



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN.**

***Modelos Empíricos para Calcular la Conversión de  
Gasóleos a Gasolina y Otros Productos por Desintegración  
Catalítica en Lecho Fluidizado***

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**LUIS ANGEL BENÍTEZ HERNÁNDEZ**

**ASESOR DE TESIS**

**DR. RICARDO PARAMONT HERNÁNDEZ GARCÍA**

**CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2014**



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN  
ASUNTO: VOTO APROBATORIO

DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO  
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ  
Jefa del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

**Modelos Empíricos para Calcular la Conversión de Gasóleos a Gasolina y Otros productos por Desintegración Catalítica en Lecho Fluidizado**

Que presenta el pasante: Luis Ángel Benitez Hernández  
Con número de cuenta: 405002582 para obtener el Título de: Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

**ATENTAMENTE**  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 30 de octubre de 2013.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dr. Ricardo Paramont Hernández García	
<b>VOCAL</b>	M. en C. Gilberto Atilano Amaya Ventura	
<b>SECRETARIO</b>	Dra. Abigail Martínez Estrada	
<b>1er. SUPLENTE</b>	IQ. Paula Alvarez Fernández	
<b>2do. SUPLENTE</b>	M. en E. Ma. Teresa Ylizaliturri Gómez Palacio	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

A Dios... Por estar siempre ahí

A mi familia y amigos....

Porque compartir esta vida con mejores personas sería imposible.

*Para ver el mundo en un grano de arena,  
Y el Cielo en una flor silvestre,  
Abarca el infinito en la palma de tu mano  
Y la eternidad en una hora.*

**William Blake.**

# ÍNDICE GENERAL.

---

	<b>Pagina</b>
<b>1.0 Objetivos.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1 Hipótesis .....</b>	<b>7</b>
<b>2.0 Introducción.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1 Historia del craqueo.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2 Refinación y el proceso FCC en México.....</b>	<b>9</b>
<b>2.3 Descripción del proceso de desintegración catalítica.....</b>	<b>12</b>
<b>3.0 Variables y condiciones de operación que afectan el rendimiento de la unidad.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1 Variables de operación.....</b>	<b>19</b>
<b>3.2 Calidad de la carga y catalizador .....</b>	<b>22</b>
<b>3.3 Reglas generales sobre los efectos de la carga sobre la     conversión.....</b>	<b>27</b>
<b>3.4 Catalizadores para desintegración catalítica.....</b>	<b>28</b>
<b>4.0 Química y cinética de las reacciones de craqueo catalítico.....</b>	<b>30</b>
<b>4.1 Química de las reacciones de craqueo catalítico.....</b>	<b>30</b>
<b>4.2 Mecanismos de reacción.....</b>	<b>33</b>
<b>4.3 Cinética de las reacciones de craqueo catalítico.....</b>	<b>35</b>
<b>5.0 Obtención de un modelo empírico de conversión a los principales productos de la desintegración catalítica.....</b>	<b>41</b>
<b>5.1 Aplicación de un modelo cinético de 3 pseudocomponentes....</b>	<b>41</b>
<b>5.2 Modelo empírico.....</b>	<b>46</b>
<b>5.2.1 Regresión lineal múltiple.....</b>	<b>47</b>
<b>5.2.2 Resultados del modelo de conversión total.....</b>	<b>52</b>

5.2.3	Resultados del modelo de conversión a gasolina.....	57
5.2.4	Resultados del modelos de conversión a C <sub>4</sub> 's y livianos....	63
5.2.5	Resultados modelo de conversión a aceite cíclico ligero.....	67
5.2.6	Resultados del modelo de conversión a residuo catalítico.....	71
6.0	Conclusiones.....	75
7.0	Glosario de términos catalíticos.....	77
8.0	Bibliografía.....	85

## 1.0 OBJETIVOS

- Proponer modelos empíricos lineales de conversión a los principales productos de la desintegración catalítica.
- Obtener los parámetros de los modelos por regresión lineal múltiple y probar la bondad del ajuste.
- Probar un modelo cinético por agrupación de pseudocomponentes y comparar la conversión obtenida con el modelo cinético y la obtenida con el modelo empírico.

## 1.1 HIPÓTESIS

- Se pueden correlacionar los datos de operación, características de la carga y del catalizador, de una planta de desintegración catalítica en lecho fluidizado (FCC). Que permitan explicar y/o predecir la conversión a los diferentes productos de la desintegración catalítica.



## 2.0 INTRODUCCIÓN

### 2.1 HISTORIA DEL CRAQUEO

La rápida expansión de la gasolina como combustible para motores, que comenzó en 1900, impulsó el desarrollo del craqueo térmico como proceso para producir gasolinas a partir de los crudos, ya que las provenientes de la destilación directa del petróleo no tenían tan buena capacidad antidetonante como las provenientes del craqueo térmico. El primer éxito comercial de craqueo térmico en Estados Unidos, fue el proceso Burton del Dr. W.M Burton de la compañía Estándar Oil de Indiana. El proceso Burton era llevado a cabo por lotes, en recipientes donde la temperatura se elevaba a unos 750 °F y una presión de entre 75-95 psig.

Durante la Primera Guerra Mundial hubo un interés por el craqueo térmico en fase vapor, pero fue abandonado por las dificultades técnicas que implicaba, en 1927 el francés Eugene J. Houdry descubrió que los catalizadores podían regenerarse al quemar el carbón acumulado, fue hasta 1930 cuando las compañías Vacuum Oil Co. Y la Standard Oil de Nueva York auspiciaron la idea de Houdry y después de no pocos esfuerzos, en abril de 1936 lograron poner en operación la primera planta de craqueo catalítico de lecho fijo en la refinería de Socony-Vacuum en Nueva Jersey. Este evento llevó a una completa revolución en la industria de la refinación.

Aunque la unidad de craqueo catalítico de Houdry constituyó un gran avance, aún no era capaz de producir gasolinas en gran escala, la cual era requerida por la expansión de los mercados de combustible para automóviles y para la aviación; la combinación de un lecho fijo y grandes partículas de catalizador restringieron la eficiencia del proceso de craqueo catalítico en lecho fijo.

Con el objetivo de acelerar la producción de combustibles por medio de la desintegración catalítica entre 1938 y 1940 compañías como la Standard Oil de New Jersey , la Standar Oil de Indiana, M.W Kellogg, la Royal Dutch-Shell , la Universal Oil Products (UOP) y el M.I.T a través de los profesores de ingeniería química Warren K. Lewis y Edwin Gilliland , conformaron un proyecto para el desarrollo de un proceso de desintegración catalítica que no violara las patentes obtenidas por el proceso Houdry.

Como resultado de este proyecto se desarrolló un proceso con catalizador en polvo en una planta de 100 BPD, usando serpentines como reactores tubulares y una bomba de tipo tornillo para mover el catalizador. Aunque la planta había operado exitosamente el uso de la bomba de tornillo no fue satisfactorio para hacer circular el catalizador debido a la aglomeración y pérdida de actividad del catalizador. Para resolver este problema la M.W Kellogg realizó una aportación

importante, utilizando la experiencia obtenida en sus laboratorios. A finales de abril de 1940 se diseñó un experimento donde se usó aire para hacer circular el catalizador a través de la tubería y controlar la caída de presión. Con estos resultados, inmediatamente se construyó un tubo vertical de 120 pies, y la planta piloto de 100 BPD fue convertida a un nuevo sistema, usando “stadpipies”(tubos verticales), válvulas de estrella. Más tarde con un nuevo diseño de M.W Kellogg las válvulas de estrella fueron reemplazadas por válvulas correderas.

Estos eventos fueron el inicio del craqueo catalítico fluidizado. La construcción de nuevas unidades se multiplicó debido a la creciente demanda de combustibles, en parte motivada por el desarrollo de la Segunda Guerra Mundial, Los beneficios derivados del craqueo catalítico en lecho fluidizado en términos de calidad y bajo costo han sido un gran aporte para el mundo. Sin embargo aún se insiste en mejorar el proceso puesto que el solo aumento de 1% de conversión en el producto deseado puede acarrear ganancias de entre 1 y 2 millones de dólares anuales [9]. En general no existen ecuaciones de diseño concretas puesto que los parámetros para los modelos razonables aún no se conocen. No obstante se disponen de los balances generales de materia y energía y de diseño de Kunii y Levenspiel [9]

## 2.2 REFINACIÓN Y PROCESO FCC EN MÉXICO

La ampliación y modernización de Pemex-Refinación es indispensable para que México recupere el valor agregado por la refinación, desde el costo del crudo hasta el valor de los refinados; para reducir la fuga de divisas y empleos causada por las importaciones de energéticos y finalmente, para salir de la peligrosa dependencia nacional energética.

México construyó su última refinería en 1979. Además, en 1991 se cerró la de Azcapotzalco. Esto ha mantenido su oferta de refinados prácticamente constante. En contraste, la demanda de gasolinas ha venido creciendo a 3.4% anual entre 1980 y 2008. A esto se suma una acelerada reducción del consumo de combustóleo en México y en el mundo. Como resultado, en 2008 las importaciones de gasolinas alcanzaron 340 mil barriles diarios, 42.5% del consumo nacional. Esto representa una erogación de 14,400 millones de dólares. También implica transferir entre 2,500 y 2,800 empleos permanentes a otros países. (*Fuente: Informe Anual de Actividades Pemex 2008*)

Durante ese periodo se han reconfigurado sólo dos de las seis refinerías que integran el sistema Nacional de Refinación (SNR). La reconfiguración de la de Minatitlán está en curso. Desde años atrás se ha venido planeando reconfigurar las otras tres, e iniciar la ampliación de capacidad del SNR.

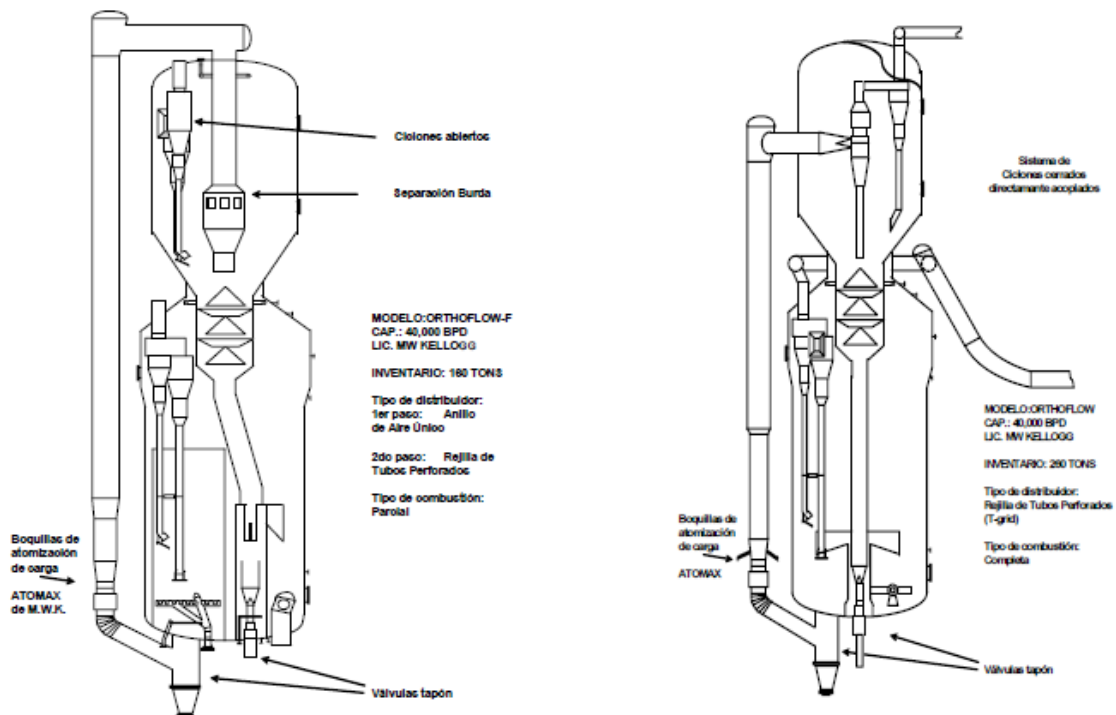
La desintegración catalítica FCC inició en México en el año de 1958 con la adquisición de una unidad de la compañía ESSO de 25,000 BPD para la ex-Refinería de Azcapotzalco; la cual al cierre de esta refinería, fue trasladada a la Refinería de Cadereyta y rediseñada por la compañía Stone & Webster. Dos años después, en 1960, se adquirió otra unidad modelo ESSO-IV de mayor capacidad (43,000 BPD) para la Refinería de Cd. Madero, la cual fue rediseñada en 1972 para incrementar su capacidad a 51000 BPD. En la Refinería de Minatitlán en 1963, se optó por la adquisición de una unidad modelo UOP con capacidad de 24,000 BPD.

A partir de 1972 se inició la adquisición de Unidades FCC Modelo Orthoflow y desde 1988 el Modelo Ultra Orthoflow, ambos diseños de la compañía Kellogg. Una de las diferencias principales entre estas unidades es que el modelo Orthoflow opera a combustión parcial y el modelo Ultra Orthoflow a combustión completa.

Fig. 2.1

Modelo Orthoflow de combustión Parcial

Modelo Orthoflow de combustión completa



Con el propósito de dar cumplimiento a la normatividad de calidad en los combustibles, que especifica que la cantidad de azufre en los combustibles es de 30 ppm para las gasolinas y 15 ppm para el diésel, PEMEX-REFINACIÓN desarrolla el Proyecto de Calidad de Combustibles, el cual incluye trabajos para la reducción del azufre en las gasolinas y el diésel. Dentro de la refinería de Tula las acciones emprendidas consistieron en la adecuación de una planta hidrodesulfuradora de

residuos (HDR), que producía combustóleo con bajo contenido de azufre, a una hidrodesulfuradora de gasóleos, con el propósito de hidrodesulfurar gasóleos para su proceso en las plantas catalíticas y producir gasolina de bajo azufre.

Las plantas catalíticas del SNR son de gran importancia para la producción de gasolina, pues contribuyen con el 33% al pool de gasolina, más que cualquier otra fuente de gasolina, como lo muestra la figura 1.2. Adicionalmente el beneficio económico que representa la producción de gasolinas por vía catalítica es alrededor de 11.8 MMUSD/año (Fuente: Informe anual de actividades Pemex, 2008).

Fig. 2.2 Composición de pool de gasolina de Pemex Refinación

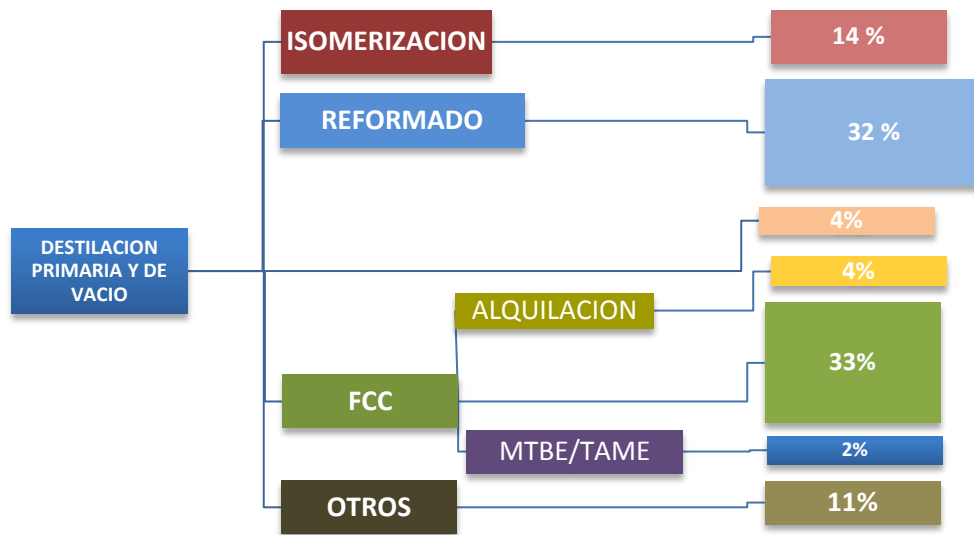
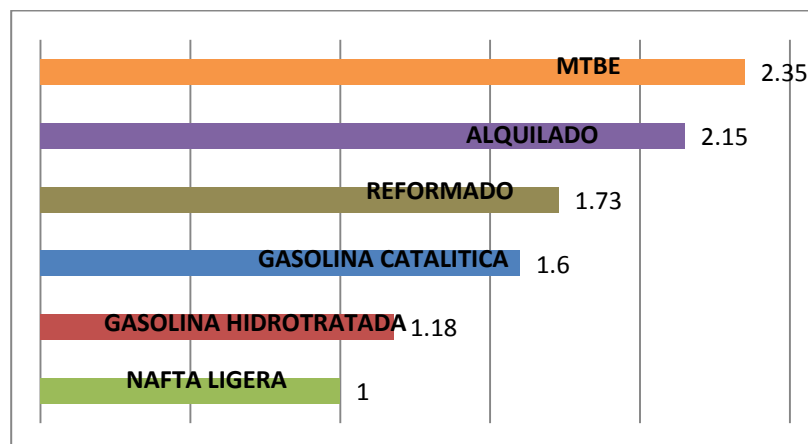


Fig 2.3 Costos relativos de las gasolinas.



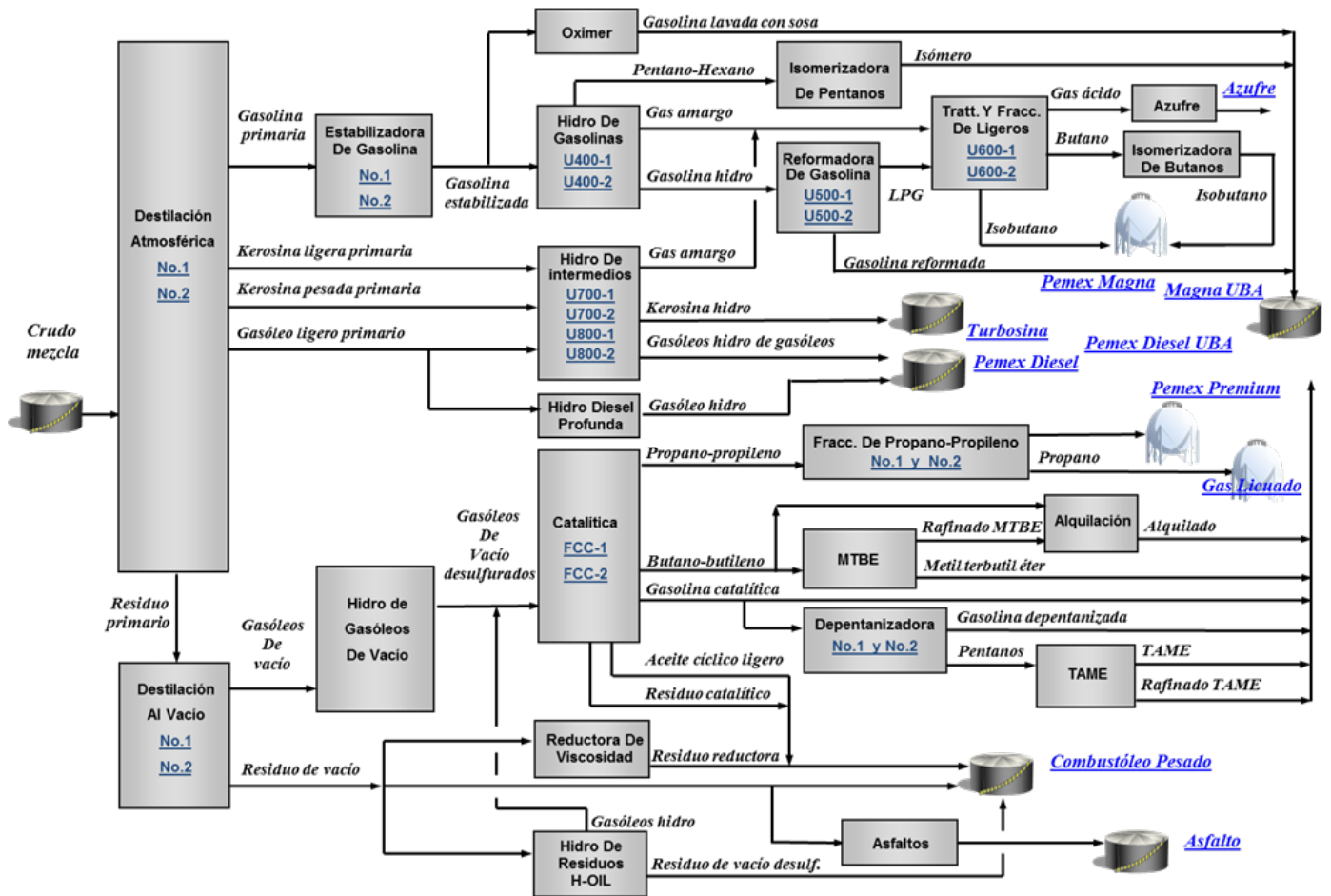
## 2.3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA

### 2.3.1 EL PROCESO DEL CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO

La importancia del proceso para la refinería radica en el hecho de convertir productos y fracciones pesadas del petróleo, en productos más livianos y de mayor valor para la refinería. Es un proceso básicamente construido para producir gasolina. Sin embargo, puede operarse en la producción de hidrocarburos livianos como  $C_3$  y  $C_4$  (propano, propileno, butanos, butilenos), los cuales, pueden tener los siguientes usos: carga a las unidades de alquilación (butilenos, isobutano), polimerización (propano, propileno, butilenos), materia prima para diferentes procesos petroquímicos y finalmente como suministro de gas de cocina y gas industrial (GLP). Entre los otros productos importantes del proceso, está el aceite cíclico ligero (ALC) por ser un importante diluyente de las refinerías.

La flexibilidad operacional de las unidades de FCC, permite no solamente satisfacer los requerimientos de su producción normal, sino también, procesar cargas adicionales provenientes de otras unidades de la refinería, contribuyendo al balance operacional de toda la refinería. La unidad puede rápidamente ajustarse a una gran variedad de cargas de diferentes calidades, dentro de las cuales podemos mencionar: gasóleos atmosféricos y de vacío, gasóleos craqueados (viscorreducción, coquizadora), gasóleos desasfaltados, residuos atmosféricos (crudo reducido), gasóleos hidrotratados, gasóleos desasfaltados hidrotratados, fondos de vacío y otros materiales como residuos y los extractos fenólicos de las unidades de bases lubricantes.

Fig. 2.4 Esquema básico de la ubicación de la unidad FCC en la refinería.



### 2.3.2 DESCRIPCIÓN BREVE DE LA PLANTA CATALÍTICA FCC-II DE LA REFINERÍA DE TULA.

La unidad desintegradora de lecho catalítico fue construida en el año de 1994. La ingeniería básica fue desarrollada por M.W Kellogg y la ingeniería de detalle por Bufete Industrial Diseños y Proyectos; tiene una capacidad de diseño original de 40,000 BPD o 6,380 m<sup>3</sup>/día, está diseñada para procesar gasóleos, amargos o desulfurados, provenientes de las plantas de HDR

(hidrodesulfuradora de residuos), HDG (hidrodesulfuradora de gasóleos de vacío) y de la planta de destilación al vacío.

Los productos finales de la reacción de desintegración catalítica son:

- Gas combustible
- Propano/Propileno
- Butanos/Butilenos
- Pentanos/Pentenos
- Gasolina catalítica
- Aceite cíclico ligero
- Fondos de la fraccionadora principal
- Gas ácido

La unidad FCC utiliza un reactor tubular vertical ascendente (referido también como) “RISER” en el cual se efectúan las reacciones de desintegración catalítica, utilizando como catalizador una zeolita tipo Y de la compañía GRACE-DAVISON. La unidad FCC está compuesta por:

- Convertidor de la FCC con “riser”, ciclones cerrados, agotador de dos etapas, separador, distribuidor del catalizador gastado, regenerador, cama de orificios y el sistema de recuperación de calor.
- Torre fraccionadora principal
- Unidad de recuperación de vapores que consiste en torre agotadora-absorbedora, debutanizadora, depropanizadora y depentanizadora
- Unidad de tratamiento de aminas para gas LPG
- Unidad oximer de eliminación de mercaptanos.
- Unidad de separación propano-propileno
- Unidad de tratamiento de aguas amargas.

### **2.3.2.1 CONVERTIDOR FCC.**

El convertidor FCC modelo Orthoflow se compone de un reactor “riser”, separador de catalizador, agotador de 2 etapas y regenerador. Durante la operación el catalizador circula continuamente dentro del convertidor.

El diseño de Kellogg de la FCC utiliza una pierna de catalizador regenerado y una válvula tapón de catalizador regenerado. El catalizador regenerado caliente sale del regenerador a través de una válvula tapón que controla el flujo de catalizador que va al riser. La válvula se controla por medio de un controlador de temperatura de salida del riser, la temperatura de operación oscila de entre 490-520°C. El catalizador en fase densa es fluidizado con vapor de agua hasta la sección de carga del riser donde se encuentran las boquillas de inyección de carga fresca.

Para el diseño del riser se empleó un tiempo de contacto corto (aprox. 2 segundos), con la finalidad de lograr la conversión deseada. La carga se inyecta en la parte inferior del riser por medio de 6 boquillas de aspersión en las cuales se mezcla con vapor de agua. El catalizador regenerado caliente entra en contacto con la carga atomizada, la vaporiza y eleva su temperatura hasta la temperatura de reacción. La reacción de desintegración se lleva a cabo casi en su totalidad en el riser, la temperatura de reacción es controlada por la cantidad de catalizador regenerado admitido en el riser por medio de la válvula tapón de catalizador regenerado.

Dentro del riser se promueve un patrón de flujo tipo tapón el cual establece un perfil de densidad uniforme a lo largo de la sección transversal del riser, cuya longitud es de 28 metros y un diámetro de 127 cm que se expande hasta 160 cm.

La mezcla de hidrocarburos y catalizador pasa a un sistema de ciclones cerrados que se utiliza para separar rápidamente el catalizador de los vapores producidos, este sistema reduce el tiempo de residencia de los vapores en el separador de catalizador, disminuyendo así el fraccionamiento térmico de los hidrocarburos.

El catalizador separado pasa a un agotador de 2 etapas cuya función es remover los vapores de hidrocarburo que pudieran ser retenidos en el catalizador. Finalmente cae al regenerador para recuperar su actividad catalítica.

El coque del catalizador gastado es quemado totalmente en el regenerador para poder regresar al catalizador a su condición óptima y convertir la carga en productos. El regenerador de esta planta está diseñado para reducir el coque residual en el catalizador regenerado hasta 0.05% en peso. Para regenerar el catalizador es necesario tener todos los elementos del triángulo del fuego (combustible, oxígeno y temperatura de ignición). Durante la operación normal el combustible es el coque que llega al regenerador en el catalizador gastado. Una vez que se establece una temperatura de ignición, es mantenida por medio de la combustión continua del coque, el oxígeno es suministrado por el soplador de aire.

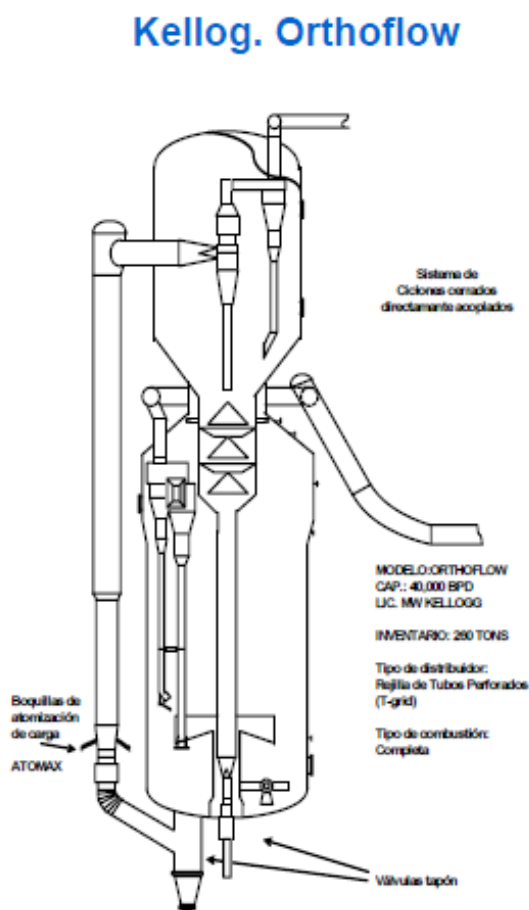
La combustión del coque puede tener lugar a cualquier temperatura arriba de 427°C aproximadamente. Sin embargo la eficiencia de la regeneración se mejora en niveles más altos de temperatura. Por esta razón este regenerador opera a aproximadamente 703°C.

El regenerador está diseñado para operar en balance térmico, esto quiere decir que la carga de calor que entra al regenerador es igual al calor removido del mismo. Idealmente, el balance térmico es tal que la temperatura del regenerador se mantiene constante. Debido a que la temperatura del regenerador influye totalmente sobre el fraccionamiento del convertidor, es muy importante mantener la temperatura del regenerador prácticamente constante. Los gases de



combustión que salen de los ciclones del regenerador son recolectados en un anillo externo y pasan por la válvula deslizable, la cámara de orificios y el enfriador de gases de combustión.

Fig. 2.5 Convertidor FCC Orthoflow de combustión completa



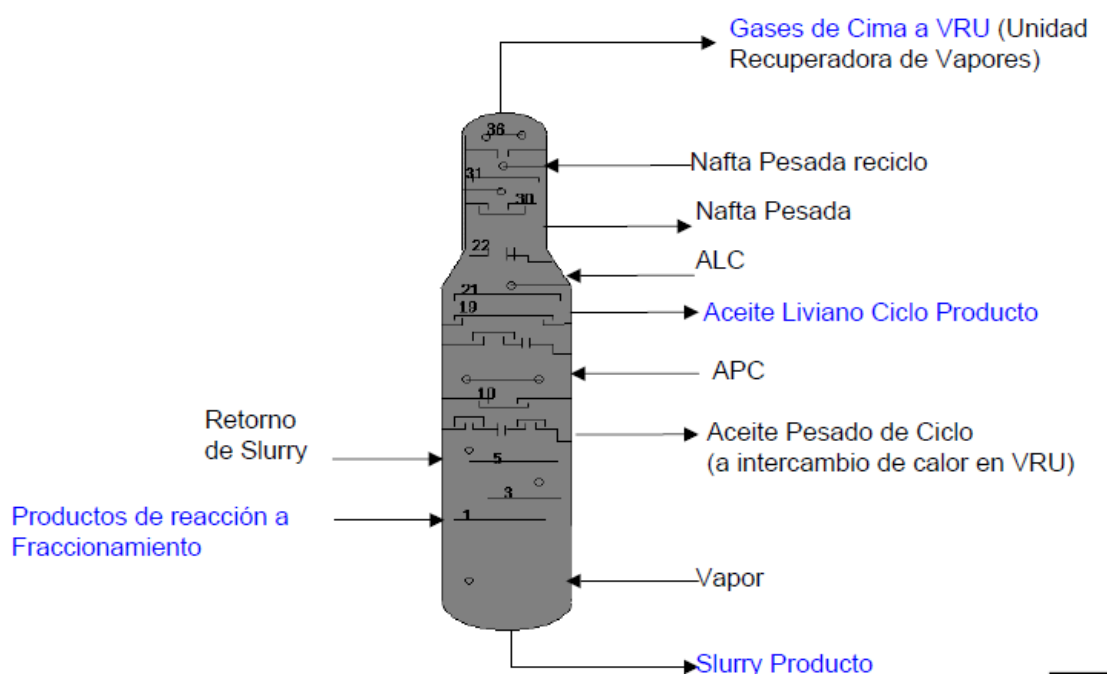
### 2.3.2.2 Sección de fraccionamiento y recuperación

Los vapores efluentes del convertidor, que consisten de hidrocarburos desintegrados catalíticamente, vapor y gas inerte, se alimentan a la columna fraccionadora en donde se separan los diferentes productos.

Los vapores de hidrocarburo del domo del convertidor se separan en cinco fracciones por medio de la columna fraccionadora principal. Estas fracciones son: (1) el material con el intervalo de ebullición más alto, el cual se extrae del fondo de la columna como fondos de fraccionadora o lodos de hidrocarburo, (2) el siguiente material, con intervalo de ebullición más bajo el cual se

extrae después del plato 18 como aceite cíclico pesado, (3) el siguiente material con intervalo de ebullición más bajo y que se extrae del plato 13 como aceite cíclico ligero, (4) un material con intervalo de ebullición todavía menor que se extrae debajo del plato 5 como nafta pesada, y (5) los componentes más ligeros de la corriente proveniente del convertidor, los cuales salen del domo de la fraccionadora como vapor de hidrocarburo no condensado. Este material está compuesto por gasolina, gases de hidrocarburo ligero, vapor de agua y gases inertes.

Fig. 2.6 Esquema básico de una Fraccionadora Principal de una planta FCC.



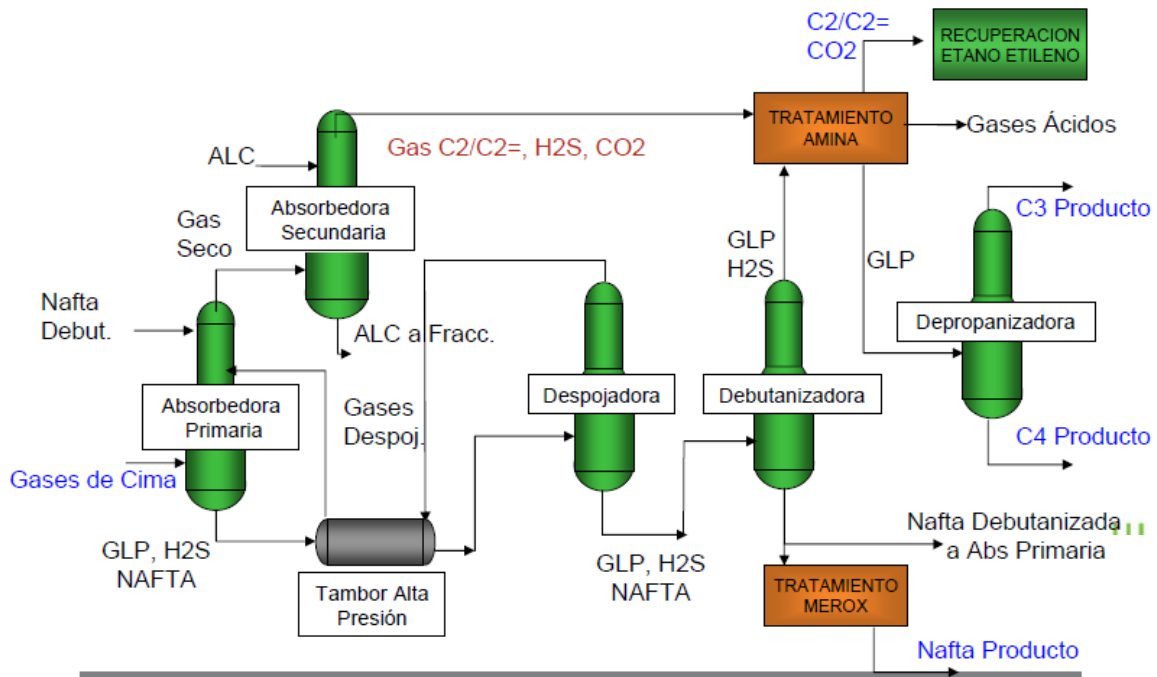
Los componentes más pesados que se separan en la fraccionadora principal, llámense Fondos, Aceite Cíclico Pesado, Aceite Cíclico Ligero y nafta pesada, son usados principalmente como corrientes de intercambio de calor, dada su alta temperatura (ACP Y Fondos) o como diluyentes (ACL) y como aceite esponja en la unidad recuperadora de vapores (Nafta pesada). El vapor del domo, que contiene toda la gasolina y los componentes más ligeros, fluye a través del sistema de enfriamiento para condensar parcialmente, los hidrocarburos más pesados. La mezcla líquido-vapor fluye desde los condensadores hasta el tanque de reflujo en donde se lleva a cabo una separación de fases, eliminándose el agua. Los hidrocarburos líquidos son bombeados hacia el plato superior de la fraccionadora como reflujo. Este reflujo fija la temperatura final de la gasolina producto, controlando la temperatura del vapor del domo. El hidrocarburo líquido que no es enviado como reflujo, es bombeado hacia el absorbedor primario localizado en la sección de recuperación de vapores. Los hidrocarburos gaseosos fluyen a través de un tanque separador al

compresor de gas húmedo desde donde son enviados a la sección de recuperación de vapores. La unidad recuperadora de vapor tiene como función separar los componentes más ligeros de la gasolina, llámense Propano/propileno, Butano/butilenos, Pentanos y Gas seco. Valiéndose, para ello, de una serie de columnas de destilación y compresores. La figura muestra un esquema típico de una Unidad Recuperadora de Vapores

Fig. 2.7 Esquema básico de la sección de recuperación de vapores de una planta FCC

## Unidad Recuperadora de Vapores (VRU)

5



## **3.0 VARIABLES Y CONDICIONES DE OPERACIÓN QUE AFECTAN EL RENDIMIENTO DE LA UNIDAD.**

Dentro de la industria de la refinación del petróleo, el proceso de desintegración catalítica fluida es el más complejo, pues involucra una serie de sistemas que interactúan dinámicamente estableciendo delicados equilibrios térmicos, químicos y mecánicos. Lo anterior implica que el cambio de una variable de proceso siempre tiene una respuesta que se manifiesta en el cambio de otras variables, cuyo efecto es el de compensar la perturbación inicial y compensar y restablecer el equilibrio inicial.

Se sabe que el equilibrio de mayor influencia es el equilibrio térmico y que la unidad operará de modo que siempre esté en balance de calor.

### **3.1 VARIABLES DE OPERACIÓN**

Las variables de operación del convertidor se agrupan en 2 categorías. Estas categorías son: variables dependientes y variables independientes. Se consideran variables independientes aquellas sobre las que el operador tiene control directo al ejecutar la acción de un controlador, y las variables dependientes aquellas sobre las que el operador no tiene control directo o cuyos cambios son consecuencia del cambio de una variable independiente.

Las variables de operación independientes son:

- Temperatura del “riser”
- Temperatura de precalentamiento de la carga.
- Flujo de carga
- Vapor de dispersión

Otras variables de operación independientes que no se consideran para el desarrollo de los modelos estadísticos.

- Flujo de reposición de catalizador
- Flujo de aire al regenerador
- Flujos de recirculación

### 3.1.1 TEMPERATURA DEL RISER (REACTOR)

Al aumentar el punto de ajuste de la temperatura del riser se le dará una señal a la válvula del catalizador regenerado para que aumente el flujo del catalizador caliente, lo necesario para lograr la temperatura deseada de salida del riser. Con el tiempo, la temperatura del regenerador se incrementará también, debido al incremento de temperatura de catalizador que es regresado al regenerador y debido al incremento de la capa de coque en la parte más caliente del riser. Cuando se alcanza un estado estable, tanto la circulación de catalizador como la temperatura del regenerador serán más altas que como eran cuando la temperatura del riser era más baja. El aumento de temperatura y de circulación de catalizador (cat/carga) dan como resultado un aumento en la conversión y producción de coque.

Comparado con las otras formas de aumentar la conversión, el incremento de la temperatura del riser produce el aumento más grande de gas seco y rendimientos de  $C_3$ 's, pero menor aumento en el rendimiento de coque. Esto hace del incremento de la temperatura del riser una forma atractiva de aumentar la conversión cuando la unidad está cerca del límite de la capacidad de suministro de aire, pero tiene cierta capacidad adicional para manejo de gases.

Con el aumento a la temperatura del reactor se presentan los siguientes efectos:

- Aumenta la conversión
- Aumenta ligeramente el rendimiento a gasolina
- Aumenta el rendimiento de gases
- Aumenta la relación catalizador/carga y la temperatura del regenerador.

### 3.1.2 TEMPERATURA DE PRECALENTAMIENTO DE LA CARGA.

La temperatura de precalentamiento de la carga tiene un efecto muy grande en la producción de coque, porque al reducir el calor suministrado por la carga al "riser" requiere un aumento de calor del catalizador en la circulación con la finalidad de vaporizar la carga y llevarla hasta la temperatura de reacción, y suministrar los requerimientos de calor de la reacción de fraccionamiento.

Cuando el convertidor catalítico está cercano al límite de producción de gas seco o  $C_2$ 'S, pero tiene capacidad adicional de combustión de coque, la reducción de la temperatura de precalentamiento es a menudo la mejor manera de aumentar la conversión, por el contrario, si el aire al convertidor está limitado, pero tiene una capacidad excesiva para ligeros, un precalentamiento alto (y temperatura alta del "riser") es usualmente el modo preferido de operación.

En la mayoría de los casos, la reducción del precalentamiento dará lugar a una temperatura más baja en el regenerador, porque el incremento inicial en la producción de coque debido a una alta circulación de catalizador no es suficiente para suministrar el incremento de calor que demanda el reactor.

### 3.1.3 VAPOR DE DISPERSIÓN.

El parámetro de diseño es 4% en peso de la carga alimentada, mismo que puede ser ajustado en función del tipo de carga alimentada, para asegurar una buena atomización de la misma y que el contacto entre la carga y el catalizador sea adecuado, la regla de operación es simple, carga no atomizada se deposita directamente sobre el catalizador disminuyendo su actividad y por lo tanto la conversión.

### 3.1.4 FLUJO DE CARGA AL RISER

A medida que se aumenta el flujo de carga al “riser”, las otras variables de operación independientes deben ajustarse para producir una menor conversión para que la unidad se mantenga dentro de los límites controlables tales como la capacidad del soplador de aire, la capacidad de circulación del catalizador, la capacidad del compresor de gas húmedo y la capacidad de procesamiento de olefinas.

La facilidad relativa de desintegración de las diferentes clases de hidrocarburos es como sigue:

- Olefinas
- Isoparafina
- Naftenos
- Parafinas
- Aromáticos

Aunque la relación **catalizador/carga** no es una variable operacional, merece especial atención pues de su valor depende en buena medida el rendimiento a productos, elevadas relaciones catalizador/carga y altas temperaturas pueden observar bajas conversiones y altos rendimientos a gas seco y coque. A un flujo constante de carga la relación catalizador/carga aumenta a medida que la circulación de catalizador aumenta. A una temperatura constante del riser, la conversión aumenta a medida que la relación catalizador/carga se incrementa, debido al aumento de contacto entre la carga y el catalizador. Relacionar la cantidad de catalizador en circulación y la carga permite tener una idea más clara de los cambios en la conversión asociados con el flujo de carga y de catalizador que considerándolos individualmente.

## 3.2 CALIDAD DE LA CARGA Y CATALIZADOR

### 3.2.1 GRADOS °API Y GRAVEDAD ESPECÍFICA

La gravedad específica y el °API, son los parámetros más fácil de medir y el más común en la industria del petróleo y existen los siguientes métodos: ASTM D 287, D 1298 y D 4052.

La densidad es definida como la masa por unidad de volumen de un líquido a 15°C (60°F); la gravedad específica, también conocida como densidad relativa, se define como la relación entre la densidad de un material a 15°C respecto a la densidad del agua a la misma temperatura. La gravedad API es una función de la gravedad específica representada por la siguiente ecuación:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{SG} - 131.5$$

Donde, SG equivale a la gravedad específica.

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

El °API por sí solo, es un parámetro que debe manejarse con cuidado, pues es altamente influenciado por la composición química y el peso molecular de la carga. Para una conversión dada, a medida que la °API aumenta, la carga se hace más liviana, aumentando su carácter parafínico, lo cual produce un aumento en la conversión (rendimiento de gasolina se incrementa) y el de coque disminuye.

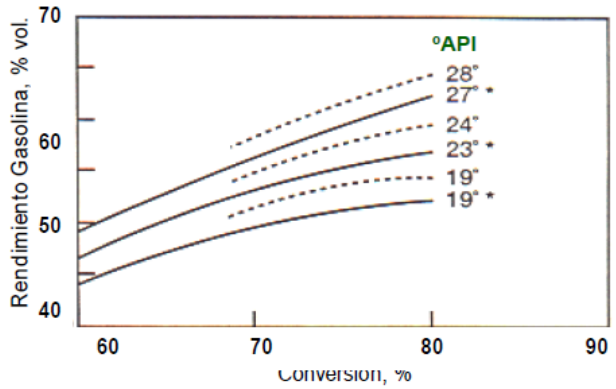


Fig. 3.1 Efecto del °API en la conversión a gasolina

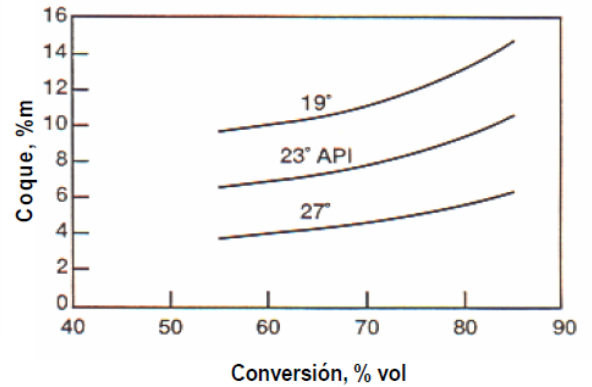


Fig. 3.2 Efecto del °API en la conversión a coque

Un análisis por espectrometría de masas nos permitiría conocer a detalle la distribución de los carbonos en la carga, parafínico, nafténico, y aromático. Este tipo de análisis no se realiza de manera continua en las refinerías. Afortunadamente existen correlaciones que ligan los grados °API con el contenido de carbonos parafínicos y aromáticos. La ventaja de este método consiste en que se puede tener una aproximación del tipo de carbonos en función de un solo parámetro.

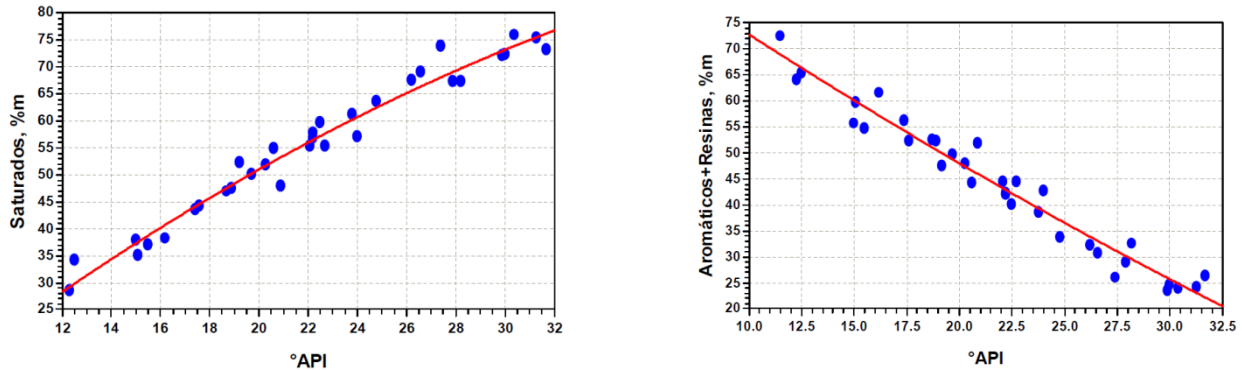


Fig. 3.3 Relación entre °API y el tipo de carbonos presentes en la carga

$$\% \text{ Saturados} = -0.0347 * \text{°API}^2 + 3.953 * \text{°API} - 14.133$$

$$\% \text{ Aromaticos} + \text{Resinas} = 0.012 * \text{°API}^2 - 2.847 * \text{°API} + 100.008.....(*)$$

- Correlaciones obtenidas del seminario “Consideraciones importantes del proceso FCC y sus variables de operación” Grace Davison,



### 3.2.2 RESIDUO DE CARBÓN

El contenido de Carbón Ramsbottom y Conradson (ASTM D 189 y 4530). El análisis mide la cantidad de residuo de carbón formado después de la evaporación y la pirolisis de productos del petróleo bajo condiciones controladas del ensayo. Proporciona una indicación de la tendencia de estos materiales a generar residuos (coque)

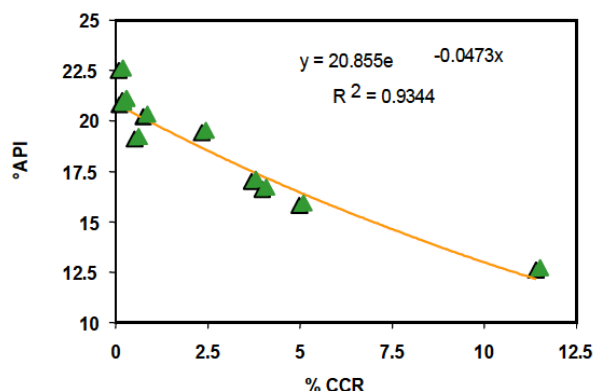


Fig. 3.4 Relación entre el CCR y el °API

El contenido de carbón no es una medida directa de la cantidad de coque que la carga puede generar, pues hidrocarburos parafínicos y nafténicos con muy alto peso molecular son craqueados fácilmente a las condiciones del proceso, a pesar de que sean incluidos dentro del valor de CCR medido en el laboratorio.

En el resultado de las pruebas de residuo de carbón, se incluyen los hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular, las resinas, los asfaltenos, los metales y otros residuos inorgánicos que pueden estar presentes en la carga. Como regla de “dedo” se sabe que del 30-60% del Carbón Conradson va al coque independientemente del nivel de conversión.

El efecto del valor del residuo de carbón, es aumentar la temperatura del regenerador y disminuir la conversión como una consecuencia del descenso de la relación de números de sitios activos del catalizador por unidad de carga (C/O). Cuando el residuo de carbón aumenta, los rendimientos de gasolina disminuyen debido a que el contenido de hidrógeno de la carga es más bajo (hidrocarburos altamente insaturados), al mismo tiempo se produce más coque.

### 3.2.3 FACTOR DE CARACTERIZACIÓN $K_{UOP}$

Es definido como la raíz cúbica del punto cúbico promedio de ebullición (CABP), en grados °F, dividido por su gravedad específica a 60°F (SG) (13). El factor  $K_{UOP}$  es definido como:

$$K_{UOP} = (CABP)^{1/3} / SG$$

El factor de caracterización  $K_{UOP}$ , es utilizado para definir la naturaleza del crudo y del gasóleo y determinar el tipo de hidrocarburos que prevalecen en su composición. Valores de K iguales o mayores de 12.5 es indicativo de hidrocarburos principalmente de carácter parafínico, mientras que iguales o menores a 10.5 son predominantes las estructuras aromáticas, los valores entre 10.5 y 12.5 son consideradas de carácter nafténico.

Es importante tener en cuenta, que las cargas a FCC contienen una mezcla muy compleja de hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos y que el factor K calculado es en realidad un promedio de los diferentes tipos de hidrocarburos presentes.

### 3.2.4 NÚMERO SA/K

El Número SA/K indica la cantidad de área superficial del catalizador que es requerida para producir una cantidad de conversión. Si todas las otras cosas permanecen igual, mientras menos área superficial se requiere para alcanzar la conversión deseada, las metas de selectividad y de calidad de productos son mejores. Un exceso en el área superficial proporciona una localización ideal para el depósito de níquel, vanadio y otros metales y causan el aumento del rendimiento de hidrógeno y coque. Por lo tanto, el área debería minimizarse tanto como sea posible.

$$NÚMERO \frac{SA}{K} = \frac{SA}{CONVERSION \text{ CINEMÁTICA MAT}}$$

Donde:

SA equivale al area superficial del catalizador de equilibrio en m<sup>2</sup>/g

Conv. Mat: resultado obtenido de un test de Microactividad.

### 3.2.5 CONTENIDO DE METALES

Los metales de las cargas de la FCCU son depositados completamente en el catalizador de craqueo fluidizado durante las reacciones de craqueo. El vanadio y el sodio causan una desactivación permanente del catalizador. El nitrógeno, por el contrario, es un veneno temporal.

### **Vanadio**

El vanadio es particularmente dañino para el comportamiento del catalizador, debido a que lo desactiva y causa el rendimiento de subproductos que lo deterioran. Se cree que se forma el ácido vanádico de los óxidos de vanadio en los regeneradores de las FCCU, en presencia de vapor.

### **Níquel**

El níquel es un catalizador de deshidrogenación fuerte, cerca de cuatro veces más fuerte que el vanadio. No causa una disminución en la actividad del catalizador. Cualquier aumento significativo de la cantidad de níquel en la carga es rápidamente vista por su efecto sobre el comportamiento de la FCCU. El elevado rendimiento de hidrógeno y el balance de calor de la unidad se ve afectado adversamente por el aumento del delta coque. La temperatura del regenerador aumenta bruscamente.

El cobre y el hierro son también catalizadores de deshidrogenación. El cobre es similar en fuerza al níquel, pero solo pequeñas cantidades se encuentran en la mayoría de crudos. El hierro es un catalizador de deshidrogenación muy débil.

Cuando se carga a la unidad una alimentación con muy alto contenido de níquel, es necesario inyectar frecuentemente en la carga, pasivadores líquidos de níquel, tal como el antimonio. Como el níquel, el antimonio se deposita sobre la superficie del catalizador y forma una aleación con éste. La aleación tiene una actividad deshidrogenante mucho menor que el níquel solo

### **Azufre**

El azufre no tiene un efecto sobre el comportamiento del catalizador de craqueo fluidizado, pero aumenta la tendencia que tienen las cargas a formar coque, por su aparición en el coque depositado sobre el catalizador gastado.

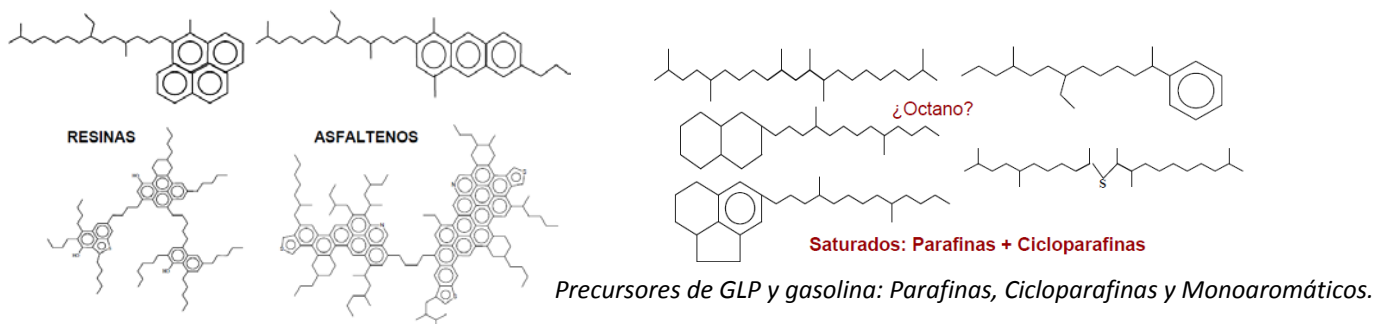
Aunque el azufre tiene poco efecto en el comportamiento del craquedor catalítico puede causar corrosión de los equipos de procesamiento de la refinería y serios problemas atmosféricos y de calidad de productos.

### 3.3 REGLAS GENERALES SOBRE LOS EFECTOS DE LA CARGA Y CATALIZADOR SOBRE LA CONVERSIÓN

Es ampliamente conocido que la carga a una unidad de FCC, presenta la mayor influencia en los rendimientos y en la calidad de los productos. Esta afirmación ha llevado a los diferentes operadores a tratar de predecir el comportamiento de la unidad, a partir de los diferentes análisis fisicoquímicos realizados a las cargas. Las cargas a las unidades de FCC están compuestas por cuatro grandes familias de hidrocarburos: Parafinas, olefinas, aromáticos y naftenos. A continuación algunos ejemplos, de la forma como estos hidrocarburos presentes en la carga afectan los rendimientos y la calidad de los productos.

- Cargas pesadas presentan una alta tendencia a producir coque afectando el balance de calor de la unidad.
- A medida que aumenta el peso molecular de la carga, más fácil y rápida es su ruptura.
- Cargas aromáticas presentan mayor tendencia a producir coque que las cargas parafínicas
- La presencia de níquel y vanadio, afecta el rendimiento a coque e hidrógeno. Estos metales mediante una secuencia de reacciones de deshidrogenación, ciclización y condensación generan productos pesados, conocido como coque contaminante.
- La composición química de la carga, afecta los rendimientos y la calidad de los productos. Hidrocarburos parafínicos, cicloparafínicos y monoaromáticos se rompen produciendo gasolina
- Cargas de carácter aromático producen menores rendimientos de gasolina que las cargas parafínicas, sin embargo, la gasolina tendrá un número de octano mucho más alto.
- Las cargas parafínicas producen mayor rendimiento de productos líquidos que las cargas nafténicas y aromáticas

Fig. 3.5 Precusores de: gas, gasolina, ACL y coque



Precusores de Coque, ACP y Residuo: Triaromáticos y más pesados.

El contenido de azufre presente en la carga, es encontrado en todos los productos. Por ejemplo: el azufre de carácter parafínico es convertido a  $H_2S$ . El azufre aromático presente en la carga, no es susceptible a las reacciones de cracking y se encontrará en los diferentes productos de FCC: gasolina, ALC, fondos. El azufre presente en el coque, es convertido en el regenerador a  $SO_x$ , el cual, sale mezclado con otros gases por la chimenea del regenerador y es enviado a la atmósfera. Las restricciones ambientales han llevado al uso de aditivos reductores de  $SO_x$ , convirtiendo este gas en  $H_2S$ .

El catalizador de FCC se encuentra permanentemente expuesto a la presencia de contaminantes, algunos como el vanadio producen una contaminación irreversible y otros como el nitrógeno una contaminación temporal. El nitrógeno básico presente en la carga, neutraliza los sitios activos del catalizador (sitios ácidos), disminuyendo su actividad. Se calcula que el 30% del nitrógeno total presente en la carga es de carácter básico. Este nitrógeno depositado en el catalizador es convertido en el regenerador a  $NO_x$ , quedando libre la superficie del catalizador.

A medida que la carga se hace más pesada, aumenta el contenido de contaminantes, es decir, aumentan los niveles de Vanadio, Níquel, Azufre, Nitrógeno, carbón Conradson, Hierro, Cobre, etc.

### **3.4 CATALIZADORES PARA DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA.**

El catalizador de craqueo fluidizado es un polvo fino y poroso compuesto de óxidos de silicio y aluminio. Otros elementos pueden estar presentes en muy pequeñas cantidades. Tanto los sitios ácidos del tipo Bronsted como Lewis, están asociados con el aluminio. Los sitios ácidos inician y aceleran las reacciones de carbocatión que causan la reducción del tamaño de las moléculas de los aceites del petróleo, a las condiciones del reactor, de una unidad de FCC. Cuando se airea con gas, el polvo adquiere la propiedad de parecer un fluido, lo que permite comportarse como un líquido. Esta propiedad permite, que el catalizador que circula entre el reactor y el regenerador tome el nombre de catalizador de craqueo fluidizado.

Además del silicio, aluminio y pequeñas cantidades de otros elementos, los catalizadores contienen sodio y generalmente tierras raras.

Los catalizadores están formados por partículas esféricas en un rango de tamaño extremadamente pequeño y normalmente están disponibles en grados tipo fino, mediano y grueso. Estos grados poseen un tamaño promedio de partícula (APS) de 58, 64 y 72 micrones, respectivamente.

Los catalizadores de craqueo fluidizado comprenden varios componentes, cada uno de los cuales está diseñado para mejorar el comportamiento total del catalizador. Alguno de los componentes influyen en la actividad y selectividad del catalizador. Otros, afectan la integridad de la partícula del catalizador y las propiedades de retención del mismo.

Los componentes contenidos en la mayoría de los catalizadores son: zeolita, arcilla, matriz activa y aglutinante. Los catalizadores pueden tener todos los componentes incorporados en una partícula o contener mezclas de partículas individuales, con diferentes funciones.

Los componentes de los catalizadores, sintetizados por los fabricantes, pueden variar en clase y cantidad. Más aún, su calidad debe ser cuidadosamente controlada.

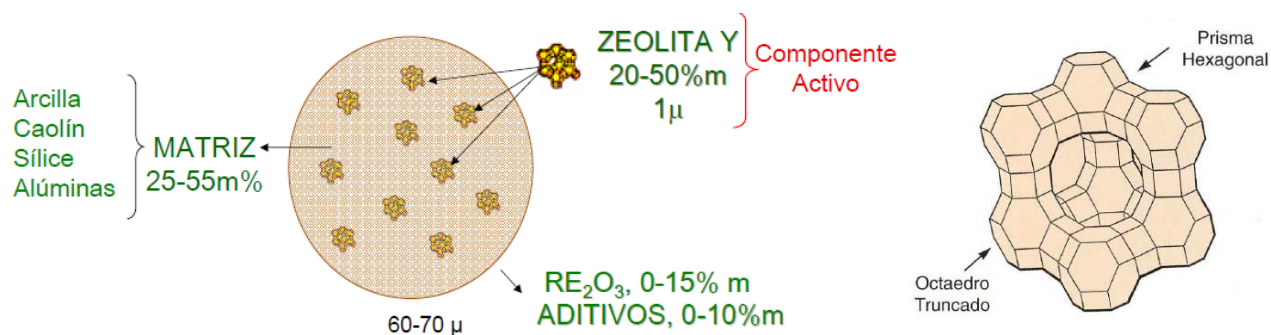


Fig. 3.6 Estructura básica del catalizador FCC donde se aprecian sus componentes principales y la estructura octaédrica truncada de la zeolita

### 3.4.1 EFECTOS Y PROPIEDADES DESEABLES DE LOS COMPONENTES DEL CATALIZADOR FCC

#### ZEOLITA.

- Capacidad de intercambio iónico
- Relación Si/Al entre 4-6 (densidad de sitios ácidos)
- Área superficial de la zeolita de 800-900 m<sup>2</sup>/g
- Alta estabilidad térmica e hidrotérmica ( efecto del contenido de tierras raras)

#### MATRIZ

- Es la parte amorfa que sostiene la zeolita
- Proporciona resistencia a la atracción
- Permite la difusión de las moléculas
- Protege la zeolita de los metales contaminantes

#### ARCILLA

- Sirve como medio de transferencia de calor
- Mejora la resistencia al envenenamiento y proporciona resistencia mecánica

## 4.0 QUÍMICA Y CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE CRAQUEO CATALÍTICO.

### 4.1 QUÍMICA DE LAS REACCIONES.

Las reacciones que se llevan a cabo durante el craqueo, implican la ruptura de enlaces carbono-carbono, con la subsecuente formación de moléculas de cadena más corta. El acuerdo general para explicar las reacciones de desintegración catalítica es a través de la formación de carbocationes.

#### ION CARBENIO

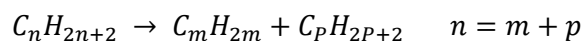


Las reacciones de formación del ion carbenio son iniciadas por el catalizador de craqueo. Los catalizadores de craqueo poseen sitios activos para donar protones o para remover iones hidruros. Los sitios ácidos de tipo Bronsted (donadores de protones) del catalizador proporcionan los protones, y los sitios ácidos de tipo Lewis remueven el ion hidruro.

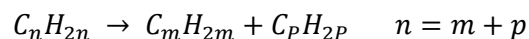
Las reacciones son catalizadas por ácidos a través del mecanismo de formación y transformación de iones carbonio principalmente. Debido a su endotermicidad, termodinámicamente son favorecidas por altas temperaturas.

En general las reacciones que se llevan a cabo son:

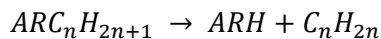
- Rompimiento de parafinas para dar olefinas y parafinas más pequeñas



- Rompimiento de olefinas, que produce olefinas más pequeñas



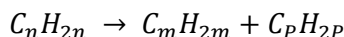
- Dealquilacion de alquilaromáticos



- Rompimiento del grupo alquilo de una molecula alquilaromática

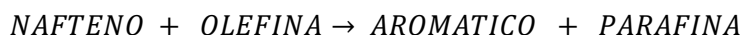


- Rompimiento de cicloparafinas que produce olefinas



Simultáneamente ocurren reacciones secundarias como:

- Transferencia de hidrógeno



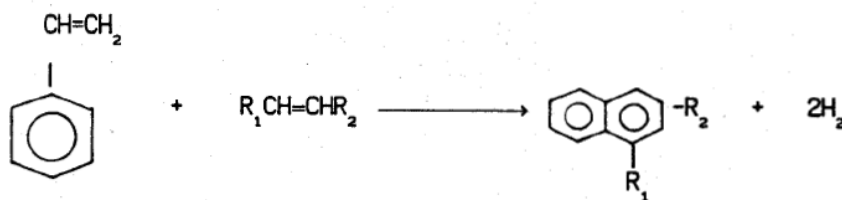
- Isomerización



- Transferencia del grupo alquilo



- Condensación.

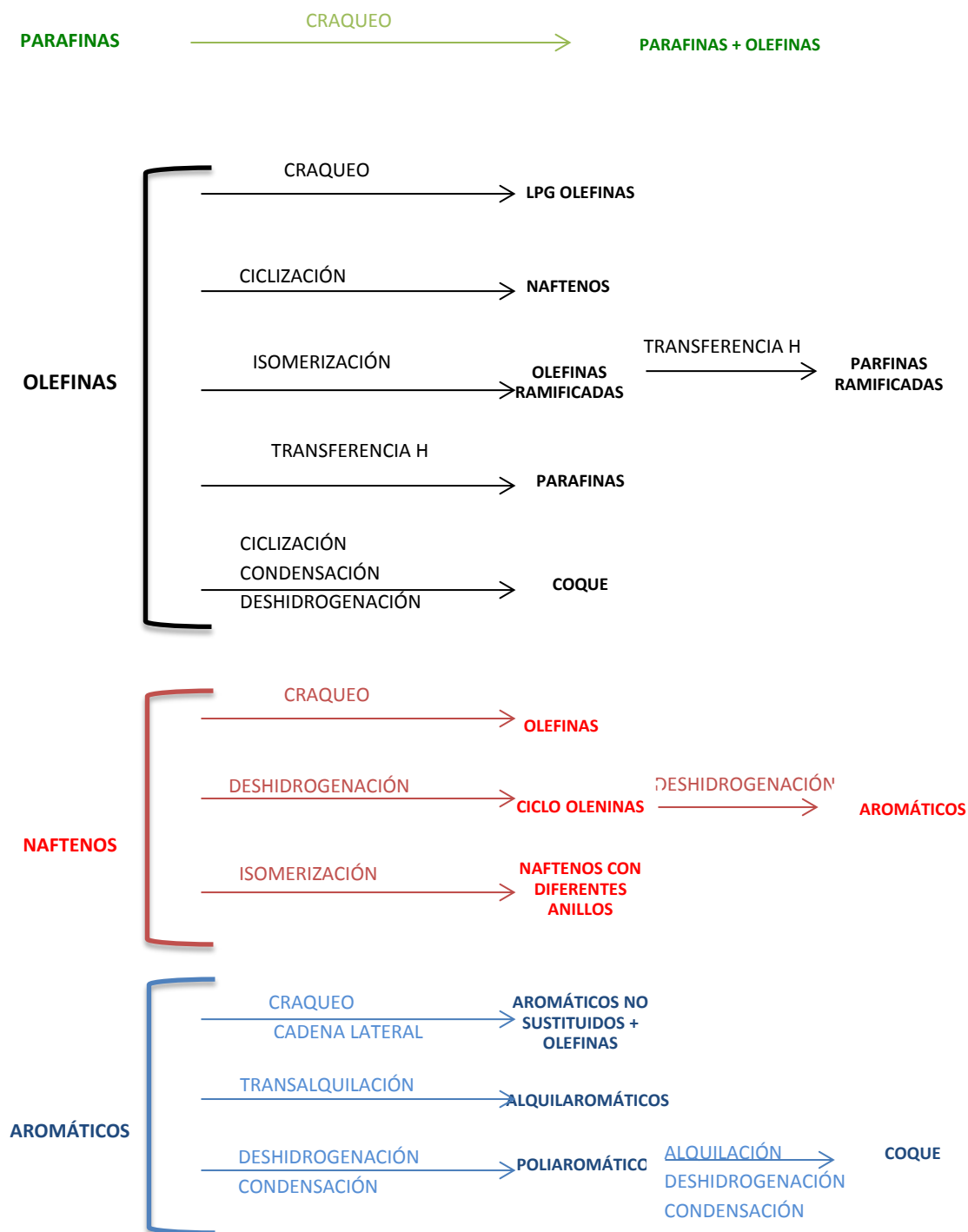


En general las reacciones de desintegración catalítica no están limitadas por el equilibrio químico bajo las condiciones de reacción a nivel industrial; en el equilibrio los hidrocarburos serían completamente degradados a grafito e hidrógeno. En contraste las reacciones laterales como la isomerización, dealquilación de aromáticos y rearrreglo de grupos alquílicos sólo pueden llevarse hasta cierto grado bajo condiciones industriales. Las reacciones de alquilación, hidrogenación de aromáticos y polimerización de olefinas (excepto etileno) no ocurren en grado apreciable. Las reacciones de desintegración son endotérmicas, las isomerizaciones tiene calores de reacción muy pequeños y las reacciones de transferencia de hidrógeno son exotérmicas. En el proceso de desintegración las reacciones endotérmicas siempre predominan, dependiendo de la magnitud del calor de reacción, del tipo de carga, el tipo de catalizador y las condiciones de reacción. Paralelamente a las reacciones catalíticas, también se llevan a cabo reacciones de craqueo térmico que ocurren a través del mecanismo de radicales libres, que tienen la característica de fragmentar



las cadenas de hidrocarburos hacia la parte externa de la molécula con lo que preferentemente se forman hidrocarburos ligeros constituyentes del gas seco. (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>'s).

Fig. 4.1 Principales Reacciones de craqueo catalítico.



## 4.2 MECANISMOS DE REACCIÓN

Mientras la desintegración térmica se efectúa por medio de radicales libres, la desintegración catalítica involucra básicamente la formación de iones carbonio/carbenio. Un ion carbonio es una molécula de hidrocarburo que presenta una carga positiva como resultado de la eliminación de un par electrónico de un átomo de carbono, mientras que un ion carbenio se forma por la adición de un protón a una parafina. Estos iones pueden formarse de diferentes formas, pero en el proceso de desintegración de gasóleos, se forman principalmente a partir de hidrocarburos saturados.

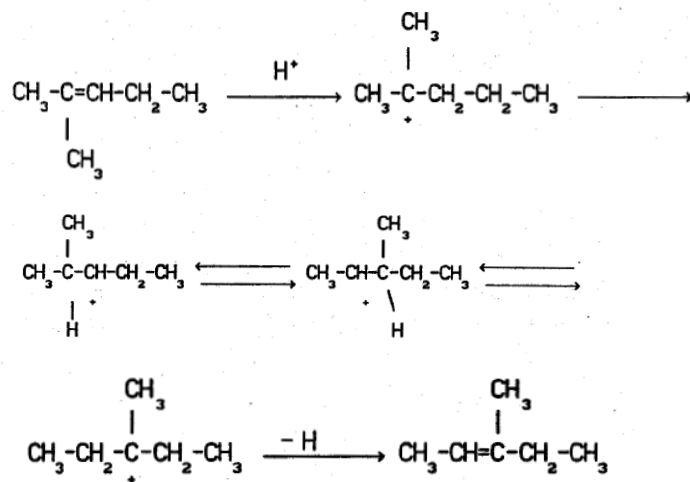
Ión carbenio



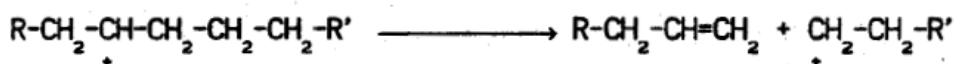
Ión carbonio



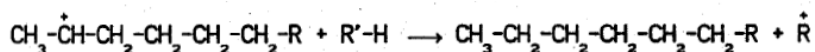
Los iones carbonio se pueden re arreglar de formas mas estables que conducen a reacciones de isomerización.



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

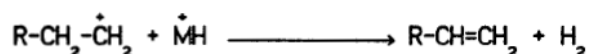


La abstracción de hidruro es otra de las reacciones de mayor importancia de los iones carbonio.



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

Las reacciones de deshidrogenación, catalizadas principalmente por los metales pesados como el Ni, Cu y V, tienen el siguiente esquema.



#### TRANSFERENCIA DE HIDROGENO

Las reacciones de transferencia de hidrógeno son muy importantes en el proceso de desintegración catalítica, ya que están involucradas en muchas de las reacciones secundarias y la composición del producto final depende de la velocidad relativa de estas reacciones. La transferencia de hidrógeno reduce la cantidad de olefinas en el producto, incrementa la selectividad a gasolina, influye en la calidad de la gasolina y contribuye a la formación de coque y consecuentemente a la desactivación del catalizador. En términos de calidad de la gasolina, la formación de aromáticos es benéfica ya que éstos son los que tienen mayor número de octano. Sin embargo, la pérdida de olefinas y naftenos resulta en una pérdida neta de octano, además de que algunos de los aromáticos formados son parte del aceite cíclico ligero y contribuyen a la formación de coque.

#### FORMACIÓN DE COQUE.

La rápida desactivación de los catalizadores ocurre cuando una especie carbonosa, el coque, se forma y deposita en la superficie catalítica. La actividad puede recuperarse mediante la combustión del coque depositado. El coque se forma en casi todas las reacciones catalíticas de conversión de hidrocarburos y consiste de anillos aromáticos mono y policíclicos deficientes en hidrógeno conectados por fragmentos alifáticos y alicíclicos con características similares al grafito. En el coque están presentes compuestos como carbono, hidrógeno, azufre y oxígeno, con un peso molecular entre 940 a 1010.

El mecanismo de formación de coque es bastante complejo e involucra una secuencia de reacciones tales como adsorción, deshidrogenación, condensación-polimerización y ciclización de fragmentos deficientes de hidrógeno para formar residuos polinucleares

## 4.3 CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE CRAQUEO

En virtud de que los gasóleos empleados como materia prima para el proceso de desintegración catalítica están constituidos por una gran variedad de hidrocarburos, es difícil establecer una ruta única de reacción, y por lo tanto un modelo cinético único que describa a detalle la cinética de la desintegración catalítica, no obstante se han propuesto algunos modelos que simplifican y hacen manejable el problema cinético.

### 4.3.1 MODELOS CINÉTICOS BASADOS EN EL AGRUPAMIENTO DE PSEUDOCOMPONENTES.

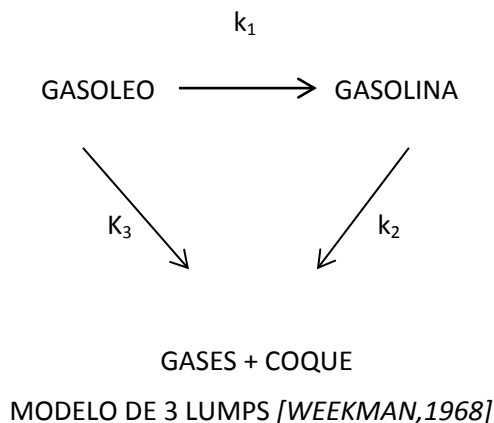
La descripción de mezclas complejas de hidrocarburos mediante el agrupamiento de un gran número de compuestos en un número pequeño de pseudocomponentes o “lumps” se ha utilizado ampliamente para proporcionar una idea aproximada de la estequiometría termodinámica y cinética de dichas mezclas.

Existen reportadas en la literatura varias formas de agrupar los pseudocomponentes, en el caso de la desintegración catalítica se acostumbra el agrupamiento con base en intervalos de ebullición, de este modo la gasolina es un pseudocomponente o “lump” con intervalo de ebullición entre 34 y 220 °C.

En el proceso de desintegración catalítica, el primer modelo basado en la técnica de pseudocomponentes fue propuesto por Weekman hace 40 años, a partir de entonces se han propuesto modelos que incluyen mas “lumps” como los que se describen a continuación.

### 4.3.1.1 MODELO DE 3 LUMPS.

Weekman y Nace (1970) agruparon todos los productos de la desintegración catalítica en un sistema de 3 lumps: la carga no convertida, la gasolina, y los gases ligeros mas coque. La ventaja de este modelo radica en el hecho de que reduce los productos de la desintegración del gasóleo a solo dos componentes y por lo tanto es más sencillo de entender la interacción entre las variables de operación. La desventaja principal del modelo es que agrupa al coque con los gases.



Para este modelo se consideró una reacción de segundo orden para la desintegración del gasóleo ( $y_1$ ) y de primer orden para la gasolina ( $y_2$ ), basado en el estudio realizado por Blandig (1953).

Las ecuaciones de velocidad son las siguientes:

$$\frac{dy_1}{dt} = -k_1 y_1^2 \phi - k_3 y_1^2 \phi = -(k_1 + k_3) y_1^2 \phi = -k_0 y_1^2 \phi$$

$$\frac{dy_2}{dt} = k_1 y_1^2 \phi - k_2 y_2 \phi = (k_1 y_1^2 - k_2 y_2) \phi$$

$$\frac{dy_3}{dt} = (k_3 y_1^2 + k_2 y_2) \phi$$

Para la desactivación del catalizador se utilizan los modelos de primer orden y de orden N.

$$\phi = e^{-k_d t_c} \text{ primer orden}$$

$$\phi = t_c^{-N} \text{ orden N}$$

Al resolver el sistema de ecuaciones diferenciales, se obtiene el rendimiento de gasolina en función de las constantes cinéticas  $k_1$  y  $k_2$  con respecto de la constante global de desintegración  $k_0$  de la siguiente manera.

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

Donde:

$$r_1 = \frac{k_1}{k_0} \quad r_2 = \frac{k_2}{k_0}$$

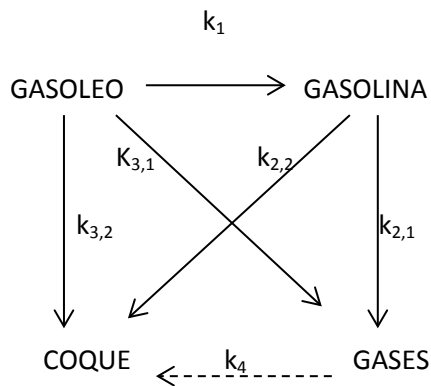
$Ein(x)$  es la función integral exponencial definida como:

$$Ein(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^x}{x} dx = \gamma + \ln x + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n \cdot n!} = \gamma + \ln x + \frac{x}{1 \cdot 1!} + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} + \dots$$

$\gamma = \text{Constante de Euler} = 0.5772156649$

#### 4.3.1.2 MODELO DE 4 PSEUDOCOMPONENTES.

Yen y Colaboradores (1987) y Lee (1989) propusieron un esquema similar al de 3 lumps, con la diferencia de que consideraron de manera independiente al coque de los gases, para la desactivación se considera el modelo exponencial.



Los rendimientos para gasóleo y lumps con las siguientes constan

Modelo de 4 Lumps

ilares al modelo de 3

Yen y Cols 1987, Lee y Cols 1989

$$k_0 = k_1 + k_3$$

$$k_3 = k_{3,1} + k_{3,2}$$

$$k_2 = k_{2,1} + k_{2,2}$$

Para los gases ( $y_3$ ) y el coque ( $Y_4$ ) se tienen las siguientes ecuaciones de velocidad de reacción:

$$\frac{dy_3}{dt} = (k_{3,1}y_1^2 + k_{2,1}y_2)\phi$$

$$\frac{dy_4}{dt} = (k_{3,2}y_1^2 + k_{2,2}y_2)\phi$$

Lee (1989) consideraron que no existe interacción entre los gases y el coque, sin embargo Yen y Colaboradores (1987) si la toman en cuenta e introducen la constante  $k_4$

Basados en este modelo Yen y colaboradores propusieron un modelo similar al de Weekman para estimar el rendimiento a gasolina.

$$y_4 = 1 - a(1 - r_1)(1 - \epsilon) - \frac{r_1(r_{34} - br_2)}{r_{34} - r_2} e^{(r_2 - r_2/1 - \epsilon)} - \frac{r_1 r_2 (r_{34} - br_2)}{r_{34} - r_2} e^{(-r_2/1 - \epsilon)}$$

$$\left[ Ein\left(\frac{r_2}{1 - \epsilon}\right) - Ein(r_2) \right] - \left[ (1 - a)(1 - r_1) - \frac{r_1 r_2 (1 - b)}{r_{34} - r_2} e^{(r_{34} - r_{34}/1 - \epsilon)} \right]$$

$$- \left[ (1 - a)(1 - r_1) - \frac{r_1 r_2 r_4 (1 - b)}{r_{34} - r_2} e^{(-r_{34}/1 - \epsilon)} \right] \left[ Ein\left(\frac{r_{34}}{1 - \epsilon}\right) - Ein(r_{34}) \right]$$

Yen también propuso un esquema de 4 y 3 lumps para el butano y el aceite cíclico ligero (ACL) con ecuaciones de rendimiento similares a las presentadas para gasolina.

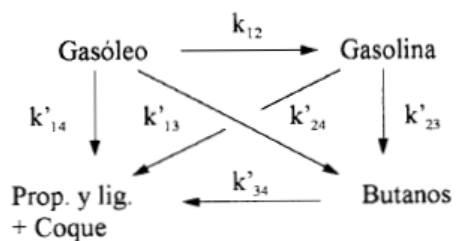


Figura 2.3. Modelo de 4 lumps  
(Yen, 1989)

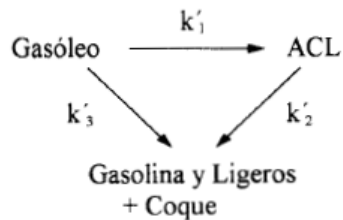


Figura 2.4. Modelo de 3 lumps para el ACL  
(Yen, 1989)

En general los modelos cinéticos pueden ser planteados con la complejidad que se desee, no obstante, todos ellos deben ser sustentados y avalados con información experimental resultante de estudios a nivel laboratorio, planta piloto e información estadística obtenida de las unidades comerciales.



### 4.3.2 PARÁMETROS REPORTADOS PARA LOS MODELOS CINÉTICOS.

El modelo de 3 lumps es el que más se ha utilizado para estudios cinéticos debido a que es el que contiene el menor número de parámetros por estimar (3 constantes cinéticas y una de desactivación comúnmente). En la tabla se resumen algunos datos reportados en la literatura. En esta tabla se observa que existen diferencias notables en los valores absolutos de las constantes cinéticas reportadas, las cuales se deben principalmente al uso de diferentes tipos de reactores, condiciones de operación, catalizadores y cargas. Sin embargo, también se observa que las constantes cinéticas en los experimentos en reactores MAT y en reactores a nivel piloto mantienen el mismo orden de magnitud para cada nivel experimental. Los valores son más pequeños a escala MAT. A pesar de esto, la selectividad a gasolina (relación de las constantes  $k_1/k_0$ ) se mantiene muy semejante en el intervalo de 0.75-0.85.

Tabla 4.1. Resumen de parámetros cinéticos del modelo de 3 lumps  
(Sedran, 1994; Forissier y cols, 1989)

Reactor	T (°C)	$k_0$	$k_1$	$k_2$	$k_d$	$k_1/k_0$
MAT	482	0.0011 -	0.0022 -	0.00033 -	0.001 -	0.785 -0.845
		0.0028	0.0093	0.00083	0.00052	
	482	0.0063	0.005	0.0005	0.0012	0.79
	483	0.0015 -	-	0.010 -	-	0.82 - 0.90
		0.0020		0.025		
Piloto	510-538	0.36 - 0.70	0.27 - 0.52	0.03 - 0.52	0.13 - 0.21	0.74 - 0.75
	520	0.19	0.12	0.0066	1.58	0.63
	500	0.23	0.18	0.032	4.47	0.78
	500-550	0.40 - 0.50	0.30	0	-	0.60 - 0.75

## 5.0 OBTENCIÓN DE UN MODELO EMPÍRICO DE CONVERSIÓN A LOS PRINCIPALES PRODUCTOS DE LA DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA

Los datos que se recolectaron para este estudio comprenden de enero a diciembre de 2009, los datos provienen de los reportes de laboratorio de la planta y de la compañía proveedora del catalizador Grace-Davison, y los correspondientes al sistema SCADA (*Supervisory Control And Data Acquisition*), que contiene la información sobre las corrientes, temperaturas, presión y conversión de toda la planta.

Es el propósito de esta tesis obtener un modelo empírico de conversión a los diferentes productos de la desintegración catalítica que incluya las variables de operación más comunes, así como las características de la carga y del catalizador. Se opta por este esquema ya que un modelo cinético formal requiere de caracterizaciones fisicoquímicas completas de la carga. Normalmente en una planta en operación hay cambios constantes de las variables y condiciones de operación, y realizar caracterizaciones completas constantemente no resulta práctico. Sin embargo aplicaremos el modelo cinético ya descrito anteriormente usando los datos que se disponen y calculando las nuevas constantes cinéticas.

### 5.1 APLICACIÓN DEL MODELO CINÉTICO DE 3 PSEUDOCOMPONENTES.

El modelo de 3 pseudocomponentes es el más sencillo, sin embargo utilizaremos este esquema ya que el proceso está orientado básicamente a producir gasolina

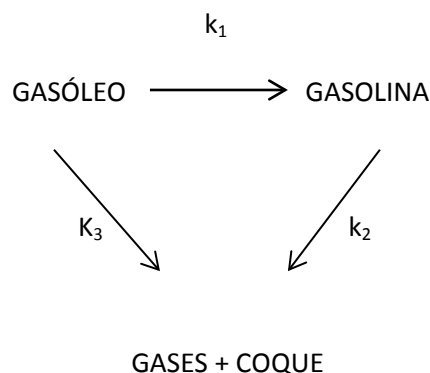


Fig. 5.1 Esquema de 3 lumps

La tabla 5.1 muestra las constantes cinéticas para el modelo de 3 y 4 Lumps calculadas por Anchyeta [1]. Con base en esto se puede obtener la curva de rendimiento a gasolina y coque de la carga. Para su estudio Anchyeta utiliza gasóleos que serían considerados típicamente pesados, API <22 o intermedios API <25, y actualmente la planta catalítica FCC-II de Tula opera con gasóleos típicamente ligeros API > 25.

Tabla 5.1 parámetros de los modelos cinéticos de 3 y 4 Lumps 2@ 548°C y C/O =4

Parámetro	3 Lumps	4 Lumps
$K_1$ frac. Peso <sup>-1</sup> hr <sup>-1</sup>	44.119	44.123
$K_2$ hr <sup>-1</sup>	2.592	2.494
$K_{2,1}$ hr <sup>-1</sup>	-	1.904
$K_{2,2}$ hr <sup>-1</sup>	-	0.590
$K_3$ frac. Peso <sup>-1</sup> hr <sup>-1</sup>	14.459	14.677
$K_{3,1}$ frac. Peso <sup>-1</sup> hr <sup>-1</sup>	-	10.935
$K_{3,2}$ frac. Peso <sup>-1</sup> hr <sup>-1</sup>	-	3.742
$K_4$ hr <sup>-1</sup>	-	-
$K_d$ hr <sup>-1</sup>	6.401	6.551

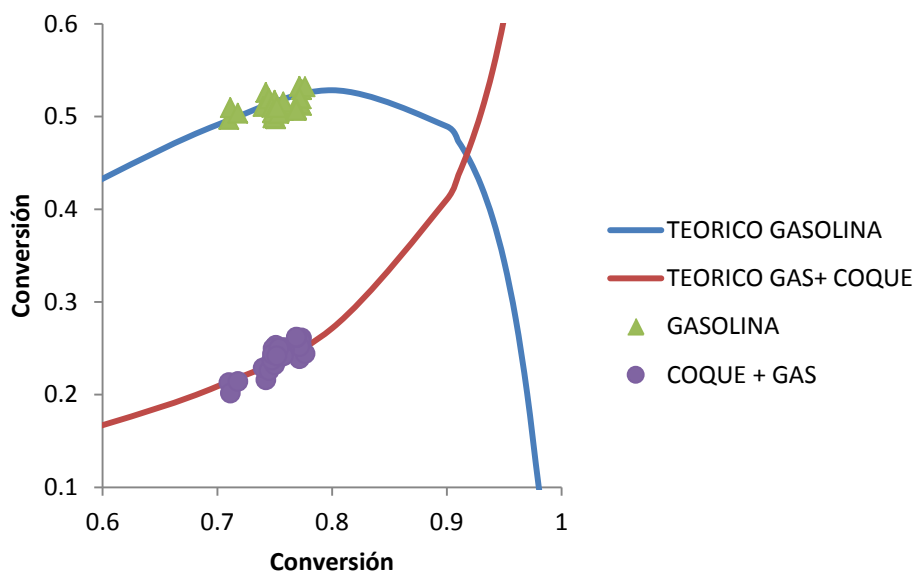


Fig. 5.2 Curva de rendimiento teórico vs experimental para CARGA PESADA

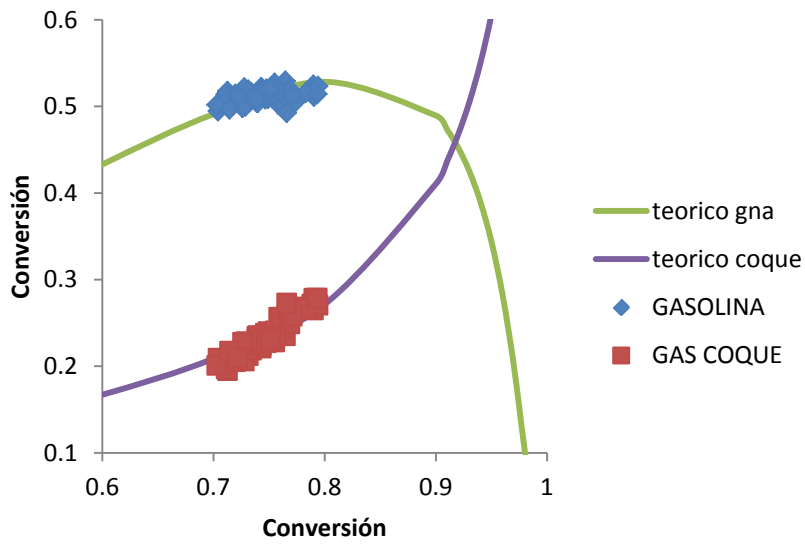


Fig. 5.3 Curva de rendimiento teórico vs experimental para CARGA INTERMEDIA

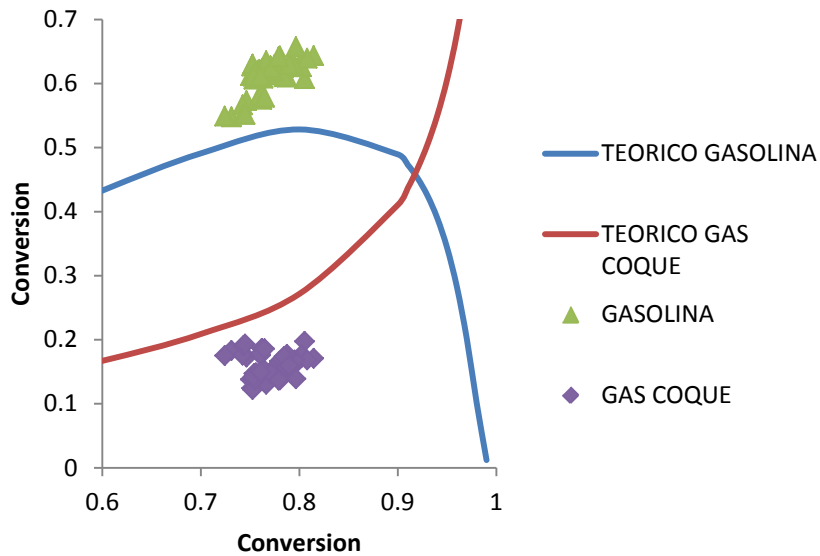


Fig. 5.4 Curva de rendimiento teórico vs experimental para CARGA LIGERA

El modelo cinético nos brinda valiosa información del rendimiento esperado en la planta aunque quizá no con la precisión necesaria. El tipo de carga que se utilizó para la obtención de las constantes cinéticas explica en gran medida las desviaciones observadas, sin embargo, una observación a detalle nos muestra que aún existen desviaciones del modelo en las cargas pesadas e intermedias, esto provocado en gran medida porque el modelo está hecho para el caso en que la temperatura de reacción, la composición y flujo de la carga se mantienen constantes, caso contrario a lo que ocurre en la planta en operación.

Lo siguiente que procede entonces, es obtener las constantes cinéticas para una carga típicamente ligera a partir de una caracterización completa de la carga según el modelo propuesto por Anchyeta.

Tabla 5.2 Caracterización completa de carga típicamente ligera a la unidad FCC-II

CARATERIZACION TIPICA DE LA CARGA		
<b>Peso especifico</b>		0.886
<b>°API</b>		27.70
<b>Kuop</b>		12.12
<b>Destilacion ASTM D-1160</b>		
<b>TIE</b>	°C	290
<b>10% vol</b>	°C	350
<b>30% vol</b>	°C	400
<b>50% vol</b>	°C	428
<b>70% vol</b>	°C	456
<b>90% col</b>	°C	489
<b>TFE</b>	°C	512
<b>Destilables @ 380 °C</b>	% vol	22
<b>Metales Fe</b>	Ppm	0.48
<b>Ni</b>	Ppm	0.11
<b>Cu</b>	Ppm	0.01
<b>V</b>	Ppm	3.11
<b>Na</b>	Ppm	3.26
<b>Factor Metal</b>		4.79
<b>Carbon Ramsbottom</b>	% peso	0.03
<b>Azufre</b>	% peso	0.07
<b>Temperatura Anilina</b>	°C	98
<b>Indice Refracion</b>		1.4727
<b>Nitrogeno total</b>	Ppm	130
<b>Peso Molecular (1)</b>	g/mol	386
<b>Dist. Carbonos (2)</b>		
<b>Parafinico</b>		43.4
<b>Naftenico</b>		38.5
<b>Aromatico</b>		18.2

(1) Según API 2B2.1

(2) n-d-m (índice de refracción, peso específico y masa molecular). Según ASTM D 3238

$$k_1 = 278.926C_A^{-0.9} \left(\frac{C_P}{C_N}\right)^{-0.151} S^{0.068} N^{0.018}$$

$$k_2 = 3.02 - \frac{7.583}{C_A} - 0.07 \ln\left(\frac{C_P}{C_N}\right) + 0.485S - 16.727N$$

$$k_3 = 32.801C_A^{-0.708} \left(\frac{C_P}{C_N}\right)^{0.072} S^{0.034} N^{0.045}$$

CONSTANTES OBTENIDAS	
<b>K1</b>	16.193
<b>K2</b>	0.454
<b>K3</b>	3.537

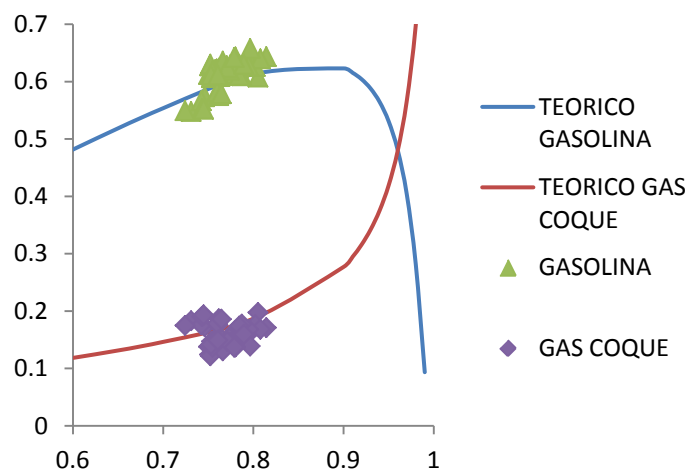


Fig. 5.5 Gráfico de rendimiento teórico vs Experimental con nuevas constantes cinéticas

Como se observa en el gráfico las nuevas constantes cinéticas describen mejor el rendimiento experimental para una carga típicamente ligera. Las múltiples variables involucradas en el proceso provocan la dispersión de puntos observada, a diferencia del modelo obtenido del laboratorio donde se tiene un mejor control de las variables implicadas; por otra parte, estadísticamente el modelo es muy bueno, ya que, para un conjunto de datos seleccionado, registra valores de desviación estándar de 0.88 unidades de conversión respecto al valor observado, y un error promedio de 1.18 unidades de conversión entre el valor calculado y observado, según consta en las tablas que se incluyen en el apéndice, donde también se compara el modelo cinético y el modelo empírico.

## 5.2 MODELO EMPÍRICO

Los datos empleados para el desarrollo de los modelos empíricos son tomados de los datos de producción y operación de la planta y de los reportes de caracterización del catalizador. De estas fuentes de datos se reúne un conjunto de 33 datos experimentales que se distribuyen de enero a diciembre del 2009 y que están en relación a la frecuencia de caracterización del catalizador (3 veces por mes) y que básicamente es el factor limitante para la recopilación de datos. Considerando que se usa el análisis de regresión lineal múltiple como técnica para desarrollar los modelos empíricos, el conjunto de los 33 datos cumple con el requisito de cantidad suficiente de datos y de distribución aleatoria uniforme.

La metodología básica para el desarrollo de los modelos consiste en probar diferentes configuraciones o arreglos para cada modelo; es decir, se agregan o se eliminan variables en función del beneficio o significancia para la regresión (stepforward y stepback), contrastando los resultados estadísticos con los criterios de operación y efectos de las variables de operación, que se describen en el capítulo 3 de este trabajo. En esta tesis se presentan las mejores configuraciones encontradas y se hacen comentarios y conclusiones respecto a las tendencias observadas.

Algunos de los datos de producción fueron eliminados básicamente por el hecho de que en ciertos periodos de tiempo la planta se halla por debajo de su nivel operativo de 24000 BPD lo que causa que puedan aparecer ciertos huecos en los periodos de tiempo.

Dado que el craqueo catalítico es un proceso sumamente complejo, los cambios en las variables y condiciones de operación no siempre se reflejan inmediatamente habiendo pues un periodo de estabilización de la planta por lo que los balances de materia no siempre suelen ajustarse al 100%. Finalmente, los modelos que se pretende desarrollar, incluyen o tratan de incluir las variables que consideran las más relevantes para determinar la conversión a los diferentes productos teniendo que contrastar y valorar su utilidad respecto a los resultados estadísticos. Se opta entonces por un método de regresión lineal múltiple como esquema para los modelos dada su relativa sencillez y los buenos resultados que ofrece.

En las tablas del apéndice se muestran el conjunto o serie de datos que finalmente se utilizó para el desarrollo de los modelos.

### 5.2.1 REGRESIÓN LINEAL MÚLTIPLE.

El Análisis de Regresión es una técnica estadística para la detección y el modelado de relaciones entre dos o más variables.

En la Regresión Lineal Múltiple, se admite que una variable  $Y$  cualquiera puede ser explicada por una combinación lineal de otras variables  $X$ . La forma general del modelo, es:

$$y = \beta_0 + \beta_1 * x_1 + \beta_2 * x_2 \dots + \beta_k x_k + \varepsilon$$

De acuerdo con esto la variable dependiente ( $Y$ ) se interpreta como una combinación lineal de un conjunto de  $K$  variables independientes ( $X_k$ ), cada una de las cuales va acompañada de un coeficiente ( $\beta_k$ ) que indica el peso relativo de esa variable en la ecuación, Cada  $\beta_k$ , significa el cambio en el valor esperado de la variable dependiente o explicada ( $Y$ ), por una unidad de incremento en  $X_k$ , cuando las demás variables independientes incluidas en el modelo, permanecen constantes. Si el alcance del modelo admite que el valor para todas las variables independientes pueda ser cero, el parámetro  $\beta_0$  indica el valor esperado de  $Y$  cuando todas las  $X_k$  toman ese valor. En caso contrario, no tiene significado como término separado en el modelo de regresión.

La ecuación incluye además un componente aleatorio (los residuos:  $\varepsilon$ ) que recoge todo lo que las variables independientes no son capaces de explicar.

El Modelo de Regresión Múltiple, por su método de ajuste, está restringido al cumplimiento de los siguientes supuestos:

a) Las variables explicativas o predictivas del modelo deben ser linealmente independientes. Es decir, no debe ser posible que una variable independiente sea explicada por una combinación lineal de las otras.

b) Los términos de error o las perturbaciones del modelo deben distribuirse con media cero, varianza constante y ser independientes entre sí.

Por medio de mínimos cuadrados se pueden obtener los coeficientes del modelo, no es objeto de la tesis desarrollar el procedimiento, solo se incluyen las ecuaciones generales para resolverlo según lo publicado en. [7]

El modelo es:



$$y = \beta_0 + \beta_1 * x_1 + \beta_2 * x_2 \dots + \beta_k x_k + \varepsilon$$

Y la ordenada al origen

$$\beta'_0 = \beta_0 + \beta_1 \bar{x}_1 + \beta_2 \bar{x}_2 + \dots + \beta_k \bar{x}_k$$

Donde  $\bar{x}_i = (1/n) \sum_{j=1}^n x_{ij}$  el modelo se transforma en:

$$y_j = \beta'_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i (x_{ij} - \bar{x}_i) + \epsilon_j \quad j = 1, 2, \dots, n$$

Y la función de mínimos cuadrados es:

$$L = \sum_{j=1}^n \left[ y_j - \beta'_0 - \sum_{i=1}^k \beta_i (x_{ij} - \bar{x}_i) \right]^2$$

$$S_{ij} = \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

$$S_{rs} = \sum_{j=1}^n (x_{rj} - \bar{x}_r)(x_{sj} - \bar{x}_s)$$

$$S_{iy} = \sum_{j=1}^n y_j (x_{ij} - \bar{x}_i)$$

Los estimadores de mínimos cuadrados para  $\beta_k$  deben satisfacer.

$$\left. \frac{\partial L}{\partial \beta'_0} \right|_{\beta_k} = -2 \left[ \sum_{j=1}^n y_j - \hat{\beta}'_0 - \sum_{u=1}^k \hat{\beta}_u (x_{uj} - \bar{x}_u) \right] = 0$$

$$\left. \frac{\partial L}{\partial \beta'_i} \right|_{\beta_k} = -2 \left[ \sum_{j=1}^n y_j (x_{ij} - \bar{x}_i) - \hat{\beta}'_0 (x_{ij} - \bar{x}_i) - \sum_{u=1}^k \hat{\beta}_u (x_{uj} - \bar{x}_u) (x_{ij} - \bar{x}_i) \right] = 0$$

Simplificando las ecuaciones, se obtienen las ecuaciones normales de mínimos cuadrados

$$n \hat{\beta}'_0 = \sum_{j=1}^n y_j$$

$$\hat{\beta}_1 S_{i1} + \hat{\beta}_2 S_{i2} + \dots + \hat{\beta}_k S_{ik} = S_{iy} \quad i = 1, 2, \dots, k$$

La solución de las ecuaciones serán los estimadores de los mínimos cuadrados  $\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1, \dots, \hat{\beta}_k$

Para determinar los parámetros del modelo se hace uso del paquete de “Regresión” en el apartado de “Análisis de datos” del programa “Excel”. Usando la herramienta el programa nos arroja los coeficientes del modelo y la tabla ANOVA correspondiente, también genera los gráficos de residuales y de probabilidad normal.

### 5.2.1.1 PRUEBAS DE AJUSTE DEL MODELO.

Los criterios de validación del modelo constan de 3 partes (1) el análisis de regresión que básicamente engloba el coeficiente  $R^2$  y  $R^2$  ajustado, (2) el análisis de varianza resumido en una tabla ANOVA y la prueba de los estadísticos F y t, y (3) el análisis de los gráficos de residuales.

#### ANÁLISIS DE REGRESIÓN.

El primer parámetro de referencia para validar el modelo es el coeficiente de correlación  $R^2$  cuya interpretación directa es el porcentaje o fracción de los datos que son explicados por el modelo.

$$R^2 = \frac{\text{Suma cuadrados de los residuos}}{\text{suma de cuadrados total}}$$

También se existe el parámetro  $R^2$  ajustada cuya utilidad práctica consiste en establecer si el modelo mejora con la inclusión de nuevas variables, es decir cuando se incluye una nueva variable al modelo lo que generalmente pasa es que el coeficiente  $R^2$  aumenta, pero el coeficiente  $R^2$  ajustado sólo aumentara si la variable agregada contribuye a explicar mejor los datos, de lo contrario disminuirá, amén de que el error también disminuye cuando la nueva variable es significativa para el modelo. En resumen tanto el error típico como el coeficiente  $R^2$  solo servirán de criterio al momento de probar las diferentes configuraciones de los modelos.

$$R_{corr}^2 = R^2 - [p(1 - R^2)/(n - p - 1)]$$

Donde p es el número de variables independientes y n el número de casos

Ahora bien, al trabajar con modelos empíricos que incluyen múltiples variables los coeficientes de correlación  $R^2$  difícilmente tendrán valores mayores a 0.95 y de acuerdo a la bibliografía consultada [1],[2]y [5] no se establece un criterio de clasificación de los coeficientes pero indirectamente o al menos en la serie de ejemplos y ejercicios que incluyen los coeficientes rondan en el orden de 0.7 a 0.92, entendiéndose por esto que los modelos empíricos al ser generados por datos recopilados aleatoriamente y no provenir de experimentos controlados el coeficiente de correlación  $R^2$  difícilmente será mayor a 0.9, amén de que el proceso FCC es sumamente complejo como para que los modelos lo expliquen al 100 por ciento.

**ANÁLISIS DE VARIANZA**

El programa también genera una tabla ANOVA como la siguiente:

ANÁLISIS DE VARIANZA					
	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	k	SS <sub>R</sub>	MS <sub>R</sub>	MS <sub>R</sub> /MS <sub>E</sub>	---
Residuos	n-k-1	SS <sub>E</sub>	MS <sub>E</sub>		
Total	n-1	S <sub>YY</sub>			

Tabla 5.3 Esquema de una tabla ANOVA

Donde:

$$S_{YY} = SS_R + SS_E$$

$$SS_E = \sum_{j=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$$

$$SS_R = \sum_{j=1}^n \hat{\beta}_i S_{iy}$$

**PRUEBA F (QUE TODOS LOS COEFICIENTES DE LA REGRESIÓN SON CEROS)**

La hipótesis nula es  $H_0: \beta_i = 0$ , ósea que el modelo no sirve, y la hipótesis alterna  $H_1: \beta_i \neq 0$ , que implica que al menos uno de los coeficientes es diferente de cero. El criterio a seguir consiste en que el valor calculado de F debe tomar un valor mayor que el valor de  $F_0$  (leído de una tabla de distribución Fisher), y que básicamente se refiere a la probabilidad de que el valor obtenido de F ocurra por azar en la situación que el verdadero valor de uno de los coeficientes sea cero.

**PRUEBA DE SIGNIFICANCIA DE LOS COEFICIENTES DEL MODELO DE REGRESIÓN.**

La prueba consiste en establecer la hipótesis nula y alternativa  $H_0: \beta_i = 0$ , y  $H_1: \beta_i \neq 0$ , y determinar, con base en una distribución t-Student, si el coeficiente evaluado es o no significativo para el modelo, se rechaza la hipótesis nula cuando la probabilidad calculada para un valor “t” dado es menor a el valor  $t_0$  de un tabla de distribución t-student.( es decir el coeficiente es significativo para el modelo)

También se puede optar por usar el valor de probabilidad asociado a cada valor  $t$  que en todos los casos debe ser menor que el nivel de significancia establecido, que en este caso es de 0.05. y que está asociado con la probabilidad de que el valor del coeficiente obtenido sea falso en un caso donde el verdadero valor fuese cero.

### **ANÁLISIS DE RESIDUALES.**

Al ajustar cualquier modelo lineal, resulta conveniente determinar la idoneidad del ajuste, para ello el gráfico de probabilidad normal, una gráfica de residuos contra valores ajustados y una gráfica de residuos contra cada variable de la regresión resultan muy útiles.

Para probar la bondad del ajuste y que no se han violado los supuestos de linealidad se seguirán los siguientes criterios [Montgomery 2002]

- si la distribución de los errores es normal, la gráfica de probabilidad normal parecerá una recta, al visualizar la gráfica hay que poner más énfasis en los valores centrales que en los extremos, este grafico se elabora colocando los residuos en orden ascendente y graficar el  $k$ -iesimo de los residuos contra su punto de probabilidad acumulada.
- graficar los residuos contra el orden de tiempo en el que se recopilaron los datos es útil para detectar alguna correlación entre ellos, cuando se observa cierta correspondencia o correlación entre ellos implica que la suposición de independencia ha sido violada.
- si el modelo es correcto y las suposiciones se satisfacen los residuos no deben tener ningún patrón ni deben estar relacionados con otra variable, una comprobación sencilla consiste en graficar los residuos contra los valores ajustados en este caso los residuos se deberán distribuir aleatoriamente sobre la línea de cero
- grafica de residuos contra otras variables: si otras variables pueden afectar la respuesta de los datos que se recopilaron será necesario graficar los residuos contra estas variables, la existencia de patrones en las gráficas indica que dicha variable afecta la respuesta y sugiere que deberá ser incluida en el análisis.

### 5.2.2 MODELO PARA PREDECIR LA CONVERSIÓN TOTAL DE LA CARGA.

Conforme a lo expuesto en el capítulo 3, el modelo propuesto de conversión total es el siguiente:

$$\% \text{ Conv Total} = A + B * Treac + C * \frac{Cat}{Car} + D * \frac{SA}{K} + E * Ni V_{ECAT} + F * Saturados + G * Aromaticos$$

Los coeficientes obtenidos de la regresión lineal múltiple son:

Tabla 5.4 Coeficientes para el modelo de conversión total

<i>Coeficientes</i>			
Intercepción (A)	Coeficiente B	Coeficiente C	Coeficiente D
823.3420	0.1598	0.4892	-0.10574
Coeficiente E	Coeficiente F	Coeficiente G	
-0.0029	-8.3377	-7.8045	

La tabla y gráfico comparativo entre los datos observados y calculados se muestran a continuación.

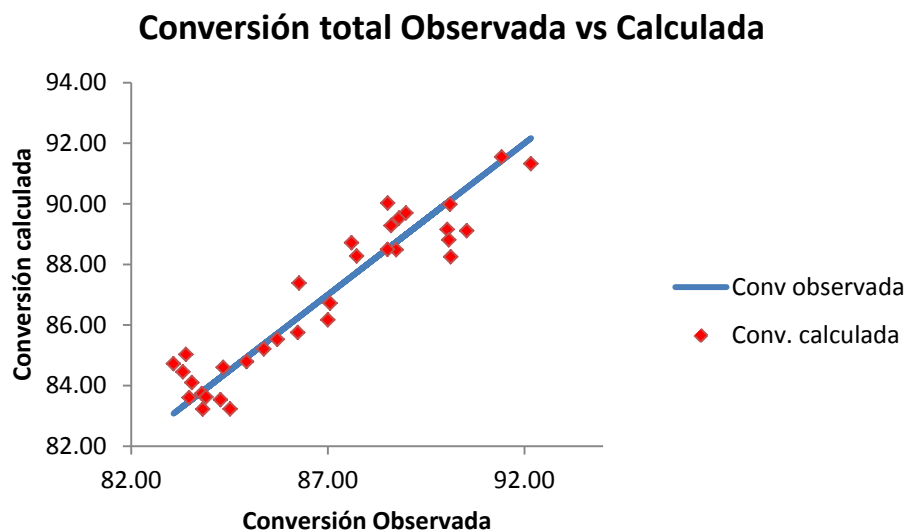


Fig. 5.6 Grafico de conversión total: observada vs calculada

Tabla 5.5 Tabla de residuales para el modelo de conversión total

<i>Observado</i>	<i>Calculado</i>	<i>Residuo</i>	<i>Observado</i>	<i>Calculado</i>	<i>Residuo</i>
83.7371	82.7633	0.9738	89.7655	88.8778	0.8877
84.4892	84.3023	0.1869	88.9251	89.2904	-0.3653
85.3385	85.1833	0.1553	88.8354	89.0845	-0.2491
84.9013	84.3375	0.5639	90.5438	89.9561	0.5876
83.1569	83.7864	-0.6296	92.0177	91.8556	0.1621
88.1874	88.0982	0.0892	91.4437	91.7501	-0.3065
87.0852	86.5904	0.4947	88.2973	88.2496	0.0478
85.3134	84.5622	0.7512	88.9191	88.3146	0.6046
83.1530	83.8595	-0.7065	88.1610	88.9142	-0.7532
83.9061	83.4573	0.4488	86.6522	86.5966	0.0556
84.1621	83.0725	1.0896	88.7700	88.8885	-0.1186
83.9944	84.2508	-0.2564	90.4805	90.0644	0.4161
83.4146	84.1087	-0.6941	89.1596	89.5717	-0.4121
83.3593	83.5131	-0.1538	88.8614	89.4589	-0.5975
83.3929	84.9858	-1.5929	88.6912	88.2959	0.3953
83.4514	84.4182	-0.9668	88.5200	88.0718	0.4482
85.1135	85.6695	-0.5561			

**TABLA DE REGRESIÓN Y ANÁLISIS DE VARIANZA PARA EL MODELO.**

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0.97481649
Coefficiente de determinación R <sup>2</sup>	0.9502672
R <sup>2</sup> ajustado	0.9387904
Observaciones	33

**ANÁLISIS DE VARIANZA**

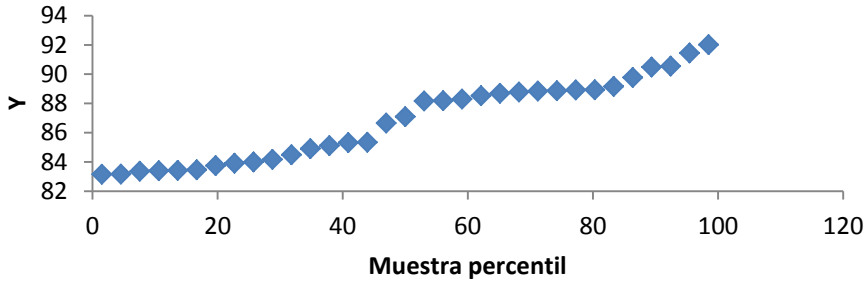
	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	6	233.82425	38.97071	82.79896	2.47
Residuos	26	12.23733	0.47067		
Total	32	246.06158			

Tabla 5.6 Análisis de regresión y Varianza para el modelo de conversión total.

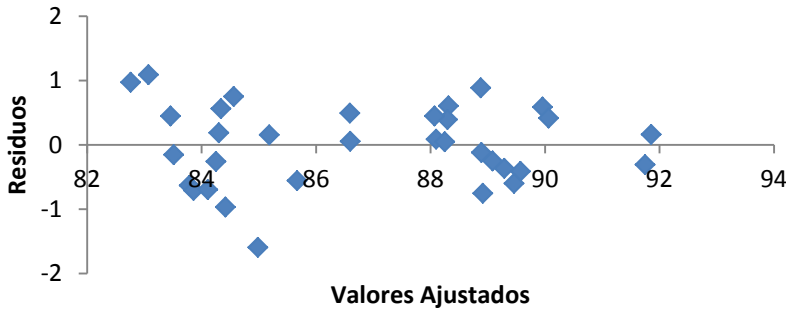
**PRUEBAS DE VALIDACIÓN DEL MODELO.**

El análisis de regresión y de varianza arrojan un valor de  $R^2$  de **0.9502** y el valor de la prueba **F** es de **82.79** mucho mayor que su valor crítico de **2.47**, en tanto que el gráfico de residuales y de probabilidad normal muestran el tipo de distribución necesaria para validar el modelo según los criterios establecidos previamente.

**Gráfico de probabilidad normal**



**Gráfico de residuos contra valores ajustados**



**Gráfico de residuos vs número de muestra**

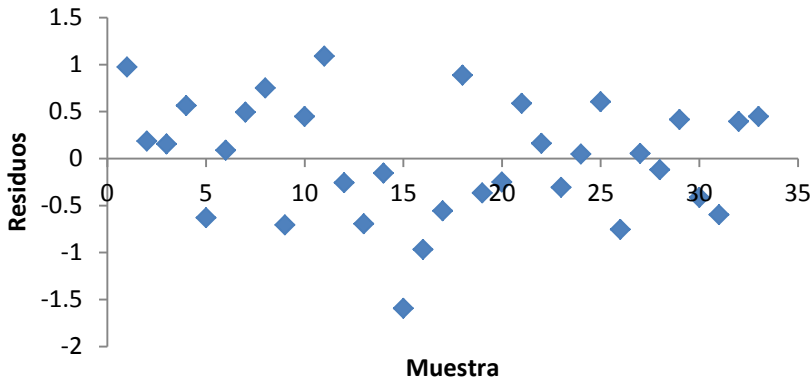


Fig. 5.7 Gráficos de Análisis de residuales para modelo de conversión total

Tabla 5.7 Validación de los coeficientes individuales para el modelo de conversión total.

	<i>Coefficientes</i>	<i>Estadístico t</i>
Intercepción	823.3421	1.5639
Variable X 1	0.1599	6.9321
Variable X 2	0.4892	4.8893
Variable X 3	-0.1057	-4.7781
Variable X 4	-0.0029	-8.2200
Variable X 5	-8.3378	-1.5391
Variable X 6	-7.8045	-1.5473

La tabla anterior corresponde a la prueba de validación estadística **t** (t-Student) para probar la significancia de cada una de las variables, que para este caso es de **1.7**, de esta manera concluimos que las variables 6 y 7, saturados y aromáticos respectivamente, son las que menos colaboran a la regresión sin embargo se incluyen ya que representan el peso o factor de la calidad de la carga sobre la conversión total. El resto de las variables prueban su significancia al presentar valores t mayores que 1.7

Finalmente para contrastar el modelo propuesto y los valores de conversión reportados, se incluye el gráfico comparativo entre el modelo y el total de datos de conversión diaria reportados para el periodo Enero-Diciembre 2009

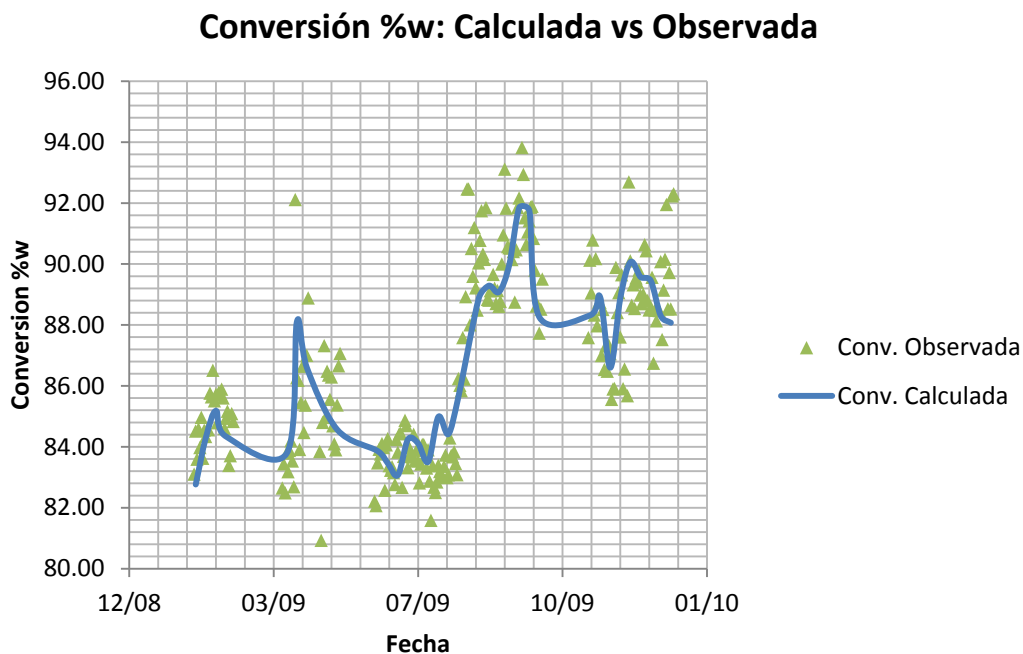


Fig. 5.8 Gráfico de Conversión Calculada vs Conversión Observada para universo de datos del periodo Ene-Dic 2009



### **Observaciones importantes para el modelo y los gráficos.**

Como se observa el modelo calculado ajusta de manera adecuada el conjunto de datos de conversión diaria reportada. Analizando este gráfico podemos apuntar varios efectos que se ven reflejados en lo propuesto por el modelo: se observa un aumento significativo en los niveles de conversión alcanzados entre Junio y Diciembre de ese año; esto sustentado principalmente a una mejora en la calidad de la carga procesada con API mayores a 28 (también reflejado en la cantidad de saturados presentes en ese periodo) en comparación con el periodo Enero-Mayo API menores a 28; otro factor importante fue también la relación catalizador/ carga que en ese periodo (junio-Diciembre) reportó valores entre 8-12 a diferencia del primer periodo que fueron alrededor 6-9, el parámetro SA/K reportó valores inferiores 50-60 para el periodo Jun-Dic, que para el periodo Ene-May 60-70; recordemos que son deseables valores bajos de este parámetro, ya que representa la cantidad de área superficial mínima de catalizador para alcanzar un nivel de conversión dado y que no necesariamente implica que a mayor área mayor conversión ya que esto solo deja lugares disponibles sobre el catalizador para que se depositen contaminantes o un exista un sobrecraqueo. Por otra parte las temperaturas en el reactor se mantuvieron relativamente estables sin embargo se puede apuntar su efecto sobre la conversión en lo que corresponde al mes de septiembre que reportó una mayor conversión a mayor temperatura (512°C) en comparación con los meses siguientes donde la temperatura disminuyo (495 °C) y la conversión también. Finalmente los niveles de metales en el catalizador mostraron un tendencia a la baja que favoreció también el aumento en la conversión.

Otro aspecto importante a destacar son los valores de los residuales entre la conversión observada y la calculada, nótese como las desviaciones observadas apenas superan la unidad, siendo el promedio de ellas de 0.58, es decir aunque aparentemente la dispersión de datos en el grafico 5.1 es importante. Los valores de los residuales y el promedio de los cuadrados de los residuos de la tabla anova, le dan certeza a la correlación.

### 5.2.3 MODELO PARA PREDECIR LA CONVERSIÓN A GASOLINA

El modelo propuesto queda de la siguiente forma de acuerdo a lo expuesto en el capítulo 3 y las pruebas de validación estadística:

$$\% \text{ Conv Gna.} = A + B * Treac + C * API + D * Conv. tot$$

El análisis de regresión lineal múltiple muestra los siguientes resultados

Tabla 5.8 Coeficientes para el modelo de conversión a gasolina

<i>Coeficientes</i>			
Intercepción (A)	Coeficiente B	Coeficiente C	Coeficiente D
65.9347	0.3227	-0.0791	0.3086

Tabla y gráfico comparativo entre el modelo y los valores observados

**Conversión a gasolina %w: Observado vs Calculado**

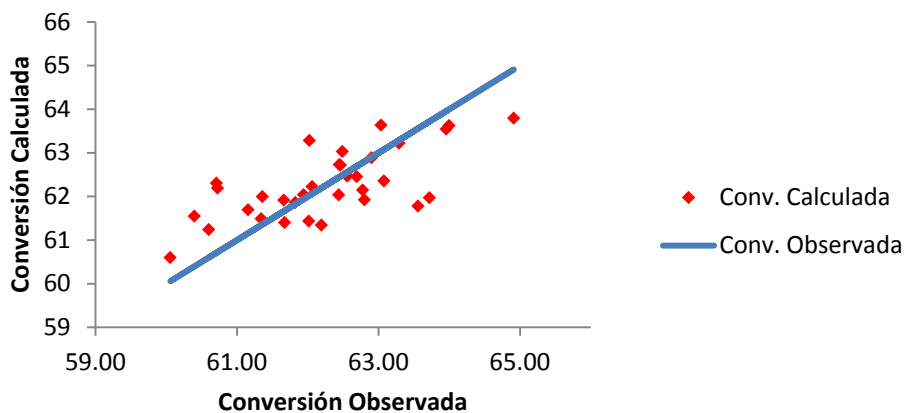


Fig. 5.9 Gráfico de conversión a gasolina: observada vs calculada

Tabla 5.9 Residuales para el modelo de conversión a gasolina

<i>Observado</i>	<i>Calculado</i>	<i>Residuo</i>	<i>Observado</i>	<i>Calculado</i>	<i>Residuo</i>
62.80	61.923	0.880	62.56	62.466	0.094
62.01	61.436	0.578	61.16	61.693	-0.536
61.83	61.861	-0.036	62.19	61.344	0.850
61.66	61.916	-0.254	62.02	63.283	-1.259
61.34	61.491	-0.147	62.45	62.728	-0.282
60.06	60.598	-0.541	63.08	62.355	0.724
60.40	61.548	-1.151	60.71	62.304	-1.594
60.72	62.188	-1.463	64.91	63.792	1.120
60.60	61.241	-0.639	63.56	61.779	1.781
62.06	62.228	-0.165	63.04	63.635	-0.598
62.78	62.147	0.631	62.49	63.031	-0.541
63.72	61.969	1.751	64.00	63.625	0.373
61.94	62.039	-0.096	63.29	63.221	0.069
62.44	62.035	0.404	62.90	62.886	0.015
61.67	61.403	0.270	63.96	63.545	0.414
61.36	61.996	-0.637	62.46	62.719	-0.256
62.69	62.454	0.240			

*Estadísticas de la regresión*

Coeficiente de correlación múltiple	0.6967146
Coeficiente de determinación R <sup>2</sup>	0.48541124
R <sup>2</sup> ajustado	0.43217792
Observaciones	33

ANÁLISIS DE VARIANZA

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	3	19.5923	6.5308	9.1186	2.93
Residuos	29	20.7700	0.7162		
Total	32	40.3623			

Tabla 5.10 Análisis de regresión y Varianza para el modelo de conversión a gasolina.

Es claro que estadísticamente el modelo no es lo suficientemente bueno para explicar la conversión a gasolina, y aunque la prueba **F= 9.11** es mayor que su valor crítico, el coeficiente **R<sup>2</sup> = 0.48** es bajo para validar el modelo, partiendo de este punto se puede suponer que: (1) las variables regresoras seleccionadas no son las adecuadas o se necesitan más datos (como una caracterización completa de la carga) , (2) que el uso de un modelo lineal no sea adecuado y

entonces se tenga que hacer uso de un modelo diferente al lineal, por ejemplo cuadrático, logarítmico o exponencial.

Estas dos suposiciones, si bien merecen un análisis completo, pueden ser descartadas bajo los siguientes criterios, (1) el modelo propuesto cumple o incluye aquellos parámetros que a juicio propio y de la bibliografía consultada [4, 8, 12] determinan la conversión a gasolina y (2) del análisis de residuales del modelo de regresión lineal, no sugiere que alguna de las variables regresoras precisara de alguna transformación, habiendo incluso probado un modelo de regresión basado en series de Taylor para transformar la variables regresoras sin que la regresión mejorara significativamente.

El estadístico t prueba la significancia de las variables regresoras (al reportar valores menores a 0.05) y el gráfico muestra el comparativo entre el total de datos de conversión a gasolina y el modelo

Tabla 5.10 Pruebas de significancia de cada coeficiente

	<i>Coefficientes</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	65.9347	5.3265	1.02E-05
Variable X 1	0.3227	2.0116	0.0536
Variable X 2	-0.0791	-2.7993	0.0090
Variable X 3	0.3086	3.9259	0.0005

### Conversión %w Calculada vs Observada

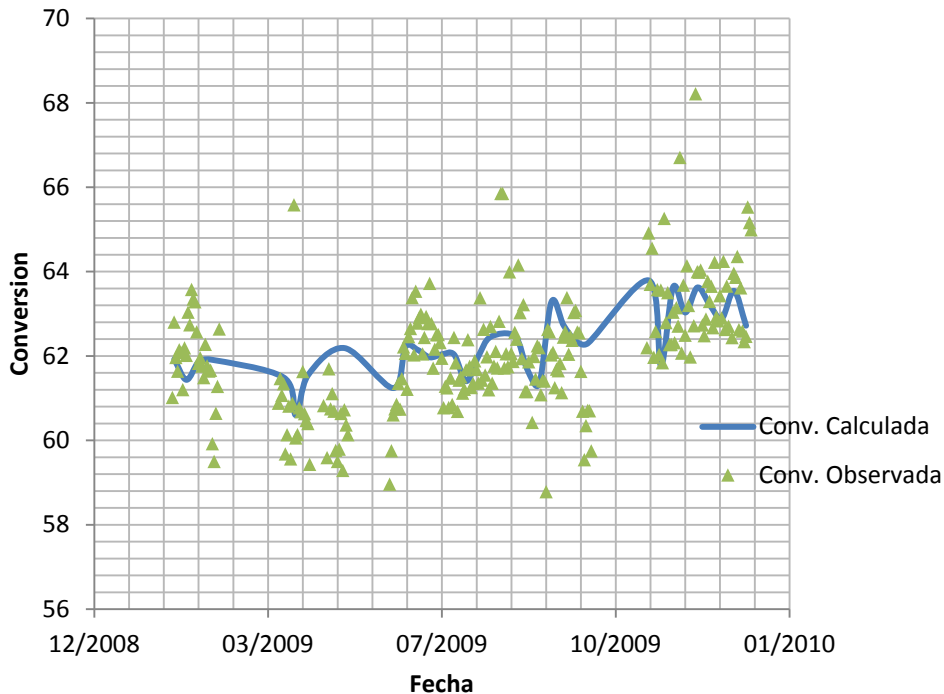


Fig. 5.10 Gráfico de Conversión a gasolina: Calculada vs Observada para universo de datos

Dicho lo anterior conviene apuntar que, si bien el modelo no parece ser suficiente, las desviación máxima con respecto a los datos observados es de apenas 1.78 unidades de conversión (el modelo de conversión total tiene una desviación máxima de 1.5) y la desviación estándar calculada es de apenas 0.5 unidades.

Esto quiere decir (y basta con observar el gráfico de conversión) que los valores de conversión observados están dentro de un intervalo muy estrecho de conversión ( $\pm 4.8$  unidades porcentuales de conversión) y “limitan”, por llamarlo de alguna forma, que el modelo reconozca el peso que las variables regresoras tienen.

Afortunadamente la simplicidad del modelo permite que se pueda probar el esquema de conversión propuesto con otro grupo de datos; en este caso se tomarán los promedios mensuales de cada variable para los años 2008 y 2009.

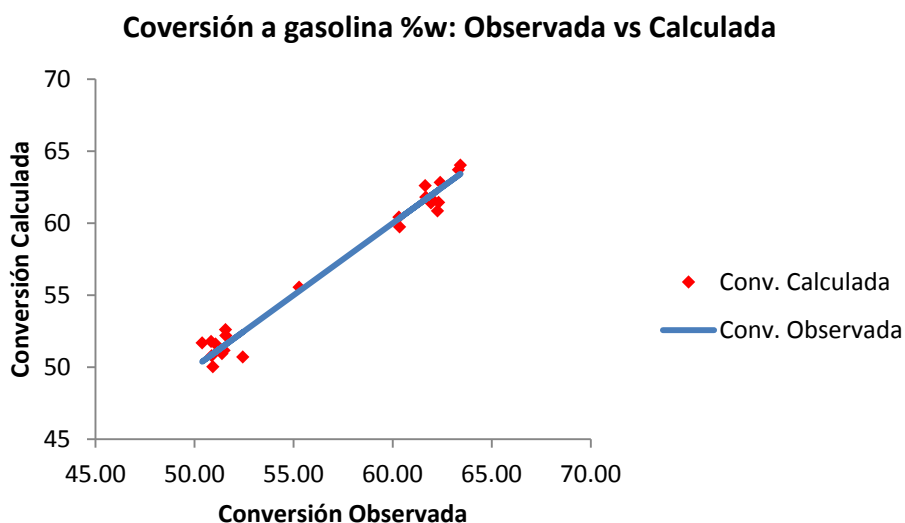


Fig. 5.11 Gráfico de Conversión a gasolina: Observada vs Calculada para la nueva serie de datos.

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0.98880435
Coefficiente de determinación R <sup>2</sup>	0.97773403
R <sup>2</sup> ajustado	0.97402304
Observaciones	22

ANÁLISIS DE VARIANZA

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	3	603.0988	201.03295	263.4695	3.16
Residuos	18	13.7344	0.76302		
Total	21	616.8332			

Tabla 5.11 Análisis de regresión y Varianza para el modelo de conversión a gasolina con la nueva serie de datos

	<i>Coefficientes</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	54.4610	2.6425	0.0165504
Variable X 1	1.0318	3.8303	0.00122567
Variable X 2	-0.1152	-3.4854	0.00264098
Variable X 3	0.4201	5.3689	4.2077E-05

Tabla 5.12 Pruebas de significancia de cada coeficiente

Obsérvese ahora como con una nueva serie de datos las estadísticas de la regresión mejoran significativamente, en tanto que los valores de las pruebas F, t y de probabilidad prueban la significancia del modelo y de los coeficientes individuales.

Los coeficientes de ambas regresiones son similares entre sí, lo que nos indica cierto grado de robustez del modelo, y si bien es pronto para generalizar un modelo, los resultados obtenidos indican que se está procediendo de manera correcta.

La siguiente tabla corresponde a los datos usados para obtener el modelo, en el gráfico resalta de manera clara el efecto del API sobre la conversión a gasolina, en el 2008 el API rondaba los 23-24 grados y para el 2009 era de 27-28.

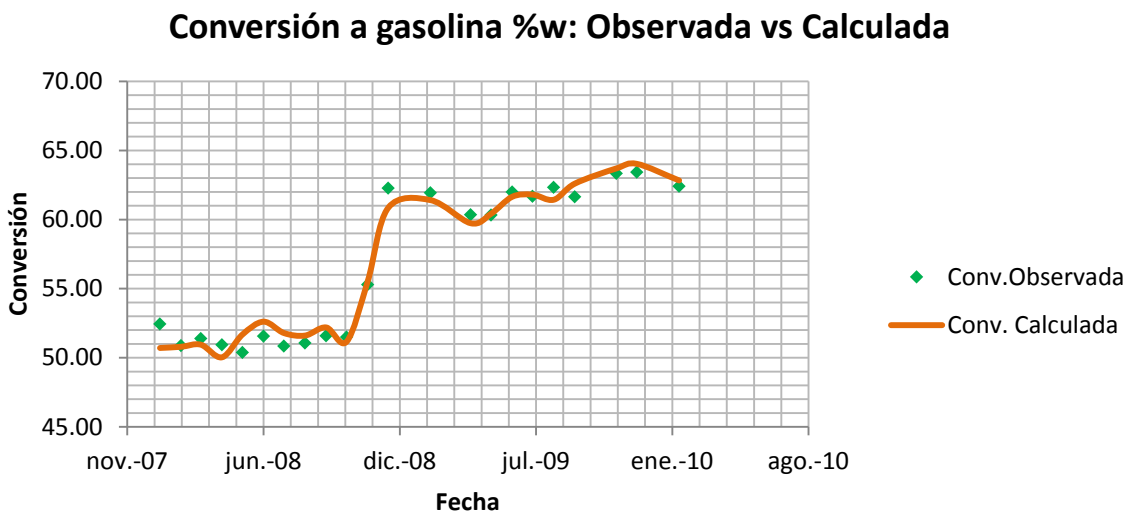


Fig. 5.12 Grafico de conversión a gasolina: observada vs calculada en relación al tiempo

Conv Gasolina	API	Temp. Reacc	Conv. Total
52.44	22.85	522	78.23
50.87	23.29	521	77.06
51.39	23.67	522	76.62
50.93	22.91	520	75.91
50.38	23.76	519	77.51
51.56	23.95	518	78.96
50.84	23.73	518	77.37
51.06	23.60	516	76.74
51.58	24.34	514	75.75
51.49	24.34	516	73.77
55.28	26.58	515	78.56
62.27	28.02	503	84.36
61.94	27.93	499	84.81
60.35	26.78	502	84.58
60.32	26.58	499	85.65
62.00	27.65	490	83.62
61.68	28.09	492	83.39
62.33	27.36	508	88.71
61.65	28.15	512	90.71
63.33	28.37	495	88.04
63.43	28.26	496	89.42
62.41	28.07	486	84.18

Tabla 5.13 Conjunto de datos para el nuevo modelo

**Observaciones importantes para el modelo y los gráficos.**

Básicamente la planta catalítica FCC-II está orientada a producir gasolina, salvo casos que por cuestiones operativas se tenga que cambiar el esquema, es por ello que los esfuerzos de mejora realizados en la planta van encaminados a producir más gasolina. El modelo obtenido no logra en principio ajustarse de manera muy fina al comportamiento observado, pero dada la simplicidad del mismo se pudo probar el esquema propuesto con una nueva serie de datos con resultados muy buenos. Concluyendo que para desarrollar un modelo generalizado se requiere de una gran cantidad de datos. Usando datos diferentes al periodo 2009 se pudo probar el peso que tiene tanto el API, la temperatura y la conversión sobre el rendimiento a gasolina. Nótese también que en el rendimiento a gasolina no se ve tan influenciado por la distribución de los carbonos (parafínicos y aromáticos) sino que más bien estos parámetros influyen significativamente en el octanaje de la gasolina. Finalmente al comparar el esquema cinético y empírico resulta bastante claro que ambos esquemas son muy buenos, ya que dada la complejidad del proceso los errores que se registran son en menores a la unidad de conversión entre los datos calculados y los observados, como se observa en la tabla incluida en el apéndice.

### 5.2.4 MODELO PARA PREDECIR LA CONVERSIÓN A GASES Y LIGEROS.

El esquema que explica la conversión a C<sub>4</sub>'s, C<sub>3</sub>'s, C<sub>2</sub>'s y mas livianos es el siguiente

$$\% \text{ Conv ligeros} = A + B * T. \text{ reac} + C * \text{ Conv. total.}$$

Los coeficientes calculados son:

Coeficientes			
Intercepción (A)	Coeficiente B	Coeficiente C	
-59.27471	0.0537	0.6454	

Tabla 5.14 Coeficientes para el modelo de conversión a gases y ligeros

La tabla y gráfico comparativo entre el modelo y los datos observados se muestran a continuación.

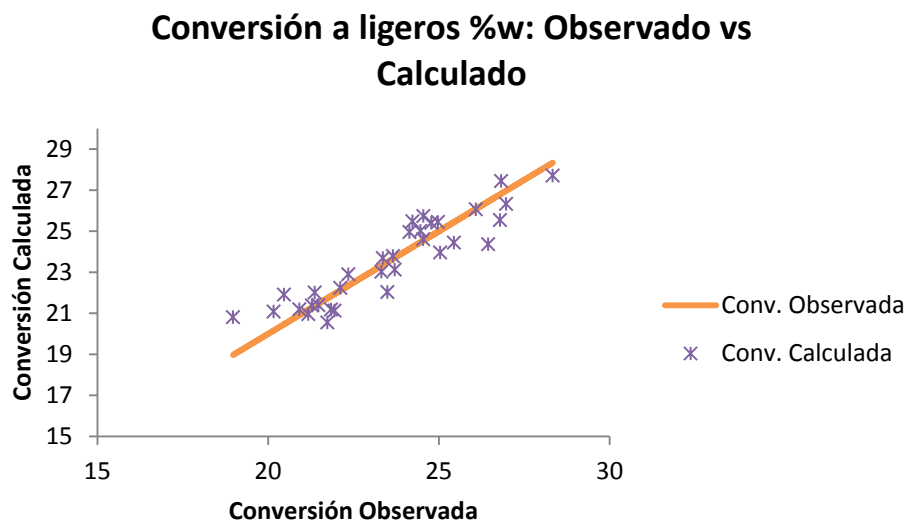


Fig. 5.13 Grafico de conversión a ligeros y gases: observada vs calculada



Tabla 5.15 Residuales para el modelo de conversión a gases y ligeros

<i>Observado</i>	<i>Calculado</i>	<i>Residuo</i>	<i>Observado</i>	<i>Calculado</i>	<i>Residuo</i>
20.47	21.9111	-1.4445	26.09	26.0653	0.0202
21.36	22.0122	-0.6489	26.79	25.5439	1.2456
22.35	22.9019	-0.5510	24.78	25.4125	-0.6340
22.11	22.2367	-0.1238	26.97	26.3338	0.6360
21.47	21.3936	0.0798	28.33	27.7097	0.6239
23.36	23.6864	-0.3277	26.82	27.4414	-0.6172
23.66	23.7854	-0.1275	26.44	24.3634	2.0811
23.49	22.0365	1.4572	24.23	25.4788	-1.2526
21.95	21.1316	0.8159	24.14	24.9590	-0.8224
21.28	21.3783	-0.0954	23.71	23.1240	0.5816
20.16	21.0873	-0.9265	25.04	23.9580	1.0785
18.97	20.8139	-1.8438	24.55	25.7345	-1.1875
21.18	20.9600	0.2173	24.46	25.0124	-0.5482
20.91	21.1936	-0.2792	24.54	24.6064	-0.0638
21.84	21.1868	0.6543	24.97	25.4483	-0.4751
21.73	20.5522	1.1808	25.44	24.4430	0.9991
23.32	23.0224	0.2977			

Los parámetros de la regresión son los siguientes.

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0.9170599
Coeficiente de determinación R <sup>2</sup>	0.84099885
R <sup>2</sup> ajustado	0.83039878
Error típico	0.93441123
Observaciones	33

ANÁLISIS DE VARIANZA					
	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	2	138.545524	69.272762	79.3389418	3.316
Residuos	30	26.1937305	0.87312435		
Total	32	164.739254			

Tabla 5.16 Regresión y tabla ANOVA para el modelo de conversión a gases y ligeros

**PRUEBAS DE VALIDACIÓN DEL MODELO.**

El análisis de regresión y de varianza arrojan un valor de  $R^2$  de **0.9409** y el valor de la prueba **F** es de **79.33** mucho mayor que su valor crítico de **3.31**, en tanto que el grafico de residuales y de probabilidad normal muestran el tipo de distribución necesaria para validar el modelo según los criterios establecidos previamente.

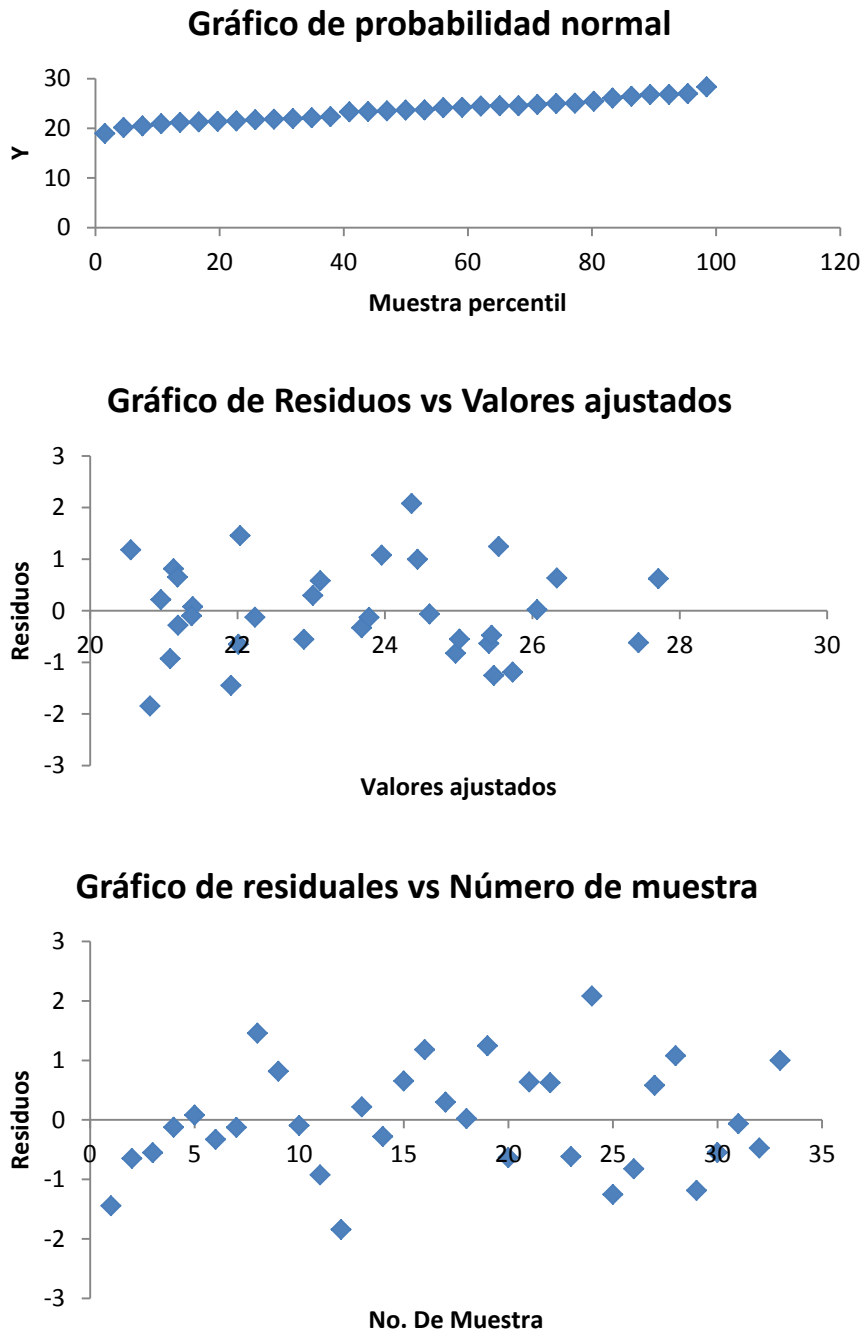


Fig. 5.14 Gráficos de análisis de residuales para el modelo de conversión a ligeros y gases.

Finalmente los coeficientes individuales prueban su significancia al registrar valores de probabilidad menores a 0.05.

Tabla 5.17 Prueba de validación de los coeficientes individuales

	<i>Coefficientes</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	-59.2747133	-5.42275445	7.0608E-06
Variable X 1	0.05370315	1.84444192	0.00750140
Variable X 2	0.64543545	7.81786258	1.0063E-08

El siguiente gráfico muestra el comparativo entre el modelo y el total de datos del periodo 2009

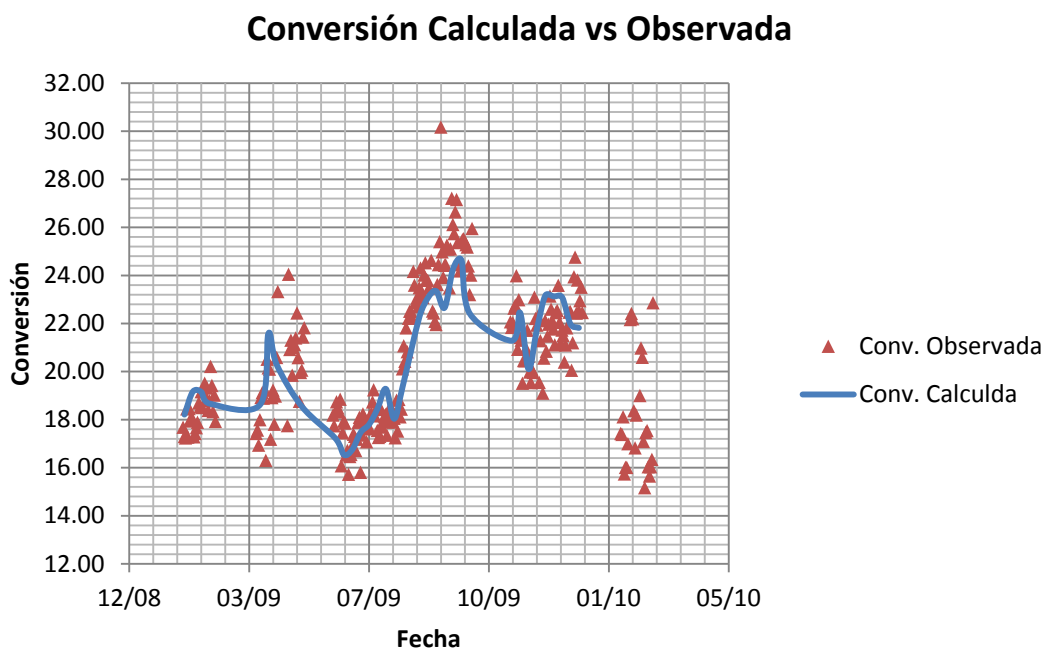


Fig. 5.15 Grafico de conversión a ligeros y gases: observada vs calculada para el total de los datos

#### Comentarios a los resultados obtenidos.

La bondad del ajuste en ambos caso es bastante buena, donde nuevamente el rendimiento en los productos puede explicarse en gran medida por la calidad de la carga. Y que también se aprecia claramente la influencia de la temperatura de reacción sobre la conversión ya que explica el máximo que se observa en la gráfica ( $T = 512^{\circ}\text{C}$ ) en comparación con los meses siguientes donde la temperatura y la conversión disminuyen.

También queda demostrado que el rendimiento a gases es principalmente función de la temperatura y de la conversión total, y que en este caso el efecto de la composición de la carga solo se vería reflejado en la relación Butano/butilenos o propano/propileno por ejemplo.

### 5.2.5 MODELO PARA PREDECIR LA CONVERSIÓN A ACEITE CÍCLICO LIGERO

El modelo de conversión de queda de la siguiente forma.

$$\% \text{ Conv ACL} = A + B * T.reac + C * \frac{Cat}{Car} + D * Ni V_{ECAT}$$

Los coeficientes calculados son:

Coeficientes			
Intercepción (A)	Coeficiente B	Coeficiente C	Coeficiente D
48.7530	-0.0801	-0.5916	0.0043

Tabla 5.18 Coeficientes para el modelo de conversión a aceite cíclico ligero

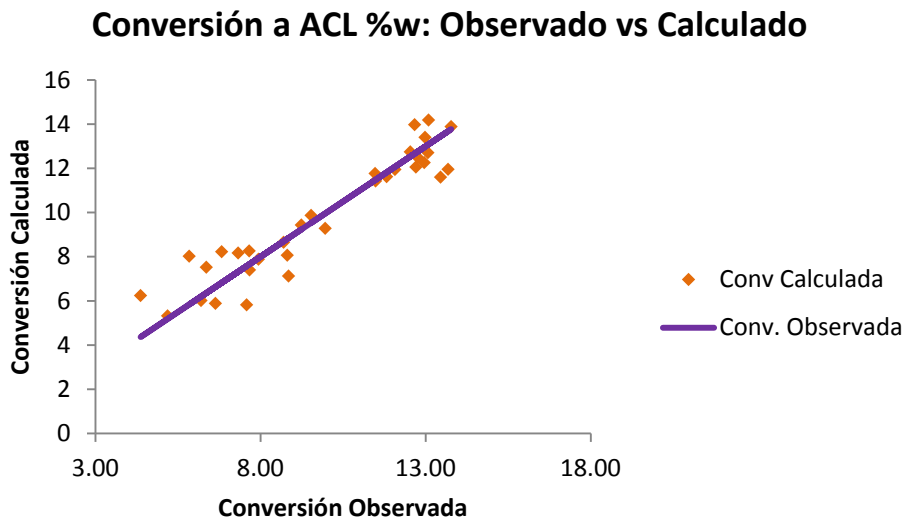


Fig. 5.16 Grafico de conversión a ACL: observada vs calculada

Tabla 5.19 Residuales para el modelo de conversión a aceite cíclico ligero

<i>Observado</i>	<i>Calculado</i>	<i>Residuo</i>	<i>Observado</i>	<i>Calculado</i>	<i>Residuo</i>
13.07	12.705	0.363	7.66	8.257	-0.601
12.71	12.056	0.651	8.81	8.062	0.748
11.47	11.766	-0.297	7.94	7.887	0.052
12.07	11.949	0.123	6.36	7.519	-1.161
12.96	12.259	0.700	4.37	6.239	-1.874
9.96	9.283	0.675	5.19	5.318	-0.131
9.53	9.869	-0.337	8.85	7.123	1.729
11.82	11.623	0.197	6.82	8.224	-1.399
13.77	13.886	-0.112	7.67	7.399	0.266
13.09	14.188	-1.099	9.24	9.435	-0.199
12.67	13.971	-1.302	8.70	8.649	0.052
12.98	13.406	-0.422	6.20	6.016	0.182
12.54	12.744	-0.208	6.63	5.887	0.746
12.77	12.489	0.277	7.58	5.821	1.760
13.45	11.597	1.858	5.84	8.023	-2.184
13.68	11.952	1.728	7.32	8.169	-0.844
11.49	11.428	0.060			

Los parámetros de la regresión son:

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0.94018983
Coefficiente de determinación R <sup>2</sup>	0.88395692
R <sup>2</sup> ajustado	0.87195247
Observaciones	33

ANÁLISIS DE VARIANZA

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	3	239.4865	79.8288	73.6357	2.93
Residuos	29	31.4390	1.0841		
Total	32	270.9256			

Tabla 5.20 Regresión y tabla ANOVA para el modelo de conversión a aceite cíclico ligero

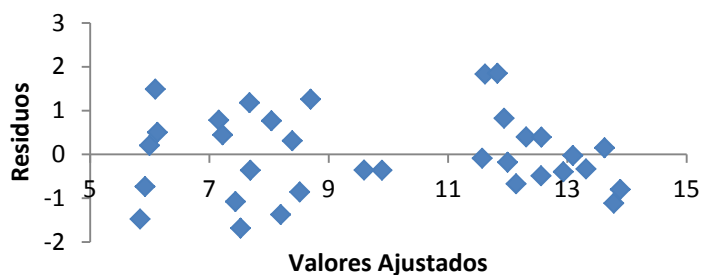
El valor de  $R^2 = 0.88$  es bastante bueno, en tanto que la prueba F y los estadísticos t prueban la significancia y validez del modelo.

Tabla 5.21 Prueba de validación de los coeficientes individuales

	Coeficientes	Error típico	Estadístico	
			t	Probabilidad
Intercepción	48.7530	15.3409	3.1780	0.0035
Variable X 1	-0.0801	0.0326	-2.4579	0.0202
Variable X 2	-0.5916	0.1487	-3.9796	0.0004
Variable X 3	0.0043	0.0005	8.3820	3.08E-09

Finalmente los graficos de residuos y de probabilidad normal muestran el tipo de comportamiento esperado para validar el modelo.

### Valores ajustados vs Residuos



### Gráfico de probabilidad normal

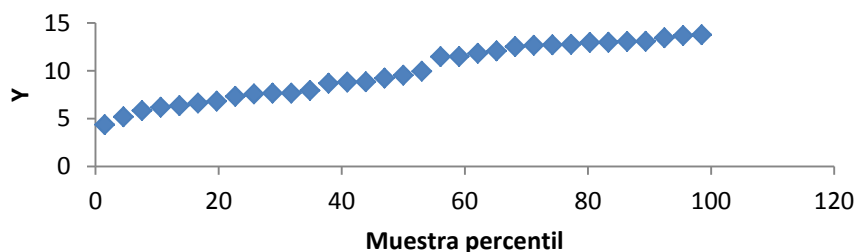


Fig. 5.17 Grafico de residuales para el modelo de conversión a aceite cíclico ligero.

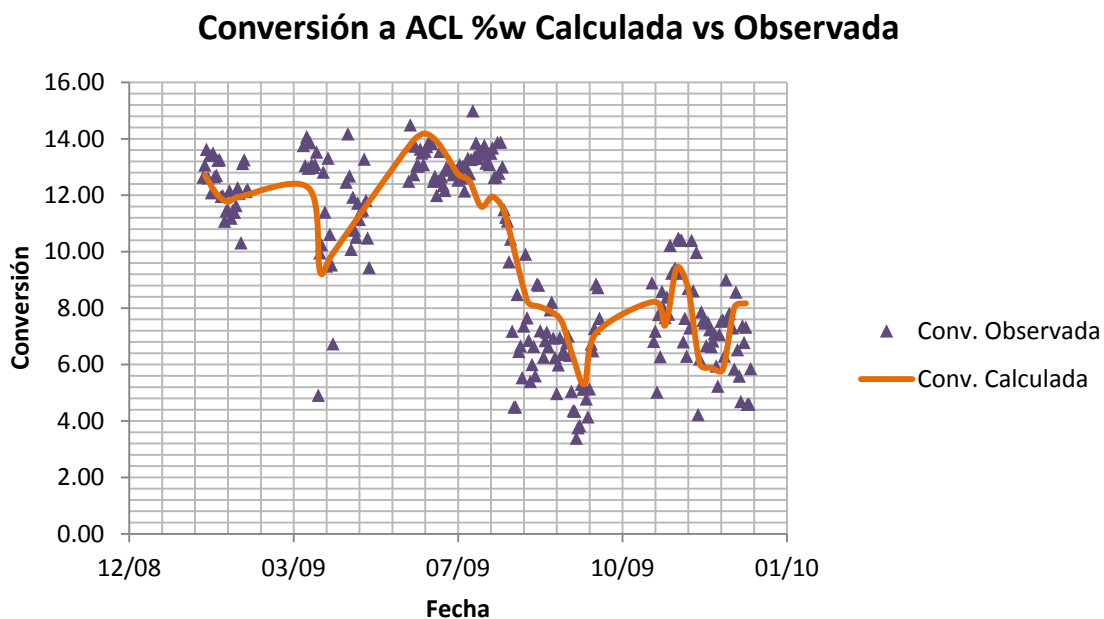


Fig. 5.18 Grafico de conversión a aceite cíclico ligero: observada vs calculada para el total de los datos del periodo ene-dic, 09

Se concluye que el modelo funciona para predecir la conversión a ACL. En general el comportamiento observado se explica por un aumento en la temperatura de reacción y precalentamiento, mejor relación catalizador carga y niveles de metales contaminantes menores para la segunda mitad del año que para la primera.

### 5.2.6 MODELO PARA PREDECIR LA CONVERSIÓN A RESIDUO CATALÍTICO

El modelo propuesto considerando lo expuesto en el capítulo 3, es el siguiente:

$$\% \text{ Conv ACP} = A + B * \frac{\text{Carga}}{\text{vapor disp.}} + C * Ni V_{ECAT} + D * C. Ramsbottom + E * T. prec$$

Los coeficientes del modelo son:

Coeficientes			
Intercepción (A)	Coeficiente B	Coeficiente C	Coeficiente D
8.54421	12.5312	0.00015	29.9068
Coeficiente E			
0.0279			

Tabla 5.22 Coeficientes para el modelo de conversión a residuo catalítico

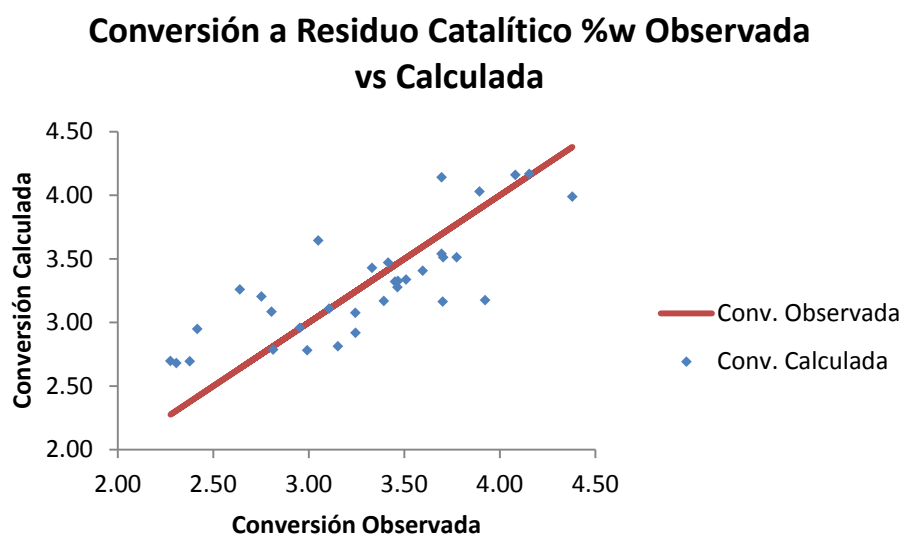


Fig. 5.19 Grafico de conversión a Residuo catalítico: observada vs calculada



Tabla 5.23 Residuales para el modelo de conversión a residuo catalítico

<i>Observado</i>	<i>Calculado</i>	<i>Residuo</i>	<i>Observado</i>	<i>Calculado</i>	<i>Residuo</i>
2.42	2.806	-0.390	2.31	2.793	-0.486
2.95	2.908	0.045	2.38	2.779	-0.402
2.81	2.840	-0.027	3.45	3.279	0.173
2.99	2.791	0.201	3.11	3.114	-0.007
3.24	3.013	0.231	3.47	3.459	0.008
3.77	3.492	0.282	3.39	3.366	0.027
3.46	3.231	0.233	3.42	3.451	-0.035
2.81	3.052	-0.247	3.05	3.656	-0.607
2.75	3.253	-0.501	3.60	3.325	0.271
2.64	3.315	-0.676	3.70	3.455	0.249
3.51	3.344	0.166	3.70	3.613	0.082
3.70	3.246	0.456	3.70	4.155	-0.460
3.92	3.211	0.712	4.38	3.944	0.435
3.33	3.277	0.054	3.89	4.018	-0.124
3.15	2.775	0.377	4.08	4.134	-0.052
3.25	2.836	0.410	4.15	4.127	0.028
2.28	2.705	-0.429			

Los resultados de la regresión son:

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0.7799
Coefficiente de determinación R <sup>2</sup>	0.6083
R <sup>2</sup> ajustado	0.5523
Observaciones	33.0000

ANÁLISIS DE VARIANZA

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	4	5.82060	1.45515	10.8688	2.71
Residuos	28	3.74872	0.13388		
Total	32	9.56932			

Tabla 5.24 Regresión y tabla ANOVA para el modelo de conversión a residuo catalítico

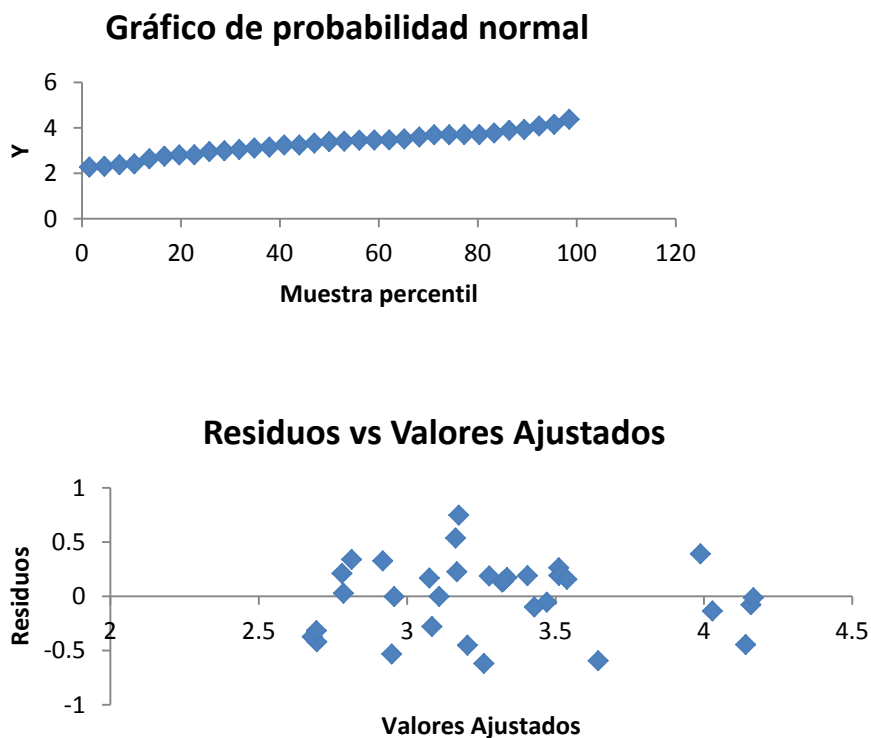


Fig. 5.20 Grafico de residuales para el modelo de conversión a residuo catalítico

El valor de la regresión  $R^2=0.60$  indica que el modelo no es lo bastante adecuado para explicar la conversión a residuo catalítico, aunque la prueba F y los gráficos de probabilidad normal y de residuos prueban que no se incurrió en ningún error al seleccionar los parámetros. Ocurre entonces que dada la complejidad del proceso FCC es de esperarse que el rendimiento de residuo catalítico no se comporte de manera normal y tienda a presentar gran dispersión de datos como se muestra en el gráfico.

### Conversión a residuo catalítico Observada vs Calculada

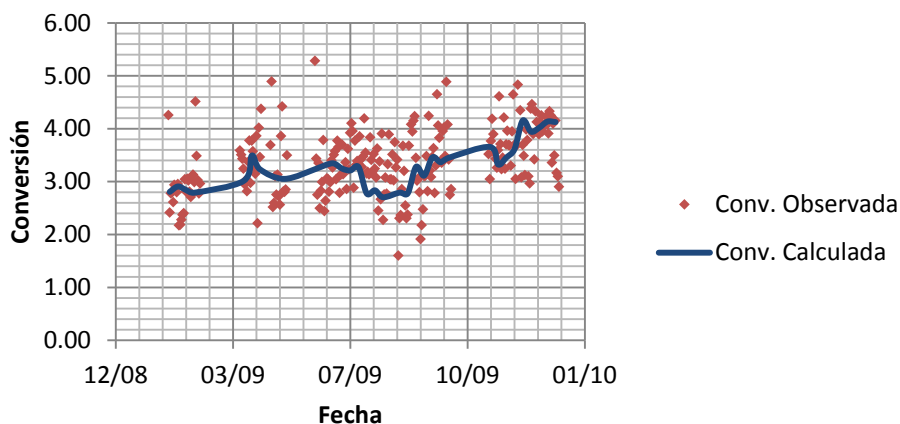


Fig. 5.21 Gráfico de conversión a residuo catalítico: observada vs calculada para el total de los datos del periodo ene-dic, 09

Como se indicó, el ajuste del modelo no es el adecuado, sin embargo se observa cierta tendencia, de aumento en la cantidad de residuo catalítico producido; considerando que la calidad de la carga, temperatura de reacción y calidad del catalizador a través del tiempo han mejorado, habría de esperarse que la producción de residuo disminuyera, fenómeno que no ocurre pues la producción de residuo catalítico se incrementó ligeramente. Lo que sí ocurrió fue que la producción de ACL disminuyó notablemente. Entonces podemos concluir que la mejora en la conversión a los productos valiosos está causada por una disminución del ACL generado.

## 6.0 CONCLUSIONES.

En este trabajo se utilizó un análisis de regresión múltiple para encontrar correlaciones de conversión a los diferentes productos de la desintegración catalítica de la planta FCC-II de la refinería de Tula Hidalgo. Bajo este esquema se desarrollaron correlaciones empíricas que se ajustan con resultados bastante aceptables al comportamiento real de la planta en operación, con desviaciones promedio de 0.7 unidades de conversión en el caso de conversión total como consta en las tablas de residuales. Fue también prioridad de este trabajo que los modelos presentados incluyeran, lo que considero, los 3 factores más importantes para la conversión: la calidad del catalizador, la calidad de la carga y condiciones de operación. Como resultado los modelos obtenidos se ajustan de manera muy buena al comportamiento real de la planta. En cada modelo obtenido se puede apreciar en mayor o menor medida el efecto de los parámetros que las componen, algunos más dependientes de unos que de otros. También resaltamos la importancia de la caracterización de la carga y el uso de correlaciones que a partir del API pueden orientarnos sobre la distribución de carbonos de la carga

Con este estudio se demuestra que: cargas ligeras producen mejores rendimientos a productos valiosos como la gasolina y se disminuye el rendimiento a productos pesados como el residuo catalítico, que es recomendable mantener niveles bajos de contaminantes en el catalizador, esto es mediante un flujo constante de catalizador de reposición y/o que las cargas procesadas sean hidrotratadas y finalmente que la temperatura de reacción y la cantidad de catalizador en circulación son parámetros que afectan sensiblemente a la conversión, para el primero es recomendable tener temperaturas entre 500-505°C y para el segundo valores mayores a 10.

Una de las ventajas de este modelo, respecto a un modelo cinético formal, es que variables como la temperatura o la calidad del catalizador están incluidas en modelo a diferencia del modelo cinético formal donde estas permanecen constantes; en ambos esquemas, sin embargo, sucede que los modelos no son tan robustos y variaciones en los datos de entrada provocarán cambios en los valores de las constantes cinéticas o en los coeficientes del modelo, provocando consecuentemente variaciones en los pronósticos de ambos esquemas. Y eso es algo en lo que hay que mejorar.

La predicción de estos productos es muy importante para la optimización y operación de la planta catalítica, ya que permite corregir errores de operación y planificar las producciones de los productos en base a la calidad de la carga.

## GLOSARIO DE TERMINOS CATALÍTICOS.

---

Para establecer cierto orden de ideas respecto a los términos empleados en el presente trabajo se incluye este pequeño glosario de términos catalíticos tomado las definiciones que aporta la bibliografía consultada [4] [8]

***Aceite Cíclico Ligero (ACL):*** Es un producto del craqueo catalítico que ebulle entre 220-350°C (430-660 °F). Se utiliza como componente de mezclado para el diésel

***Aceite Cíclico Pesado (ACP):*** Es el gasóleo que tiene un punto de ebullición de 350 hasta 400 °C (660-750 °F), el cual se extrae como producto lateral de la fraccionadora o se recircula

***Actividad del catalizador:*** Es una medida de la capacidad del catalizador de craqueo fluido para convertir una carga de alimentación en productos más ligeros y coque, la actividad del catalizador se mide mediante una prueba de microactividad, la cual consiste en determinar la conversión que tiene una muestra de gasóleo estándar a condiciones fijas de operación sobre un lecho fijo de catalizador.

***Área superficial:*** Es la superficie total de una muestra de catalizador determinada por una prueba de absorción de Nitrógeno y se reporta en m<sup>2</sup>/g.

***Aromáticos:*** Hidrocarburos cíclicos insaturados, las cargas de alimentación con alto contenido de aromáticos originan una baja conversión, baja selectividad a gasolina y mayor formación de coque y de gas. También favorecen altos números de octano de la gasolina.

***Carbón Conradson y Ramsbottom:*** Es la cantidad de carbón residual de un aceite que se mide después de una destilación destructiva definido por la prueba ASTM D-189. Y D-524.

***Conversión:*** variable que se calcula y se aplica para monitorear el comportamiento de la unidad FCC

$$\%Conversion = \frac{Carga\ de\ alim.\ Fresca - (ACL + Residuo)}{Carga\ de\ alim.\ Fresca} * 100$$

La conversión se calcula usualmente en volumen, la conversión es una medida de la transformación de la carga en gasolina, productos más livianos y coque. La conversión corregida se calcula haciendo uso del punto de corte entre el ACL y la gasolina usualmente el punto de corte es 221°C.

**Coque:** Subproducto de la desintegración de alto peso molecular rico en carbón y deficiente en hidrógeno, el coque desactiva el catalizador al tapar los poros, la actividad del catalizador se recupera al quemarse el carbón y al mismo tiempo proporciona el calor requerido para evaporar y craquear la carga de alimentación.

**Factor K uop:** Es utilizado para definir la naturaleza del crudo y de cargas a FCC y determinar el tipo de hidrocarburos que prevalecen en su composición. Valores de  $K_{UOP}$  iguales o mayores de 12.5 es indicativo de hidrocarburos principalmente de carácter parafínico, para valores iguales o menores a 10.5 son predominantes las estructuras aromáticas; los valores entre 10.5 y 12.5 son consideradas de carácter nafténico.

$$K_{UOP} = (CABP)^{1/3} / SG$$

Donde CABP es el punto cubico de ebullición promedio y SG corresponde a la gravedad específica.

**Gasolina catalítica o Nafta catalítica:** Producto líquido mas liviano recuperado de la unidad FCC, que ebulle generalmente en el rango de los  $C_5$ 's- 232°C.

**Gravedad API:** Medición relativa de la gravedad específica que se utiliza para caracterizar los productos petrolíferos líquidos. Se mide de acuerdo al método ASTM D287, y la relación entre la gravedad específica y la gravedad API se da de acuerdo a la siguiente relación.

$$°API = \frac{141.5}{SG} - 131.5$$

Donde, SG equivale a la gravedad específica.

**Naftenos:** Término general para definir cualquier hidrocarburo cíclico saturado que se halle en el petróleo.

**Numero de octano:** Medida de la capacidad antidetonante de un combustible comparado con un combustible de referencia.

**Parafinas:** Término para definir a los hidrocarburos lineales saturados.

**Producto de fondos o residuo catalítico:** Producto pesado que se extrae del fondo de la fraccionadora principal.

**Relación Catalizador/aceite (catalizador /carga):** Relación en peso entre la tasa de circulación del catalizador y el flujo total de alimentación. Es una medida del número de sitios catalíticos efectivos a los cuales está expuesta cada partícula de carga. Por lo tanto es una medida de la severidad de la reacción.

**Riser (Reactor tubular o Elevador):** Línea de transferencia en una unidad FCC en la cual todas las reacciones de craqueo se llevan a cabo. La carga fresca entra en el elevador donde es vaporizada y mezclada con el catalizador caliente.



**APENDICE.**

Las siguientes tablas muestran la caracterización fisicoquímica de la carga y los datos de conversión promedio reportados para el periodo de Enero-Diciembre de 2009, que serán útiles para el desarrollo de los modelos de conversión.

<b>FECHA</b>	<b>CONV TOT</b>	<b>CONV GNA</b>	<b>CONV LIGEROS</b>	<b>CONV ACL</b>	<b>CONV RES</b>	<b>COQUE</b>
<b>02-feb</b>	84.52	62.80	17.30	13.07	2.42	4.41
<b>09-feb</b>	84.34	62.01	18.02	12.71	2.95	4.31
<b>16-feb</b>	85.72	61.83	19.16	11.47	2.81	4.73
<b>23-feb</b>	84.94	61.66	18.78	12.07	2.99	4.49
<b>06-abr</b>	83.80	61.34	17.99	12.96	3.24	4.46
<b>13-abr</b>	86.27	60.06	20.15	9.96	3.77	6.06
<b>20-abr</b>	87.00	60.40	20.58	9.53	3.46	6.02
<b>11-may</b>	85.37	60.72	20.06	11.82	2.81	4.59
<b>08-jun</b>	83.47	60.60	18.32	13.77	2.75	4.55
<b>15-jun</b>	84.27	62.06	17.94	13.09	2.64	4.27
<b>22-jun</b>	83.82	62.78	16.90	12.67	3.51	4.14
<b>29-jun</b>	83.31	63.72	15.80	12.98	3.70	3.79
<b>06-jul</b>	83.54	61.94	17.69	12.54	3.92	3.91
<b>13-jul</b>	83.90	62.44	17.55	12.77	3.33	3.92
<b>20-jul</b>	83.39	61.67	18.21	13.45	3.15	3.51
<b>27-jul</b>	83.08	61.36	18.05	13.68	3.25	3.66
<b>03-ago</b>	86.24	62.69	20.11	11.49	2.28	3.43
<b>17-ago</b>	90.04	62.56	23.49	7.66	2.31	3.99
<b>24-ago</b>	88.81	61.16	23.79	8.81	2.38	3.86
<b>31-ago</b>	88.61	62.19	21.96	7.94	3.45	4.46
<b>07-sep</b>	90.54	62.02	24.42	6.36	3.11	4.09
<b>14-sep</b>	92.17	62.45	26.11	4.37	3.47	3.61
<b>21-sep</b>	91.42	63.08	24.52	5.19	3.39	3.82
<b>28-sep</b>	87.73	60.71	23.20	8.85	3.42	3.82
<b>02-nov</b>	90.13	64.91	21.83	6.82	3.05	3.38
<b>09-nov</b>	88.74	63.56	21.42	7.67	3.60	3.76
<b>16-nov</b>	87.06	63.04	20.64	9.24	3.70	3.39
<b>23-nov</b>	87.60	62.49	21.93	8.70	3.70	3.18
<b>30-nov</b>	90.11	64.00	22.12	6.20	3.70	3.99
<b>07-dic</b>	88.99	63.29	21.77	6.63	4.38	3.93
<b>14-dic</b>	88.52	62.90	21.73	7.58	3.89	3.90
<b>21-dic</b>	90.08	63.96	22.50	5.84	4.08	3.62
<b>28-dic</b>	88.52	62.46	22.52	7.32	4.15	3.54

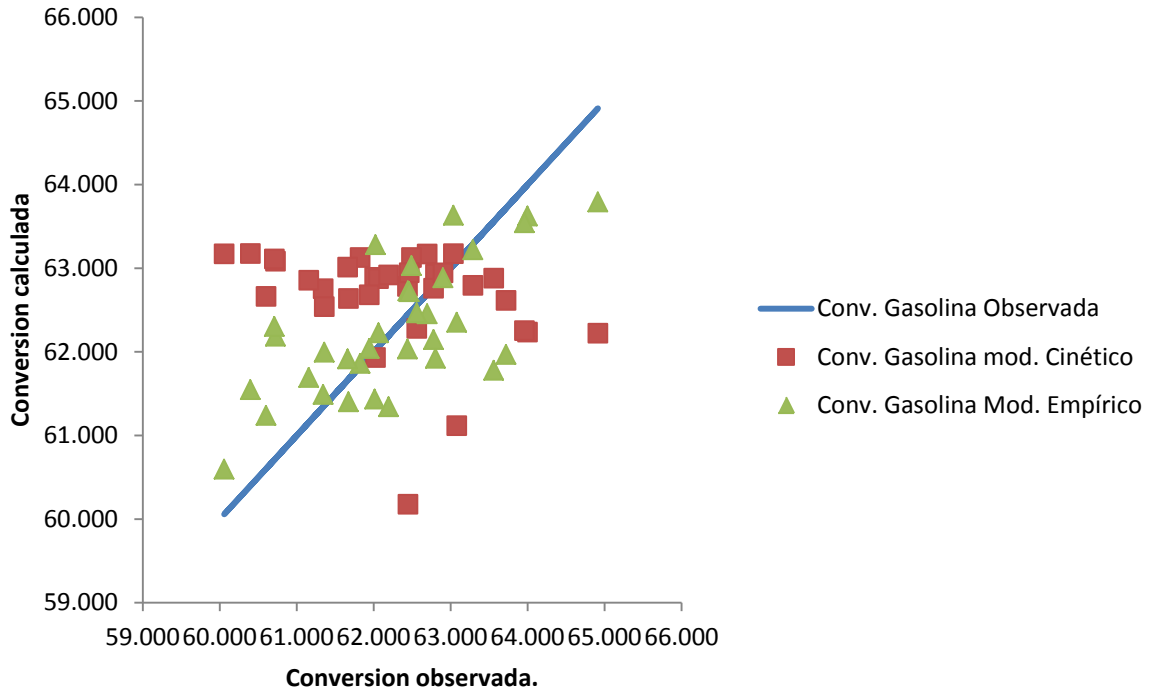
FECHA	K uop	API	SG	Ind. Corr.	T reac °C	T. Prec °C
02-feb	11.95	28.39	0.885	36.442	496	181
09-feb	11.95	28.03	0.887	36.890	500	178
16-feb	11.95	28.03	0.887	36.890	500	181
23-feb	11.95	28.21	0.886	36.665	497	181
06-abr	12.25	27.49	0.89	32.353	495	174
13-abr	12.25	25.55	0.901	35.119	508	166
20-abr	12.25	26.07	0.898	34.353	501	173
11-may	12.1	26.42	0.896	36.340	488	177
08-jun	12.09	26.78	0.894	36.026	494	164
15-jun	12.09	27.85	0.888	34.599	489	163
22-jun	12.09	28.03	0.887	34.365	489	160
29-jun	12.09	28.21	0.886	34.132	490	165
06-jul	12.25	28.21	0.886	31.377	490	166
13-jul	12.25	27.85	0.888	31.863	490	143
20-jul	12.15	27.85	0.888	33.556	496	161
27-jul	12.15	28.03	0.887	33.318	488	163
03-ago	12	28.39	0.885	35.520	496	164
17-ago	12	27.49	0.89	36.664	507	164
24-ago	11.95	27.49	0.89	37.570	512	166
31-ago	11.95	26.60	0.895	38.725	512	151
07-sep	12.1	29.30	0.88	32.577	506	156
14-sep	12.1	27.49	0.89	34.897	512	144
21-sep	12.1	28.03	0.887	34.189	516	168
28-sep	12.25	28.21	0.886	31.377	503	164
02-nov	12.35	28.57	0.884	29.234	495	161
09-nov	12.35	25.37	0.902	33.813	502	164
16-nov	12.25	29.30	0.88	29.945	488	153
23-nov	12.25	29.11	0.881	30.181	497	148
30-nov	12.25	29.30	0.88	29.945	500	142
07-dic	12.15	29.11	0.881	31.915	500	150
14-dic	12.15	28.03	0.887	33.318	498	147
21-dic	12.2	27.85	0.888	32.703	495	144
28-dic	12.2	26.78	0.894	34.168	495	143

<b>FECHA</b>	<b>Carga/vapor</b>	<b>C/O</b>	<b>SA/K</b>	<b>Ni V ecat</b>	<b>Sat</b>	<b>Arom+res</b>	<b>INST. COQUE</b>
<b>02-feb</b>	0.0411	8.2711	77	2000	70.12	28.86	0.03
<b>09-feb</b>	0.0411	8.2460	71	1920	69.40	29.64	0.03
<b>16-feb</b>	0.0431	8.9546	64	1950	69.40	29.64	0.03
<b>23-feb</b>	0.0400	9.1240	68	1960	69.76	29.25	0.03
<b>06-abr</b>	0.0395	8.0727	69	1850	68.31	30.82	0.03
<b>13-abr</b>	0.0612	11.2701	65	1840	64.21	35.11	0.03
<b>20-abr</b>	0.0555	11.3004	68	1850	65.34	33.94	0.03
<b>11-may</b>	0.0445	6.7609	58	1390	66.09	33.16	0.03
<b>08-jun</b>	0.0437	9.7368	59	2440	66.84	32.38	0.03
<b>15-jun</b>	0.0459	9.5407	54	2390	69.04	30.03	0.03
<b>22-jun</b>	0.0425	9.4715	59	2330	69.40	29.64	0.03
<b>29-jun</b>	0.0420	7.9719	52	2010	69.76	29.25	0.03
<b>06-jul</b>	0.0397	8.5834	58	1940	69.76	29.25	0.03
<b>13-jul</b>	0.0406	8.6508	65	1890	69.04	30.03	0.05
<b>20-jul</b>	0.0401	8.9125	64	1830	69.04	30.03	0.05
<b>27-jul</b>	0.0503	9.3955	59	1830	69.40	29.64	0.05
<b>03-ago</b>	0.0395	8.7631	61	1770	70.12	28.86	0.05
<b>17-ago</b>	0.0450	11.1096	60	1560	68.31	30.82	0.05
<b>24-ago</b>	0.0483	10.3283	62	1500	68.31	30.82	0.05
<b>31-ago</b>	0.0553	11.0582	66	1560	66.47	32.77	0.05
<b>07-sep</b>	0.0520	12.1311	64	1510	71.89	26.90	0.05
<b>14-sep</b>	0.0525	12.9744	56	1440	68.31	30.82	0.05
<b>21-sep</b>	0.0493	13.9895	64	1440	69.40	29.64	0.03
<b>28-sep</b>	0.0476	12.3360	71	1390	69.76	29.25	0.03
<b>02-nov</b>	0.0560	10.2538	55	1210	70.48	28.47	0.03
<b>09-nov</b>	0.0602	10.6994	64	1210	63.83	35.50	0.04
<b>16-nov</b>	0.0444	9.1546	58	1210	71.89	26.90	0.04
<b>23-nov</b>	0.0461	8.8283	50	1150	71.54	27.29	0.04
<b>30-nov</b>	0.0520	13.2359	61	1200	71.89	26.90	0.03
<b>07-dic</b>	0.0518	13.0920	67	1150	71.54	27.29	0.03
<b>14-dic</b>	0.0501	12.7492	63	1050	69.40	29.64	0.03
<b>21-dic</b>	0.0529	9.4328	54	1050	69.04	30.03	0.03
<b>28-dic</b>	0.0524	9.6945	56	1120	66.84	32.38	0.03

**TABLA COMPARATIVA ENTRE EL MODELO CINETICO Y EMPIRICO.**

<b>CONVERSION</b>	<b>Conv. Gasolina observada</b>	<b>Conv. Gasolina mod. cinético</b>	<b>Conv. Gasolina mod. empírico</b>	<b>Diferencia mod. cinético</b>	<b>Diferencia empírico</b>
84.515	62.803	62.930	61.923	0.127	0.880
84.339	62.014	62.891	61.436	0.877	0.578
85.717	61.825	63.129	61.861	1.303	0.036
84.936	61.662	63.014	61.916	1.352	0.254
83.796	61.344	62.755	61.491	1.411	0.147
86.267	60.057	63.172	60.598	3.116	0.541
87.003	60.397	63.177	61.548	2.780	1.151
85.375	60.725	63.086	62.188	2.361	1.463
83.474	60.601	62.664	61.241	2.062	0.639
84.272	62.063	62.875	62.228	0.812	0.165
83.821	62.778	62.761	62.147	0.017	0.631
83.314	63.721	62.616	61.969	1.104	1.751
83.541	61.943	62.683	62.039	0.740	0.096
83.903	62.439	62.783	62.035	0.344	0.404
83.393	61.672	62.640	61.403	0.967	0.270
83.075	61.359	62.542	61.996	1.183	0.637
86.237	62.694	63.171	62.454	0.477	0.240
90.036	62.560	62.280	62.466	0.280	0.094
88.812	61.157	62.857	61.693	1.700	0.536
88.609	62.194	62.921	61.344	0.727	0.850
90.535	62.024	61.934	63.283	0.090	1.259
92.168	62.447	60.178	62.728	2.269	0.282
91.419	63.079	61.118	62.355	1.961	0.724
87.732	60.710	63.111	62.304	2.401	1.594
90.126	64.912	62.223	63.792	2.689	1.120
88.738	63.560	62.881	61.779	0.679	1.781
87.060	63.037	63.175	63.635	0.138	0.598
87.603	62.490	63.128	63.031	0.638	0.541
90.106	63.998	62.236	63.625	1.761	0.373
88.987	63.290	62.795	63.221	0.495	0.069
88.525	62.901	62.945	62.886	0.044	0.015
90.079	63.958	62.254	63.545	1.705	0.414
88.521	62.463	62.946	62.719	0.483	0.256
			<b>Promedio</b>	1.185	0.618
			<b>Valor maximo</b>	3.116	1.781
			<b>Desviacion est.</b>	0.888	0.505

### Conversion a gasolina: modelo cinético vs modelo empírico



## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] Ancheyta Juárez Jorge “Tesis, Estudio cinético de las reacciones de desintegración catalítica de gasóleos” UAM-Iztapalapa, México 1998.
- [2] Cochran G. William y Snedecor W. George “Metodos estadísticos” 2ª Edicion Continental, México 1974.
- [3] Hines Willian W, Montgomery Douglas C. “Probabilidad y estadística para ingenieros” 4ª Edicion, Cecsca, Mexico 2005.
- [4] Instituto Mexicano del Petróleo “Desintegración catalítica en lecho fluido” México 1993
- [5] Método API 2B2.1 “Correlación para determinar peso molecular en hidrocarburos”
- [6] Método ASTM-D3238 “Determinación del tipo de hidrocarburos método n-d-m”
- [7] Montgomery C. Douglas “Diseño y análisis de experimentos” ,2ª Edición Limusa Wiley, México 2002.
- [8] Navarro Uribe Uriel “Efectos de la calidad de las cargas en el proceso de ruptura catalítica”
- [9] Octave Levenspiel “Ingeniería de la reacciones químicas” 3ª edición Limusa Wiley, México 2004.
- [10] Pemex Refinación “Informe anual de actividades Pemex 2008” México, 2009
- [11] Pemex Refinación “Manual de operación de la planta catalítica FCC II Tula” México 1993.
- [12] Walpole Ronald E, Myers Raymond H, Myers Sharon L. “Probabilidad y estadística para ingenieros” 6ª Edición, Prentice Hall, México 1998.

[13] W. R. Grace & Co. "Guía para el craqueo fluidizado" E.U.A 1996

[14] Wonnacott H. Thomas y Wonnacott J. Ronald. "Introducción a la estadística" 2ª Edición  
Limusa, México 1999.

#### Seminarios

[1] Memorias del seminario "Consideraciones importantes del proceso FCC y sus variables de operación" Tula, Hidalgo, Noviembre 2009.

[2] Memorias del seminario "Fundamentos de formulación de catalizador" Tula, Hidalgo,  
Noviembre 2009.

[3] Memorias del seminario Experiencia comercial reciente de producción de gasolinas de UBA"  
Tula, Hidalgo, Noviembre 2009.

[4] Memorias del seminario "Impacto de la calidad de la carga en el proceso FCC" Tula, Hidalgo,  
Noviembre 2009.

[5] Memorias del seminario "Reglas de dedo en FCC" Salina cruz, Oaxaca, octubre 2006.