatro cargas. Adicionalmente, el valor de F_{reg} al igual que el coeficiente de regresión múltiple (C.R.M) computados para cada carga indican que el modelo predice de manera adecuada los rendimientos experimentales lo cual puede ser confirmado a través de los diagramas de paridad mostrados en la Figura 4.4.

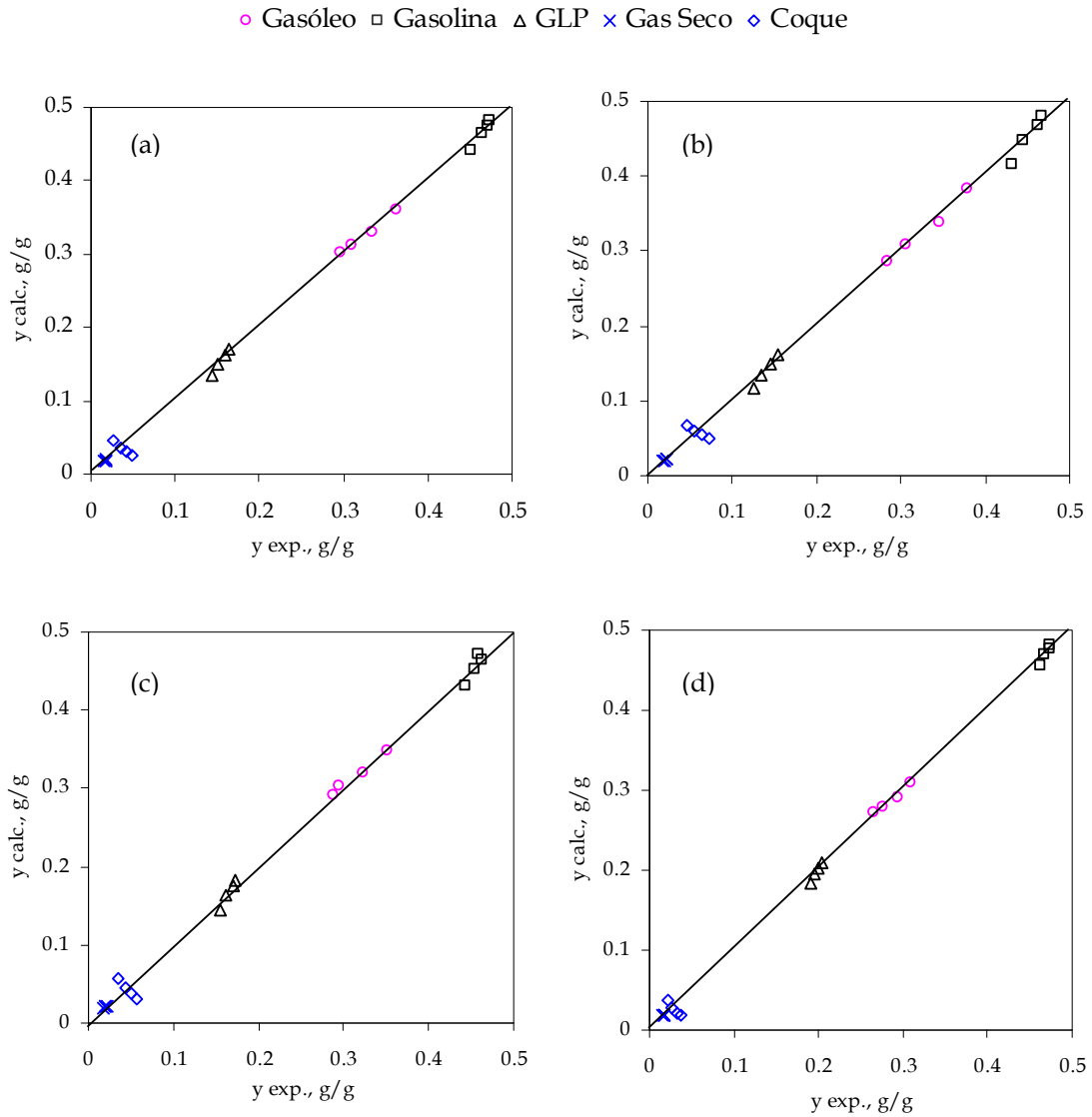


Figura 4.4 Gráficos de paridad mostrando la comparación de lo rendimientos a producto experimentales contra los calculados a través del modelo cinético propuesto para las cagas: (a) GPV, (b) GLV, (c) MEZCLA y (d) GPP.

En forma análoga a como fue efectuado en el Capítulo 3 para una serie de catalizadores, a través de una comparación del orden de magnitud del valor principal de los parámetros cinéticos estimados se puede tener una idea preliminar de cómo se llevará a cabo la desintegración de las cargas. En cuanto a las reacciones primarias, los coeficientes de velocidad con los valores más altos son k_1 y k_2 que corresponden la desintegración del gasóleo a gasolina y a gas LP,

respectivamente. De acuerdo con la información presentada en la Tabla 4.4, en general, el valor de k_3 es un orden de magnitud inferior al de k_2 el cual a su vez es un orden de magnitud inferior k_1 . El valor principal de los coeficientes cinéticos para reacciones primarias, i.e., k_1 , k_2 y k_3 , asociados a GPV es mayor con respecto al resto de las cargas, sin embargo, no existe una tendencia en cuanto al valor de estos coeficientes en función de la desintegrabilidad de la carga discutida en secciones anteriores, lo que indica una importante participación de reacciones secundarias para la definición de los productos observados.

Tabla 4.4 Coeficientes de velocidad y coeficiente de desactivación estimados vía regresión con sus correspondientes intervalos de confianza para las cuatro cargas evaluadas.

Coeficiente				
cinético	GLV	GPV	GPP	MEZCLA
$k_1 \times 10^{-3}$	0.7± 3.0	2.1±5.9	0.8±2.4	0.8±4.2
$k_2 \times 10^{-2}$	1.6± 1.0	5.0± 1.8	2.7±1.2	2.1±1.5
$k_3 \times 10^{-1}$	2.5± 1.7	9.4±3.4	3.0±1.5	3.4±2.5
$k_4 \times 10^7$	23± 450.3	5.4± 89.6	0.2± 31.5	0.06±56.6
$k_5 \times 10^5$	120.0±47.0	0.006±120.0	74.0±26.0	150.0±64.0
$k_6 \times 10^2$	2.1±2.5	5.0±2.3	1.5±2.3	2.1±3.3
$k_D \times 10^{-3}$	1.2±0.7	1.8±0.1	1.1±0.7	1.1±1.0
F_{reg}	2380	1720	3810	1670
C. C. M	1.0044	1.0022	1.0045	1.0048
$F_{tab} = 3.01, t_{tab} = 2.145, 1-\alpha = 0.95, 14$ grados de libertad				

Para reacciones secundarias, en tanto, los valores de k_6 son un orden de magnitud mayor que k_5 , sugiriendo que las reacciones secundarias sobre la gasolina producen una mayor proporción de gas LP que de coque. Tanto para k_5 como k_6 , los valores mayores corresponden a la carga GPV en tanto que los menores valores los presenta la carga GPP. Lo anterior sugiere una mayor susceptibilidad a reacciones secundarias de la gasolina producida con la carga GPV, respecto a las otras cargas.

En cuanto a las constantes de desactivación, aquella asociada al GPV exhibe el valor más alto y la del GPP y la MEZCLA los valores más bajos. Esto sugiere que la desactivación por coque del catalizador es más severa cuando se procesa el GPV, lo cual está de acuerdo con su naturaleza aromática.

4.4 Análisis de contribución

En esta sección se presenta el análisis de rutas de reacción de acuerdo con el modelo cinético desarrollado para la desintegración de las cuatro cargas, de la misma forma que fue presentado para una serie de catalizadores en el Capítulo 3. Dicho análisis se basa en el cálculo de velocidades de reacción lo cual implica la incorporación de coeficientes cinéticos y concentraciones en el cálculo correspondiente.

En forma preliminar, este análisis de rutas de reacción fue efectuado para dos diferentes experimentos correspondiendo a relaciones C/O de 3.0 y 7.5 cuyos tiempos de inyección son 150 y 60 s, respectivamente empleando el valor principal de los coeficientes de velocidad estimados vía regresión los cuales fueron presentados en la Tabla 4.4. De estos resultados se observó que los factores de contribución son practicamente independientes de la relación C/O.

Los valores de las velocidades integrales (definidos en el Capítulo 3, sección 3.6) necesarias para calcular los factores de contribución de las reacciones consideradas en la red de reacción propuesta (véase Capítulo 3, Figura 3.11), son presentados en la Tabla 4.5. Para las reacciones primarias la velocidad de reacción, en general decrece de la siguiente forma: carga a gasolina > carga a gas LP > carga a gas seco. La conversión de la carga a gasolina es, en términos de velocidades, un orden de magnitud mayor que la correspondiente a gas LP y dos ordenes de magnitud que la correspondiente a gas seco.

Por otro lado, se observa que la sumatoria de velocidades de reacción primarias es dos órdenes de magnitud superior al de las secundarias, tal diferencia en las velocidades no corresponde a lo sugerido por el valor crudo de los coeficientes de velocidad presentados en la Tabla 4.4. En cuanto a reacciones secundarias la velocidad de reconversión de la gasolina hacia gas LP es un orden de magnitud mayor que la reconversión de la gasolina hacia coque.

De los resultados mostrados en la Tabla 4.5, los factores de contribución derivados indican que del 74 al 83 % del gas LP observado es formado vía reacciones primarias, y que el GPP es la carga que produce más gas LP de la carga. También puede ser observado que del 6.6 al 8.4 % de la gasolina que se forma de la carga es susceptible de sufrir reacciones secundarias. De hecho, la gasolina formada a partir del GPV es la menos susceptible a reconvertirse.

Tabla 4.5 Velocidades de reacción y algunos factores de contribución calculados para la desintegración de las cargas a 520° C y una C/O igual a 3.0 g/g. Los valores de los coeficientes de velocidad reportados en la Tabla 4.4 fueron usados para el cálculo de las velocidades.

Reacción	GLV	GPV	GPP	MEZCLA
	Velocidad de reacción, g cm ⁻³ s ⁻¹			
Gasóleo a gasolina	1.1×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	1.1×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²
Gasóleo a gas LP	2.5×10 ⁻³	2.5×10 ⁻³	3.4×10 ⁻³	2.8×10 ⁻³
Gasóleo a gas seco	3.8×10 ⁻⁴	4.6×10 ⁻⁴	3.8×10 ⁻⁴	4.4×10 ⁻⁴
Sumatoria primarias	1.4×10 ⁻²	1.3×10 ⁻²	1.4×10 ⁻²	1.4×10 ⁻²
Gasolina a coque	4.9×10 ⁻⁵	6.8×10 ⁻⁵	3.5×10 ⁻⁵	5.8×10 ⁻⁵
Gasolina a gas LP	8.5×10 ⁻⁴	6.2×10 ⁻⁴	7.2×10 ⁻⁴	7.8×10 ⁻⁴
Sumatoria secundarias	9.0×10 ⁻⁴	6.9×10 ⁻⁴	7.5×10 ⁻⁴	8.3×10 ⁻⁴
	Factores de contribución			
Rel. Primarias a secundarias	15.0	19.4	19.1	16.4
Gas LP vía primarias	74.3	80.1	82.7	78.3
Gasolina reconvertida	8.4	6.6	7.1	8.0

En la Figura 4.5 se muestran a manera de ejemplo la red de reacción propuesta, conteniendo los correspondientes factores de contribución calculados a partir de las velocidades presentadas en la Tabla 4.5 de la para GLV, GPV, GPP y MEZCLA. En esta figura, los números a lado de las flechas indican la contribución relativa de las reacciones de conversión de la carga, para reacciones primarias, y para la gasolina sobre desintegrada, por reacciones secundarias. El grosor de las flechas indica la magnitud relativa de velocidad en escala logarítmica.

De acuerdo con la Figura 4.5 del 73 al 79 % de la carga produce gasolina, del 18 al 24 % de la carga genera gas LP, mientras que sólo 3 % de la carga convertida produce gas seco. Adicionalmente, puede observarse que, la carga GPV y GLV generan la mayor proporción de gasolina primaria y la menor proporción de gas LP. El GPP, en tanto, produce la proporción mas elevada de gas LP a partir de la desintegración primaria de la carga.

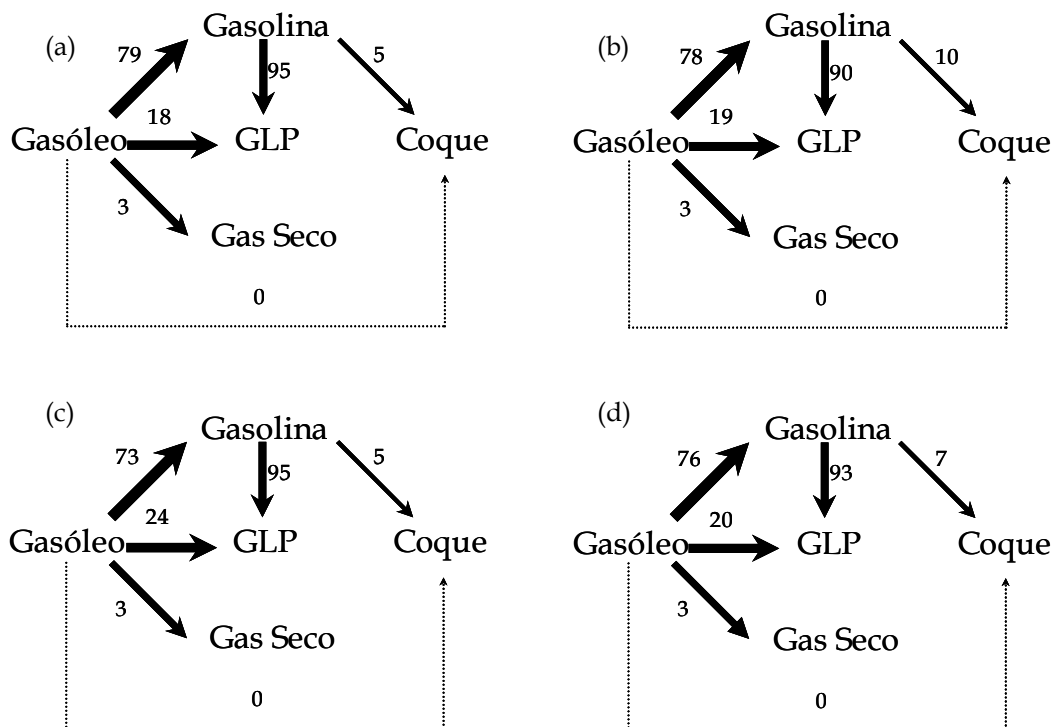


Figura 4.5 Ejemplo de la red de reacción propuesta, conteniendo los correspondientes factores de contribución calculados a partir de los coeficientes de velocidad expuestos en la Tabla 4.4 para las cargas evaluadas a 520° C. Los números en las flechas indican contribución de la carga a productos, mientras el grosor de las mismas es proporcional a las velocidades de desintegración en escala logarítmica. Las velocidades de reacción menores a 10^{-2} se indican con flechas punteadas. Los incisos (a) GLV, (b) GPV, (c) GPP y (d) MEZCLA.

Para las reacciones secundarias, del 90 al 96% de la gasolina formada a partir de desintegración primaria es reconvertida hacia gas LP, en tanto que sólo del 5 a 10% de la gasolina primaria que se reconverta hacia coque. De igual modo puede afirmarse que, la gasolina más susceptible a formar coque es aquella proveniente del GPV y la menos susceptible a formar este producto es aquella producida a partir del GPP y el GLV. Esto sugiere la gasolina producida con la carga GPV tiene un carácter más aromático, recordando que este último tipo de hidrocarburos son precursores de coque. Por otro lado, la gasolina generada a partir del GPP es la más susceptible a reconvertirse vía reacciones secundarias hacia gas LP, y la producida a partir del GPV la menos susceptible. Lo anterior sugiere que la gasolina formada a partir del GPP tiene un carácter más alifático y por lo tanto susceptible de formar hidrocarburos ligeros a partir de desintegración secundaria.

4.5 Referencias bibliográficas

- [1] Hernández-Beltrán, F.; Moreno-Mayorga, J.C.; Quintana-Solórzano, R.; Sánchez-Valente, J.; Pedraza-Archila, F.; Pérez-Luna, M. Sulfur reduction in cracked naphta by a commercial additive: effect of feed and catalyst properties. *Applied Catalysis B: Environmental*. 34 (2001) 137.
- [2] Sadeghbeigi, Reza. *Fluid Catalytic Cracking Handbook*. 2nd. Edition. Gulf Professional Publishing, Houston, TX. 2000.
- [3] Castillo-Araiza, Carlos O. Evaluación Catalítica de Aluminatos de Zinc: efecto en productos de desintegración, fondos y azufre en gasolina. Tesis de Licenciatura. Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec. México, D. F. 2002.
- [4] Quintana-Solórzano, R. Single-Event MicroKinetics for Coking in Catalytic Cracking: Development and Application. Tesis de Doctorado, Ghent University, 2006.
- [5] Bogas, P. T., Byrd, R. H., Rogers, J. E., Schnabel, R. B., ODRPACK V. 2.07 User's Referente Guide, (1992). <http://www.netlib.com>
- [6] Davis, P. "Levenberg-Marquardt Methods and Nonlinear Estimation", *SIAM News*, 26 (1993) 6.
- [7] Draper, N.R., Smith, H., *Applied regression Analysis*, Second Edition, Jhon Wiley & Sons, New Cork, 1981.
- [8] Constantinides, A. *Applied Numerical Methods whit Personal Computers*, McGraw-Hill Book Company, New Cork, 1987.

CAPÍTULO 5

Conclusiones

El presente trabajo de tesis fue efectuado con la finalidad de poner en perspectiva la importancia de combinar datos experimentales generados a escala banco con modelamiento cinético para estudiar el comportamiento relativo de catalizadores comerciales y cargas industriales para el proceso FCC. Este proceso encargado de la conversión de hidrocarburos pesados contenidos en corrientes de gasóleo con la ayuda de un catalizador sólido-acido es, por cierto, uno de los más importantes dentro del esquema de refinación actual debido a los elevados volúmenes de gasolina, olefinas ligeras y diesel que produce. La idea es, a final de cuentas, implementar esta metodología para ser seguida de manera rutinaria cuando se tengan que efectuar estudios comparativos sobre cargas y catalizadores.

A pesar de las diferencias en la hidrodinámica del reactor a escala banco utilizado en este trabajo comparado con el industrial, el uso del reactor ACE-R® ha permitido obtener, en forma rápida y precisa, datos experimentales de desintegración catalítica que pueden ser útiles para una discriminación preliminar del comportamiento de una serie de catalizadores comerciales y cortes de gasóleo. Las condiciones de operación, en particular temperatura de reacción y relación catalizador/aceite, deben ser cuidadosamente seleccionadas para obtener información experimental que pueda ofrecer al menos una guía de lo que sucedería con cargas y catalizadores en el escenario industrial. De igual modo resulta imprescindible conocer las propiedades más importantes de catalizadores (p. ej., áreas superficiales específicas total, de zeolita y de matriz, contenido de tierras raras, etc.) y de cargas (p. ej., densidad, factor K, distribución de carbonos, índice de refracción, distribución de puntos de ebullición, etc.) para entender los resultados de la reacción de desintegración.

Efectuar en primera instancia un análisis cualitativo de la información experimental, en cuanto a actividad catalítica y distribución a productos confrontado con las propiedades de los catalizadores y de las cargas fue de gran utilidad para tener un panorama general del desempeño de los catalizadores y el comportamiento de cortes de gasóleo, para en una etapa

posterior, construir un modelo cinético. Sin embargo, considerando que el uso de gráficos comparativos de actividad y distribución a productos ofrece un panorama parcial del comportamiento de catalizadores y cargas al proceso FCC, se ha utilizado un modelo cinético relativamente sencillo con 5 lumps y 6 reacciones, cuatro primarias y dos secundarias, incluyendo la desactivación del catalizador por depósito de coque para efectuar un estudio más profundo de los resultados experimentales. El uso de un modelo relativamente simple basado en agregados moleculares o lumps medibles analíticamente y útiles en términos de los productos manejados en la refinería, ha arrojado información de utilidad, a partir de los coeficientes cinéticos correspondientes estimados vía regresión, sobre el desempeño de catalizadores y cargas para el proceso FCC.

Yendo más en profundidad en la parte de modelamiento, se ha demostrado la utilidad de incorporar un análisis de rutas de reacción, basado en velocidades y complementado con la evaluación de coeficientes cinéticos estimados vía regresión, para poder determinar como se conforman los productos de desintegración catalítica a partir de las reacciones consideradas en el modelo. El análisis de contribución ha dado elementos para extraer información detallada sobre comportamiento de cargas y catalizadores. El análisis de rutas de reacción ha mostrado en que magnitud la formación de gasolina puede ser mayor con respecto a la formación de gas LP o gas seco. Del mismo modo, se ha podido cuantificar en que magnitud las reacciones primarias son favorecidas sobre las secundarias, en particular, la sobredesintegración de gasolina. El comportamiento relativo de las diferentes reacciones de acuerdo con el esquema cinético propuesto, ha sido explicado en buena medida en términos de las propiedades de los catalizadores (texturas y composición) y características de las cargas (carácter aromático, parafínico o nafténico).

Como punto adicional, las cargas manejadas en este trabajo son amargas, si se emplearan cargas hidrotratadas o parcialmente hidrotratadas el comportamiento del modelo tendría, un aumento en el valor de los coeficientes cinéticos de las reacciones primarias y disminución en los valores de las reacciones secundarias. Los resultados presentados en esta tesis complementados con estudios avanzados de desactivación hidrotérmica en presencia de metales, pruebas de comportamiento catalítico a escala piloto y proyecciones a nivel industrial utilizando simuladores matemáticos, permitirán, en el caso de catalizadores, completar el estudio integral de prototipos catalíticos.