



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

ANÁLISIS, SIMULACIÓN Y PROPUESTA DE MEJORA DE LA PLANTA
CATALÍTICA FCC DE LA REFINERÍA GENERAL LÁZARO CÁRDENAS DE
MINATITLÁN VERACRUZ

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ALAN ENRIQUE RAMÍREZ VEGA

TUTOR PRINCIPAL
CELESTINO MONTIEL MALDONADO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO DE 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Hernández Luna Martín Guillermo

Secretario: Dr. Muñoz Arroyo José Antonio

Vocal: Dr. Vizcarra Mendoza Mario Gonzalo

1er. Suplente: Dr. Rivera Toledo Martín

2do. Suplente: Ing. Montiel Maldonado Celestino

Lugar donde se realizó la tesis:

Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Facultad de
Química, conjunto E, edificio de Ingeniería Química, Laboratorio de
Simulación y optimización de Procesos (LSyOP)

TUTOR DE TESIS:

Ing. Celestino Montiel Maldonado

FIRMA

Índice

	Nomenclatura	1
	CAPÍTULO 1	
1	----- Introducción	3
	Objetivos	6
	CAPÍTULO 2	
2	----- Marco teórico	7
	2.1 <i>Historia de la desintegración catalítica de lecho fluido</i>	7
	2.2 <i>Descripción de la desintegración catalítica de lecho fluido y planta de gas</i>	10
	2.3 <i>Unidad de desintegración catalítica de lecho fluido</i>	13
	2.3.1 Precalentamiento de la alimentación	13
	2.3.2 Boquillas de carga y “riser”	14
	2.3.3 Separación de catalizador	16
	2.3.4 Despojador	17
	2.3.5 Regenerador	19
	2.3.6 Tipos de convertidores FCC	19
	Unidad FCC modelo IV	20
	Unidad FCC Orthoflow	20
	Unidad FCC de UOP	21
	Unidad FCC de dos etapas	22
	2.4 <i>Reacciones</i>	23
	2.4.1 Mecanismos de reacción	27
	Desintegración	28
	Isomerización	29
	Trasferencia de hidrógeno	30
	Formación de coque	31
	2.5 <i>Modelos cinéticos de desintegración catalítica</i>	34
	2.5.1 Modelo cinético de tres lumps	34
	2.5.2 Modelo cinético de cuatro lumps	35
	2.5.3 Modelo cinético de cinco lumps	36
	2.5.4 Modelo cinético de seis lumps	38
	2.5.5 Modelo cinético de diez lumps	39
	2.5.6 Modelo cinético de veintiún lumps	40
	2.6 <i>Catalizadores</i>	46
	2.6.1 Zeolitas	47
	2.6.2 Arcilla y aglutinante	49
	2.6.3 Matriz-Activa	50
	2.6.4 Desactivación de catalizadores de desintegración catalítica fluidizada	51

	Desactivación térmica e hidrotérmica	51
	Desactivación por coquificación	53
	Desactivación por contaminantes de la carga	53
	Atrición de catalizador	56
2.7	<i>Recuperación de calor</i>	57
	Curvas compuestas	57
	Red de intercambio de calor	59
CAPÍTULO 3			

3	Metodología de simulación	61
3.1	<i>Simulador ASPEN HYSYS V8.8</i>	61
3.2	<i>Diseño de procesos</i>	62
3.3	<i>Descripción del proceso</i>	63
3.4	<i>Simulación</i>	65
3.4.1	Modelo termodinámico	66
3.4.2	Reactor	69
	Balance de materia	73
	Balance de energía	75
	Regenerador	76
3.4.3	Torre fraccionadora principal y planta de gas	78
	Torre fraccionadora	78
	Absorbedor	79
	Agotador	79
	Debutanizadora	80
	Depropanizadora	81
	Separador de propileno	81
CAPÍTULO 4			

4	Análisis y resultados	82
4.1	<i>Reactor</i>	86
4.2	<i>Torre fraccionadora principal y planta de gas</i>	98
4.2.1	Análisis energético	101
CAPÍTULO 5			

5	Conclusiones y propuesta de mejora	106

Bibliografía	108
---------------------	-------	-----

CAPÍTULO 6

6	Anexo	111
	Procedimiento de simulación	111
6.1	Reactor	111
6.2	Torre fraccionadora principal	121
6.3	Ensayos	123

Índice de tablas

Capítulo 1

Capítulo 2

2.1	Evolución de la unidad de desintegración catalítica	9
2.2	Comparación entre desintegración térmica y desintegración catalítica	24
2.3	Productos de desintegración térmica y catalítica	24
2.4	Principales reacciones de desintegración catalítica de lecho fluido	26
2.5	Reacciones en el modelo cinético de Weekman	35
2.6	Reacciones en el modelo cinético de Lee	36
2.7	Reacciones en el modelo cinético de Ancheyta-Juarez et al.	37
2.8	Reacciones en el modelo cinético de Takatsuka	39
2.9	Modelo de 21 lumps	42
2.10	Creación de isómeros a partir de factores de división	45
2.11	Componentes del catalizador de desintegración catalítica de lecho fluido	47
2.12	Desactivación permanente	52
2.13	Valores típicos de ΔT_{min}	60

Capítulo 3

3.1	Distintos tipos de plantillas de componentes precargadas de HYSYS	65
3.2	Modelos matemáticos disponibles en HYSYS	66
3.3	Paquete termodinámico en función del tipo de proceso	68
3.4	Características de la alimentación a la unidad	69
3.5	Condiciones de operación del convertidor	70
3.6	Dimensiones del riser-regenerador	71
3.7	Características del catalizador	71
3.8	Balance general de materia del regenerador	76
3.9	Balance de materia y energía en el regenerador	77
3.10	Descripción de la fraccionadora principal	78
3.11	Descripción del sistema absorbedor-agotador	79
3.12	Descripción del sistema de la debutanizadora	80
3.13	Descripción del sistema de la depropanizadora	81
3.14	Descripción del sistema del separador de propileno	81

Capítulo 4

4.1	Rendimiento de los productos a la salida del reactor	87
4.2	Flujo molar por componente del efluente del reactor	87
4.3	Número de octano de distintas alimentaciones	97
4.4	Resultados del proceso de separación	98
4.5	Especificaciones de número de octano de la gasolina	100
4.6	Intercambiadores Proceso-Proceso	102
4.7	Energía de proceso	103
4.8	Energía del proceso propuesto	103

Índice de figuras

Capítulo 1

1	Mejoras en la conversión de la unidad FCC en el siglo XX	4
---	--	-------	---

Capítulo 2

2.1	Esquema típico de refinación	10
2.2	Unidad FCC y planta de gas	11
2.3	Selección de alimentación del riser	15
2.4	Ciclones a la salida del riser	17
2.5	Despojador catalítico	18
2.6	Modelo IV de EXXON	20
2.7	Convertidor FCC Orthoflow de Kellogg	20
2.8	Unidad FCC de UOP con regenerador de alta eficiencia	21
2.9	Unidad FCC de dos etapas	22
2.10	Trayectorias de reacción en la desintegración catalítica	32
2.11	Esquema general de reacciones durante la desintegración catalítica	33
2.12	Esquema de reacción de 3 lumps	34
2.13	Esquema de reacción de cuatro lumps	35
2.14	Esquema de reacción de Corella y Ancheyta	37
2.15	Esquema de reacción de seis lumps	38
2.16	Esquema de reacción de diez lumps	39
2.17	Esquema de trayectorias de reacción de 21 lumps	44
2.18	Estructura de la faujasita	48
2.19	Curvas compuestas	58
2.20	Red de intercambio de cuatro corrientes	59
2.21	Servicios, área de intercambio y costo en función del ΔT_{min}	60

Capítulo 3

3.1	Partición de la tarea del diseño de proceso en subtareas interrelacionadas	63
-----	--	-------	----

Capítulo 4

4.1	Ambiente de simulación de la fraccionadora principal de la simulación simplificada	82
4.2	Simulación simplificada	83
4.3	Simulación completa	84
4.4	Curvas TBP a la entrada y salida del reactor FCC	89
4.5	Rendimiento/Conversión por componente en función de la temperatura	89
4.6	Número de octano a diferentes temperaturas	90
4.7	Conversión y número de octano de la gasolina	91
4.8	Conversión de fondos	92
4.9	Conversión de LCO	93
4.10	Conversión de gasolina	94
4.11	Conversión de propileno	95
4.12	Curvas TBP de diferentes alimentaciones	96
4.13	Conversión de distintas alimentaciones del reactor	97
4.14	Curva ASTM D-86 de LCO	99
4.15	Curva ASTM D-86 de gasolina	100
4.16	Curvas compuestas	104
4.17	Intercambio de energía de la simulación	105

CAPÍTULO 5

CAPÍTULO 6

6.1	Ícono de FCC	111
6.2	Selección de modelo FCC	111
6.3	Configuración de la unidad FCC	112
6.4	Geometría del reactor	112
6.5	Pérdida de calor en el reactor	113
6.6	Factores de calibración	113
6.7	Alimentación del reactor FCC	114
6.8	Catalizadores de FCC	115
6.9	Configuración del catalizador "Blend"	116
6.10	Configuración del catalizador 'Activity'	116
6.11	Condiciones de alimentación	117
6.12	Condiciones de operación riser/reactor	118
6.13	Condiciones de operación del regenerador	119
6.14	Cortes seleccionados	119
6.15	Ligeros finales	120
6.16	Líquidos pesados	120
6.17	Configuración de la torre fraccionadora principal	121
6.18	Especificaciones de la fraccionadora principal	122



Nomenclatura

A_h : %peso de átomos de carbono entre anillos aromáticos, 343°C+

alred = alrededores

A_l : %peso de átomos de carbono entre anillos aromáticos, 221 - 343°C

c = Catalizador

Ci = Concentración

CQ = Coque

F = Flujo másico kg/s

FCC = Fluidized Catalytic Cracking

g = gas

GC = gas combustible

H = Entalpía (J/mol)

HCO = Heavy Cyclic Oil

LCO = Light Cyclic Oil

m_0 =masa del conjunto de recolección de finos vacíos.

m_s =masa de la muestra cargada al aparato.

m_f =masa del conjunto de recolección de finos (5horas para el ASTM y 1 hora para jet cup).

Mw = masa molar kg/mol

N = Número de moles

N_h : %peso de moléculas nafténicas, 343°C+

N_l : %peso de moléculas nafténicas, 221 - 343°C

P = Presión (Pa)



P_h : %peso de moléculas parafínicas, 343°C+

P_l : %peso de moléculas parafínicas, 221 - 343°C

Qp = calor perdido

Qr° = calor de reacción

r =rapidez de reacción

s = sólidos

S_h : %peso de moléculas aromáticas, 343°C+

S_l : %peso de moléculas aromáticas, 221 - 343°C

SL = Sección de Levantamiento

SR = Sección de Regeneración

T = Temperatura

v = velocidad (m/s)

V = Volumen

W = Peso



Capítulo 1

Introducción

A partir de la revolución industrial, la humanidad empezó a utilizar combustibles en gran escala. En esa época, el carbón era la fuente energética principal, la cual se encargaba de proveer calor para generar vapor y por consiguiente dar movimiento a las máquinas.

No fue hasta 1859 cuando Colonel Edwin L. Drake encontró el 'aceite de roca' en Titusville (Estados Unidos) que se inició la producción comercial de petróleo [Vogt et al., 2015]. Desde ese entonces, el petróleo es quizá la sustancia no vital más importante consumida en la sociedad, ya que provee de materia prima para la elaboración de plásticos, combustibles para la industria, calentamiento y transporte.

Los productos iniciales del petróleo eran tratados en refinerías muy simples las cuales no tenían una gran capacidad de conversión. Debido a la necesidad de una mayor cantidad de combustibles a causa del incremento de motores de combustión a comienzos del siglo XX, se empezaron a desarrollar procesos para aumentar el rendimiento de los combustibles.

La aparición del automóvil, empujó al desarrollo del proceso de desintegración térmica (de la cual ya existían patentes inglesas desde el siglo XIX, pero en lugar de petróleo se desintegraban aceites animales) el cual tuvo un primer éxito comercial en 1910 con el proceso Burton.

En los años siguientes, a causa de la primera guerra mundial, se realizaron mejoras en el proceso de desintegración térmica y se propusieron algunos más como la desintegración en fase vapor, pero estos fueron abandonados debido a problemas operacionales.

En la década de los 1920's el ingeniero francés Eugene J. Houdry realizó un descubrimiento que causó un gran cambio en los procesos de refinación, descubrió que los catalizadores podían regenerarse quemando el carbón acumulado [Grace Davison, 1993].



Después de este descubrimiento, muchas fueron las compañías que se interesaron en desarrollar un nuevo proceso de desintegración el cual utilizara un catalizador. Se elaboraron distintos procesos con catalizadores tales como la desintegración catalítica de lecho fijo y la desintegración catalítica de lecho móvil, los cuales no cumplían con el consumo de combustible necesario para una creciente industria automotriz y de aviación.

Después de varios intentos por obtener una conversión elevada de gasolina, se desarrolló la desintegración catalítica en lecho fluido (FCC), donde dicho proceso se puso en marcha en 1942 (en plena segunda guerra mundial) en la refinería de Standard New Jersey en Estados Unidos.

Desde esa fecha hasta nuestros días, la unidad de desintegración catalítica en lecho fluido (FCC) ha sido la mayor productora de gasolina en una refinería. Actualmente se considera que la unidad FCC produce aproximadamente 40% del total de gasolina en una refinería. [Stoyanov et al.,2016]. En la Figura 1 se puede observar las mejoras que tuvo el proceso de FCC a través del siglo XX, el cual iba encaminado al incremento de conversión de gasolina.

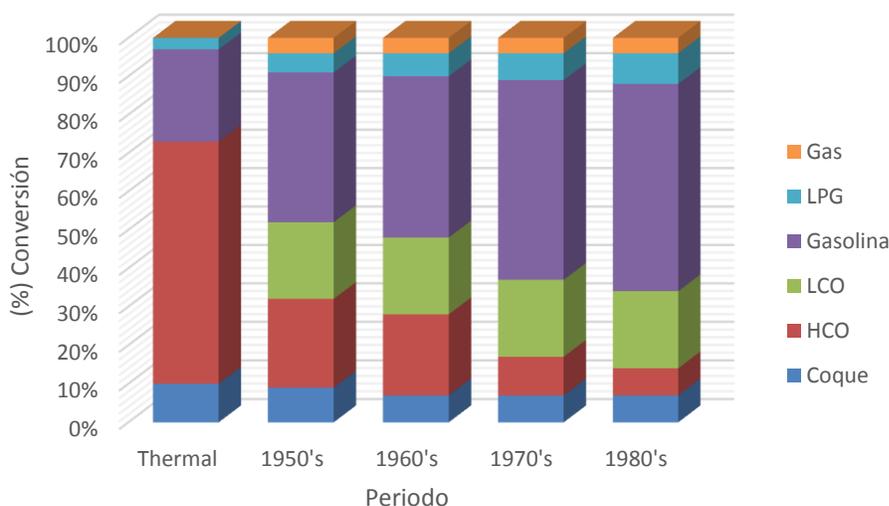


Figura 1-. Mejoras en la conversión de la unidad FCC en el siglo XX, [Vogt, 2015]

En el mundo existen alrededor de 400 unidades FCC, las cuales tienen una capacidad de conversión de 14.4 millones de barriles por día, donde además de producir gasolina, es la



mayor productora de propileno, una sustancia de gran importancia en la industria petroquímica. [Sadeghbeigi, 2012]

Debido a la creciente demanda de productos ligeros en las refinerías, combinado con una extracción de crudos cada vez más pesados y una regulación ambiental más estricta, se ha tenido que buscar mejoras en los procesos de refinación, no solo modificando el diseño de las plantas, sino también en control de procesos, optimización y planeación. Es por eso que la unidad de desintegración catalítica en lecho fluido juega un papel muy importante en la búsqueda de mejoras en los productos de refinación, ya que cuenta con una gran flexibilidad para su alimentación, la cual consta de cortes pesados del crudo como lo son: fracciones pesadas de la torre de destilación atmosférica y de la torre de destilación de vacío.

En el presente trabajo se estudió la unidad de desintegración catalítica en lecho fluido con ayuda del Simulador de Procesos Aspen HYSYS V8.8 modificando variables de operación tales como la temperatura, la relación de catalizador/aceite y la composición de la alimentación; con el propósito de obtener un mayor rendimiento en los productos de alto valor comercial (como lo son la gasolina y el propileno) así como la disminución de productos indeseables. Aunado a esto, se realizó un análisis energético de la torre fraccionadora principal y la planta de gas, donde se retira y aprovecha el calor generado de la unidad de desintegración catalítica de lecho fluido, para realizar la separación de los efluentes del reactor.



Objetivos:

General:

- Realizar la simulación de la unidad de desintegración catalítica en lecho fluido (FCC) N°2 y la planta de gas, de Minatitlán Veracruz con ayuda del Simulador de Procesos Aspen HYSYS V 8.8.

Particulares:

- Obtener los resultados de la simulación lo más cercanos a los datos de operación de la planta FCC.
- Analizar las principales variables de proceso del reactor de desintegración catalítica de lecho fluido, con el fin de obtener un mayor rendimiento de productos de alto valor comercial.
- Realizar un análisis energético de la planta de gas, con la meta de obtener una propuesta de mejora en el intercambio de calor de la planta.



Capítulo 2

Marco Teórico

2.1 Historia de la desintegración catalítica de lecho fluido (FCC)

La desintegración catalítica es un proceso de conversión que puede ser aplicado a una variedad de alimentaciones, cambiando desde gas a aceite pesado. Las unidades de desintegración catalítica de lecho fluido están actualmente instaladas en aproximadamente cuatrocientas refinerías alrededor del mundo y son consideradas uno de los más grandes logros del siglo XX. [Speight, 2006].

La historia de la desintegración catalítica inicia en los comienzos del siglo XX, donde en los años 30's las unidades de desintegración térmica producían alrededor de la mitad de la gasolina manufacturada, con un número de octano de 70 comparado con los 60 de la gasolina obtenida por destilación simple.

Así en 1936 un nuevo proceso de desintegración abrió el camino para gasolina de mayor octanaje gracias a la compañía Socony-Vacuum y Eugene Houdry como principal integrante del proyecto, la primera unidad de desintegración catalítica de lecho fijo fue puesta en marcha en la refinería de la Socony-Vacuum, Paulsboro New Jersey el 6 de abril de 1936. Este evento llevó a una completa revolución en lo que concierne a la conversión del petróleo.

Muchas mejoras se realizaron al proceso de desintegración catalítica de lecho fijo, sin embargo, se reconoció que, para tener un proceso efectivo en forma continua, el catalizador debería tener un movimiento más efectivo entre las zonas de reacción y de regeneración.

En octubre de 1938 la Standard Oil de New Jersey, Standard Oil de Indiana, la M.W. Kellogg y la I.G. Farben organizaron la Asociación de Desarrollo Catalítico (CRA) para desarrollar un proceso de desintegración que no debería infringir las patentes de Houdry, en el proceso de desintegración catalítica de lecho fijo. En 1940 I.G. Farben salió del grupo



y se le unieron al mismo la Anglo-Iranian Oil Co., LTD., la Royal Dutch-Shell Co., la Texas Co. y la Universal Oil Products Co..

El 9 de mayo de 1940 el directorio de la Standard Oil de New Jersey tomó la crítica decisión de invertir dinero en la primera unidad de desintegración catalítica con “catalizador en forma de polvo”. Antes de tomar la decisión de ir hacia delante con la unidad de desintegración catalítica con catalizador en forma de polvo, la planta piloto de 100 barriles por día (BPD), llamada Powdered Experimental Catalyst Louisiana (PECLA) había operado exitosamente por 53 días.

Este tiempo proporcionó suficientes datos e ingeniería para el diseño simultaneo de la primera unidad comercial de desintegración catalítica fluida PCLA N°1 (Powdered Catalyst Louisiana). Claramente Jersey había demostrado un proceso comercial de desintegración catalítica exitoso que usaba catalizador en forma de polvo.

La construcción de la PCLA N°1 tardó aproximadamente 19 meses. Esta unidad usaba el sistema de arreglo posterior de “standpipe”, Modelo I en la cual el catalizador fluía hacia arriba a través del reactor y regenerador, y salía del tope de los ciclones para la separación del catalizador y los productos desintegrados.

Se hizo historia el *25 de mayo de 1942* cuando la alimentación se cargó a la PCLA N°1, Modelo I en la Refinería de la Standard de New Jersey en Baton Rouge, Estados Unidos. [Grace Davison, 1993]

Este evento fue el comienzo de la desintegración catalítica de lecho fluido, donde la construcción de las nuevas unidades se multiplicó debido a la urgente necesidad de gasolina para la aviación y la rápida expansión de la demanda de la gasolina de motor a costa de la segunda guerra mundial. En la Tabla 2.1, se muestra de forma breve la evolución de la unidad de desintegración catalítica posguerra.



Tabla 2.1 Evolución de la unidad de desintegración catalítica

1947	Se construye la primera unidad “Universal Oil Products (UOP)” M.W. Kellogg introduce el diseño “Modelo III”
1948	La división ‘Davison’ de W.R. Grace & Co. Desarrolla el catalizador micro esférico FCC
1951	M.W. Kellogg introduce el diseño Orthoflow
1952	Exxon introduce el diseño Modelo IV
1954	UOP introduce el diseño ‘side by side’
1956	Shell inventa la desintegración ‘riser’
1961	Kellogg and Phillips desarrollan y ponen en marcha el primer desintegrador de residuos en la refinería de Borger, Texas.
1964	Mobil Oil desarrolla el catalizador de FCC ultrasensible Y (USY)
1972	Amoco Oil inventa la regeneración a altas temperaturas
1974	Mobil Oil introduce el promotor CO
1981	Total inventa la regeneración de dos etapas para procesamiento de residuo
1983	Mobil reporta el primer uso comercial del aditivo ZSM-5
1985	Mobil instala el sistema de ciclón cerrado en las unidades FCC.

[Sadeghbeigi, 2012]

Después de esta breve reseña de la desintegración catalítica de lecho fluido, se describirá el proceso de manera general para posteriormente describir las secciones de la planta FCC de manera más detallada.

2.2 Descripción de la desintegración Catalítica de lecho Fluido y planta de gas

Para conocer la importancia de la planta FCC, se muestra en la Figura 2.1 un esquema típico de una refinería donde la carga de la unidad de FCC consiste de un gasóleo de vacío de la unidad de vacío y de los fondos de la unidad de destilación atmosférica.

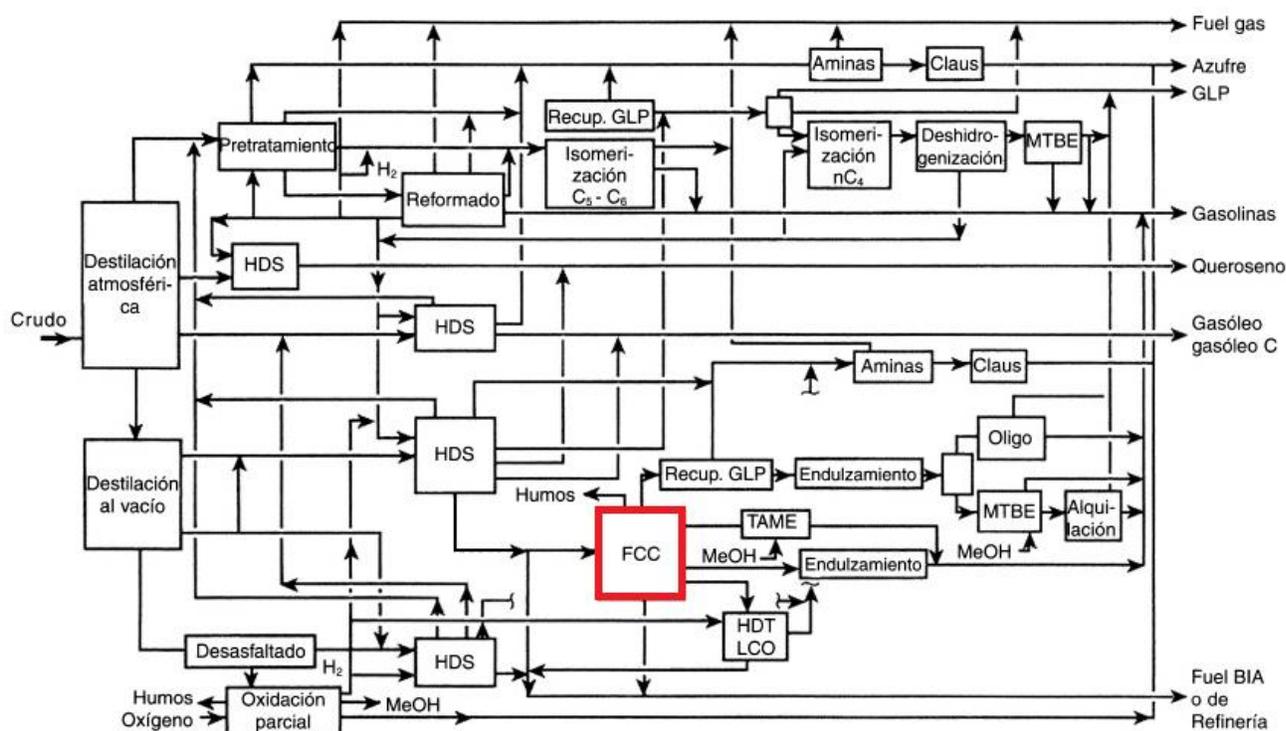


Figura 2.1-. Esquema típico de refinación

De acuerdo a la Figura 2.2 la carga fresca, después de haber sido precalentada alrededor de 200°C entra al “riser” donde se vaporiza cuando se mezcla con el catalizador caliente del regenerador. Cuando la carga va hacia arriba del “riser” en contacto con el catalizador, se desintegra catalíticamente. La mayor parte de la carga se convierte a gasolina y materiales más ligeros. Los productos más ligeros que la gasolina son esencialmente CH₄, C₂'s, C₃'s, C₄'s, y no condensables (CO, CO₂, H₂S, H₂, N₂ y O₂).

Los productos más pesados que la gasolina (los productos no convertidos), se producen del aceite cíclico ligero (LCO por sus siglas en ingles Light Cycle Oil) y fondos del fraccionador. En algunos casos se retiran productos como la nafta pesada o el aceite cíclico pesado (HCO por sus siglas en ingles Heavy Cycle Oil).

En la Figura 2.2 se puede observar un esquema general de la unidad FCC y la planta de gas.

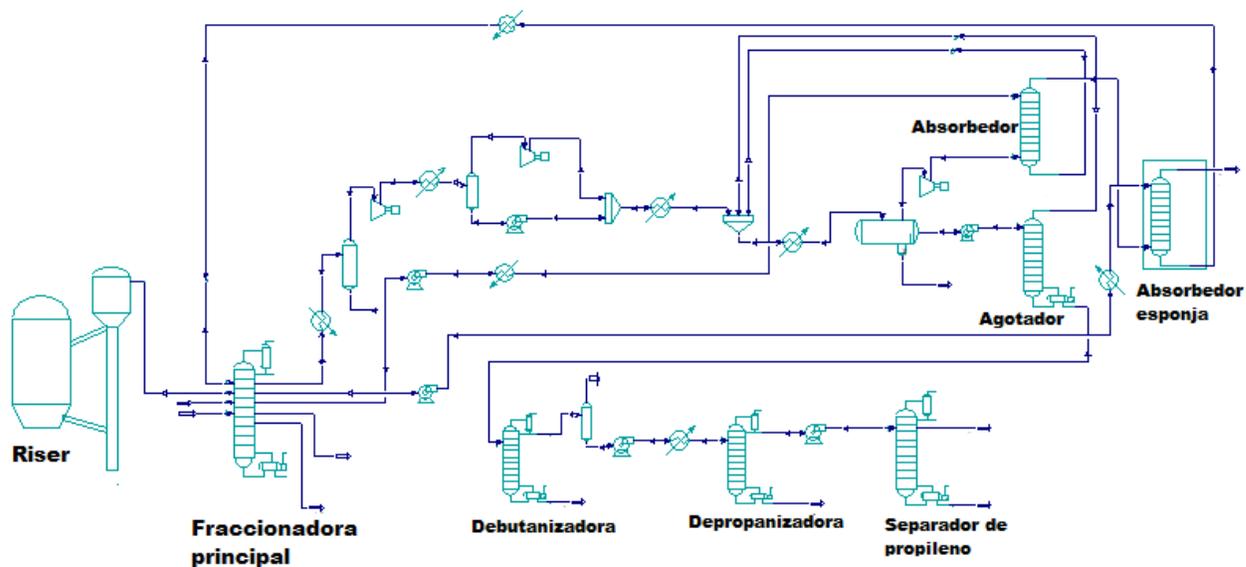


Figura 2.2 Unidad FCC y planta de gas

Fuera del “riser” la mezcla de catalizador y vapor de hidrocarburo entran a una zona de asentamiento donde ocurre una separación. El catalizador se envía al regenerador y los vapores son dirigidos al fraccionador principal. En el fraccionador principal, la gasolina y los productos más ligeros se remueven por el domo, como vapor. Los productos no convertidos tales como LCO y fondos, se retiran como productos líquidos. Esta separación inicial se hace por la condensación y destilación de los productos no convertidos, usando reflujo en los niveles tope e intermedio del fraccionador principal, retirando el calor y fraccionamiento. El LCO va después a un despojamiento con vapor, para remover los componentes ligeros.

El vapor proveniente del domo del fraccionador principal pasa a través de los condensadores al acumulador de la cabecera donde la gasolina no estabilizada se separa de los productos ligeros y una parte de la gasolina no estabilizada se recircula a la fraccionadora principal. En el acumulador se encuentra un drenaje de agua en el fondo, esto para remover el agua usada en el despojamiento con vapor. El vapor del tope del



acumulador es llamado gas húmedo, debido a que contiene condensables, mientras que la gasolina existente se llama gasolina inestable ya que contiene C_3 's y C_4 's.

El gas húmedo proveniente del tope del acumulador, tiene gran contenido de C_3 's y C_4 's y algo de nafta de C_5 a C_{11+} . Es necesario retirar estos productos valiosos como líquidos para recuperar LPG y gasolina. Esto puede llevarse a cabo a elevadas presiones, mediante el incremento del enfriamiento, adsorción y fraccionamiento. [Grace Davison, 1993]

El gas húmedo del acumulador se comprime, enfría y, posteriormente, se separa en un tanque de vaporización el gas del líquido (debido a que después del enfriamiento se puede condensar), el vapor y el líquido se vuelven a presurizar, se mezclan y se enfrían para ser enviados al tambor separador de alta presión, aquí se separan los gases y se envían al fondo del absorbedor y los líquidos son enviados al domo del agotador. La gasolina no estabilizada del acumulador, es bombeada al domo del absorbedor primario. Muchos de los C_3 's y componentes más pesados en el gas húmedo, son absorbidos en la gasolina no estabilizada.

El vapor del domo del absorbedor primario pasa al absorbedor secundario o absorbedor esponja, donde el C_3 remanente y los componentes más pesados, se remueven de los vapores por absorción en el LCO enfriado. El gas proveniente del domo del absorbedor secundario ha sido removido de todos los componentes condensables por lo que ahora se llama gas seco. Los fondos del absorbedor secundario se recirculan a la torre fraccionadora principal.

La gasolina no estabilizada del agotador contiene componentes ligeros provenientes del tanque separador de alta presión por lo que se envía al debutanizador donde los C_3 's y C_4 's se remueven.

La corriente líquida del fondo del debutanizador es la gasolina, que, posteriormente, se trata para remover el azufre. La corriente líquida del domo se presuriza y se envía al depropanizador donde los C_3 's más ligeros son removidos del tope y dirigidos a la unidad de separación de propano y propileno. Los fondos del depropanizador, principalmente C_4 's se envían a la unidad de alquilación para, posteriormente, convertirlos en alquilado.



2.3 Unidad de desintegración catalítica de lecho fluido

La unidad FCC ocupa un lugar fundamental en una refinería, debido a su relativo bajo costo de conversión de cargas pesadas a productos ligeros de mayor valor. Es la productora de gasolina por excelencia, pero puede operarse para producir grandes cantidades de C₃'s y C₄'s. Debido a su alto octanaje, este proceso es muy complejo y para poder simplificarlo se ha dividido en las siguientes secciones:

- Precalentamiento de la alimentación
- Inyección de carga -“riser”
- Separación de catalizador
- Despojador
- Regenerador

2.3.1 *Precalentamiento de la alimentación*

La mayoría de las refinerías producen suficiente gasóleo para cumplir con la demanda de las unidades de desintegración catalítica. Sin embargo, en aquellas unidades donde no se cumple la demanda de producción de gasóleos de acuerdo a la capacidad de las unidades de desintegración catalítica se mezcla con otros residuos. El gasóleo producido por la refinería y los residuos para la carga de FCC son generalmente combinados y enviados al tanque de balance de carga, el cual provee un flujo constante y homogéneo a la bomba de carga.

El objetivo del precalentamiento es proveer a la mezcla de suficiente energía térmica para que, al entrar en contacto con el catalizador caliente, la mezcla se vaporice y alcance la temperatura de reacción. Las fuentes principales de energía térmica para realizar el precalentamiento son: las bombas de calor de la fraccionadora principal, intercambiadores de calor de los productos de la fraccionadora principal y el calentador de gas, cabe señalar que con la ayuda del calentador es posible controlar la temperatura de entrada de la alimentación. La temperatura objetivo a la salida del calentador de gas se encuentra en un intervalo de 200 a 400 °C (400-750°F).



El reactor-regenerador es el corazón del proceso de FCC, actualmente en la desintegración catalítica el “riser” es considerado el reactor. Es la siguiente sección se discutirá acerca de este equipo.

2.3.2 Boquillas de carga y “riser”

Un eficiente contacto entre la alimentación y el catalizador regenerado es necesario para lograr las reacciones de desintegración deseadas. La buena distribución de la carga en el catalizador, se ha convertido en algo muy importante, debido al uso de cargas más pesadas, formadoras de coque, mayores temperaturas para regenerar el catalizador y el aumento de la práctica de desintegración de residuo.

Estas boquillas tienen como objetivo atomizar la alimentación con la ayuda de la dispersión o de vapor. Entre más pequeñas sean las gotas del aceite se incrementa la disponibilidad de la alimentación a los sitios ácidos del catalizador. Con una elevada actividad catalítica, todas las reacciones de desintegración toman lugar en 3 segundos o menos. [Sadeghbeigi, 2012]

Actualmente, la mayoría de las unidades utilizan boquillas múltiples, ya que estas promueven la mejor mezcla entre el aceite y el catalizador, mejor que lo logra una sola boquilla.

En la mayor cantidad de unidades FCC la alimentación por boquillas son del tipo ‘elevado’ las cuales están localizadas alrededor de 5 a 12 metros arriba de la base del riser, esto se puede apreciar en la Figura 2.3 donde se muestra la sección de alimentación del riser. Dependiendo de la velocidad de alimentación y del diámetro, el número de boquillas puede variar entre 1 y 15. [Sadeghbeigi, 2012]

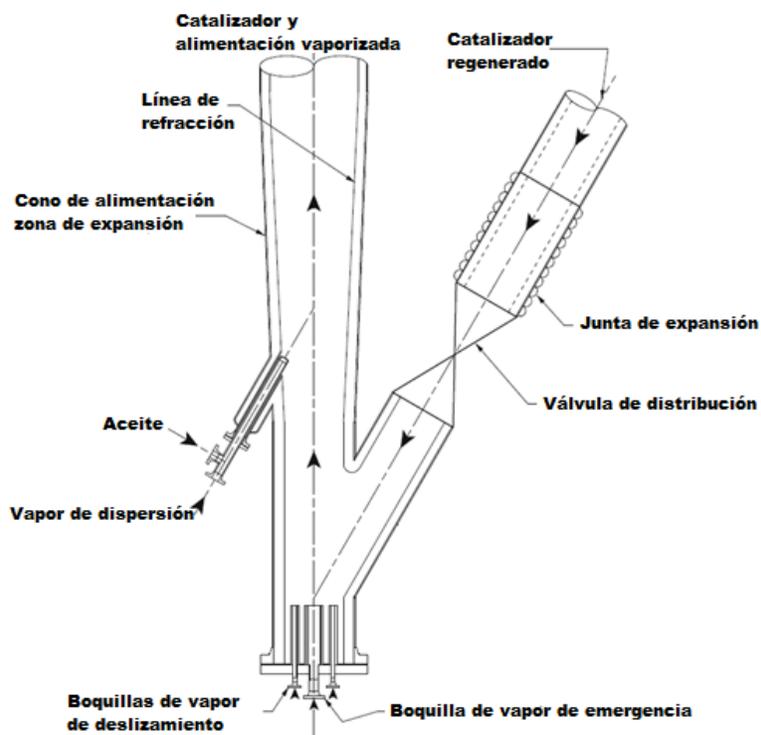


Figura 2.3 Sección de alimentación del riser. [Sadeghbeigi, 2012]

Es crucial la alimentación al 'riser' ya que las reacciones de desintegración ocurren en fase vapor, estas reacciones comienzan tan pronto como la alimentación se vaporiza por el catalizador regenerado. La expansión volumétrica es la principal fuerza motriz que se utiliza para conducir el catalizador a la cima del 'riser'.

El catalizador regenerado, no solo proveerá el calor necesario para vaporizar la alimentación, sino también compensará el enfriamiento interno que se da en el 'riser' debido a la naturaleza endotérmica de la reacción.

Dependiendo del precalentamiento de la alimentación, el regenerador y la temperatura de salida del 'riser', la relación de catalizador/aceite está en el intervalo de 4:1 a 10:1 peso.

La temperatura típica de regeneración del catalizador se encuentra en un intervalo de 670°C a 732°C (1250°F-1350°F). Así mismo, la temperatura del reactor varía de 496°C a 565°C (925°F-1050°F).

El 'riser' es a menudo un tubo vertical con una longitud aproximada de 23 a 37 metros y diámetros entre 0.60 a 2.15 metros. Un 'riser' ideal simula un reactor de flujo pistón (PFR



Plug Flow Reactor) donde el catalizador y el vapor viajan a lo largo del 'riser' con una mezcla anterior mínima.

Los 'risers' normalmente se diseñan con una velocidad de salida del vapor de 12 a 18 m/s. el promedio de tiempo de residencia es alrededor de 2 a 3 segundos. [Sadeghbeigi,2012]

A continuación, se abordará la sección de la separación de los productos con el catalizador gastado y posteriormente, se estudiará el funcionamiento del 'riser' respecto a la química del proceso y su representación a través de la cinética de reacción debido a que es muy amplio.

2.3.3 Separación de catalizador

Actualmente, cada unidad FCC emplea algún tipo de dispositivo de separación inercial conectado al final del 'riser' para separar el catalizador de los vapores. Algunas unidades usan un deflector para cambiar la dirección del catalizador hacia abajo.

En algunas unidades el 'riser' está conectado directamente a una serie de ciclones, este tipo de arreglo se le puede denominar 'rough cut'. Esta combinación separa aproximadamente entre 75-99.9% de catalizador de la corriente de salida del riser.

La mayoría de unidades emplean ya sea ciclones de una o de dos etapas para separar las partículas de catalizador restante del vapor desintegrado. En la Figura 2.4 se muestra un banco de ciclones ubicados a la salida del 'riser'.



Figura 2.4 Ciclones a la salida del 'riser'. [MAN Reactors,2017]

Los ciclones recolectan y envían el catalizador al agotador. Donde los vapores producto salen por arriba de los ciclones y fluyen a la torre fraccionadora principal. La eficiencia típica del sistema de separación del catalizador es a menudo mayor a 99.999%.

Es importante separar el catalizador y los vapores tan pronto salen del 'riser', especialmente si la temperatura de desintegración es mayor a 510°C. De no ser así, un tiempo de contacto extendido entre el catalizador y los vapores, permitiría una sobredesintegración catalítica hacia algunos productos indeseables.

2.3.4 Despojador

El catalizador gastado que entra al despojador tiene hidrocarburos que se absorben en la superficie del catalizador; hay vapores de hidrocarburos que llenan los poros del catalizador y vapores que se arrastran por el catalizador.

Para lograr retirar los productos desintegrados del catalizador, se utiliza un flujo de vapor a contracorriente hacia arriba donde el despojador contacta el catalizador descendente. El despojador contiene deflectores que forzan al catalizador y vapor a mezclarse íntimamente, cuando los flujos pasan uno a través de otro. El vapor ascendente acarrea hidrocarburos presentes entre las partículas de catalizador, los hidrocarburos intersticiales

dentro de la línea de vapor del reactor vía el separador y los ciclones separadores. Algunos hidrocarburos absorbidos en el catalizador, no se ven afectados por el despojador y se llevan al regenerador y finalmente se queman junto al carbón. [Grace Davison, 1993]

Un despojador comúnmente se diseña para manejar un vapor con una velocidad superficial de 0.23 m/s y un flux del catalizador de aproximadamente 3.418 kg/min/m². A un elevado flux, el catalizador que cae tiende a arrastrar el vapor, reduciendo la efectividad del vapor despojador. Una relación típica del vapor despojador y el catalizador se encuentra en el intervalo de 2-5 kg de vapor por 1000 kg de catalizador. En la Figura 2.5 se muestra un ejemplo de un despojador. [Sadeghbeigi,2012]

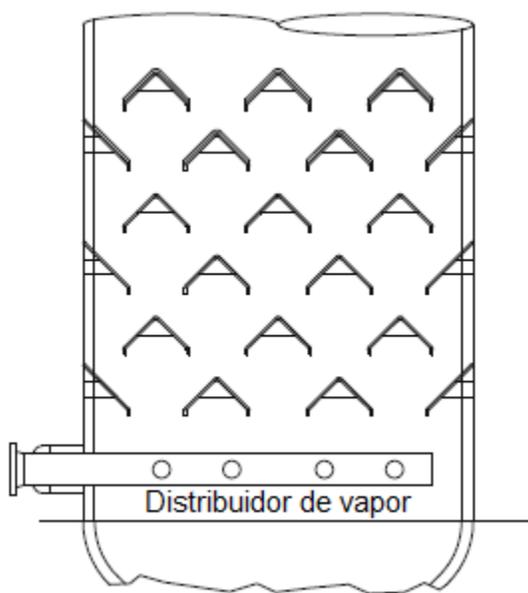


Figura 2.5 Despojador catalítico. [Sadeghbeigi,2012]

Ya que el catalizador ha sido despojado de vapores absorbidos, el siguiente paso es la remoción del coque, el cual se retira en el regenerador.



2.3.5 *Regenerador*

Con el paso del tiempo se han realizado mejoras en estos equipos dando paso a temperaturas de operación mayores a 700°C [Sadeghbeigi,2012], lo cual permite un aumento de la combustión. Estos regeneradores operados a altas temperaturas han sido el factor principal en la mejora de la regeneración.

El regenerador tiene tres principales funciones:

- Restaura la actividad del catalizador
- Provee el calor necesario para realizar las reacciones de desintegración
- Envía el catalizador regenerado a la alimentación

El catalizador gastado cuando entra al regenerador, usualmente contiene entre 0.5 y 1.5% en peso de coque. Los componentes del coque son: carbón, hidrógeno y algunas trazas de azufre y nitrógeno.

El aire que se alimenta al regenerador provee de oxígeno para la combustión del coque y este es suministrado por uno o más sopladores de aire. Estos equipos proporcionan suficiente velocidad y presión para mantener al catalizador en estado fluidizado.

Para finalizar la sección de la unidad de desintegración catalítica de lecho fluidizado, se muestran a continuación algunos tipos de convertidores FCC con una breve descripción.

2.3.6 *Tipos de convertidores FCC*

Unidad FCC Modelo IV

Esta unidad involucra un procedimiento el cual el catalizador es transferido en medio del reactor y el regenerador, por medio de una curva en “U” y la velocidad de flujo de catalizador varía en relación a la cantidad de aire que se suministra al regenerador para el quemado del carbón en el catalizador gastado. El aire de regeneración (que también es usado para controlar la circulación) entra a través de una malla y el reactor y el regenerador están ubicados juntos. [Speight,2006]

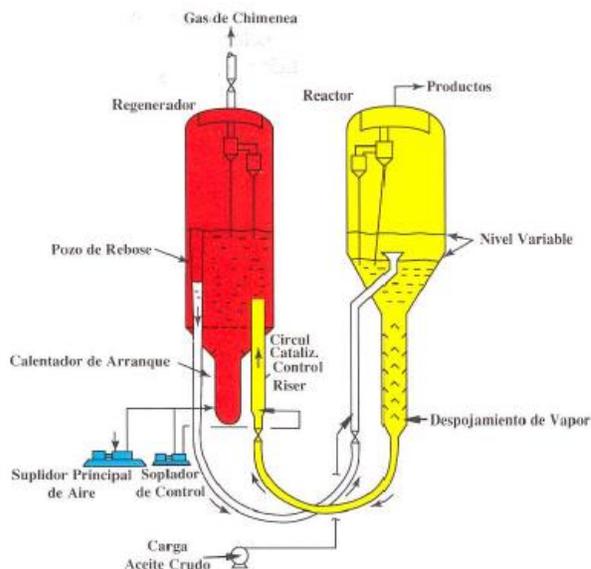


Figura 2.6 Modelo IV de EXXON [Grace Davison, 1993]

Unidad FCC Orthoflow

Este proceso usa el diseño de un recipiente unitario, el cual provee una línea directa de flujo de catalizador entre el reactor y el regenerador, de ese modo minimiza la erosión encontrada en los tubos. Los diseños comerciales de Orthoflow son de 3 tipos: modelos **A** y **C** con el regenerador en el fondo del reactor y el modelo **B** con el regenerador encima de reactor. En todos los casos, la sección de despojador del catalizador se localiza entre el reactor y el regenerador. [Speight,2006]

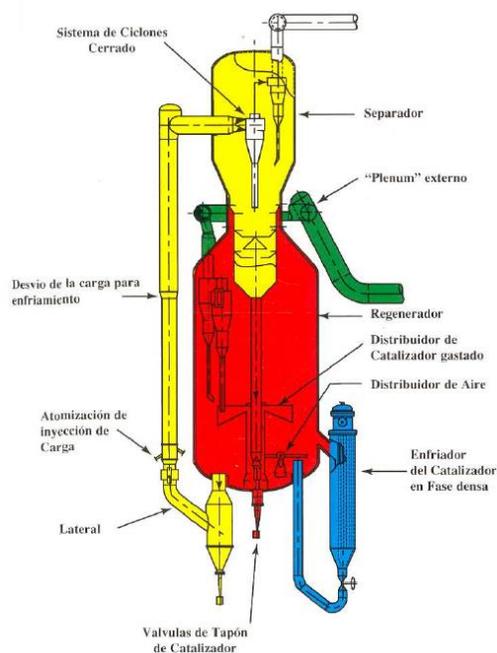


Figura 2.7 Convertidor FCC Orthoflow de Kellogg. [Grace Davison, 1993]

Unidad FCC de **UOP** (Universal Oil Products)

La unidad está compuesta por la sección del reactor, la cual incluye al 'riser', al agotador y al regenerador de alta eficiencia, el cual está compuesto por un combustor, un ascensor y un recipiente de regeneración. Dos tuberías unen la sección del 'riser' con la del regenerador. [Fernandes et al. 2008]

Este proceso es adaptable para las necesidades de grandes y pequeñas refinerías. Las características más distintivas de este proceso son:

- La eliminación del aire del riser con grandes juntas de expansión.
- La eliminación de considerables soportes metálicos.
- La reducción en el tamaño de regenerador y línea de aire mediante el uso de presión de operación de 200 a 240 kPa.
- La temperatura de regeneración es controlada mediante la circulación del catalizador caliente.

[Speight,2006]

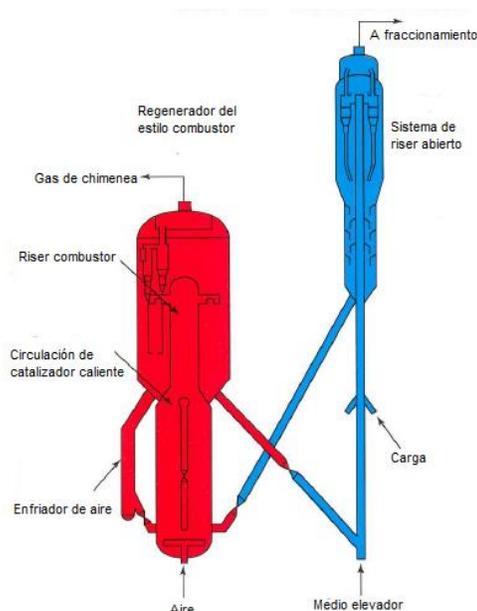


Figura 2.8 Unidad de FCC de UOP con regenerador de "Alta eficiencia" [Grace Davison, 1993]

Unidad de FCC de **dos etapas**

Esta unidad se construyó para permitir una gran flexibilidad de productos para cuando se le demande. Así, la alimentación entra en contacto con el catalizador en el 'riser', donde el tiempo de contacto en la primera etapa es del orden de segundos. Elevadas temperaturas (470°C a 565°C) se utilizan para reducir el coque no deseado. La siguiente condición de operación en la primera etapa es la presión de 220 kPa y la relación de catalizador/aceite de 3:1 a 50:1. En esta etapa el volumen de conversión se encuentra entre 20% y 70%. Todo o parte de la alimentación no convertida de la primera etapa se desintegra posteriormente en la segunda etapa del reactor. Las condiciones de operación son: temperatura entre 480°C a 540°C y 220 kPa con una relación de catalizador/aceite 2:1 a 12:1. La conversión en la segunda etapa varía de 15% a 70%. Con una conversión total de 50 a 80%. [Speight,2006]

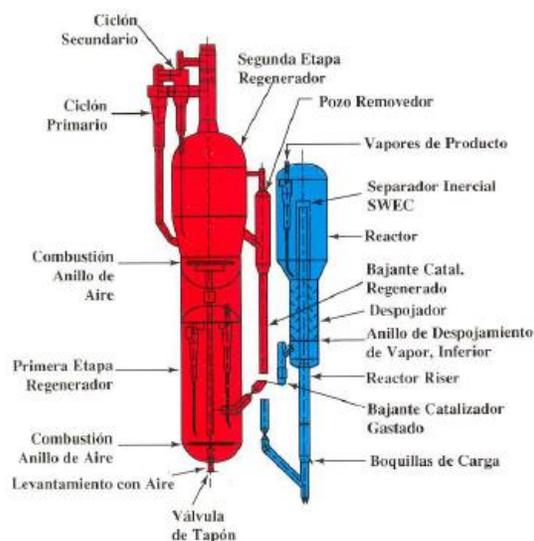


Figura 2.9 Unidad de FCC de dos etapas sobrepuestas Stone & Webster [Grace Davison, 1993]



2.4 Reacciones

En esta sección se mostrará una breve comparación entre los procesos de desintegración catalítica y la desintegración térmica, además de presentar las principales reacciones del proceso de desintegración catalítica, para posteriormente abordar los mecanismos de reacción.

Una serie de reacciones complejas toman lugar cuando una gran molécula de hidrocarburo entra en contacto con el catalizador a (630-700°C) [Sadeghbeigi,2012]. La distribución de productos depende de varios factores, incluyendo la naturaleza y la actividad de los sitios del catalizador ácido. Aunque la mayoría de las reacciones del proceso son catalíticas, también ocurren reacciones de desintegración térmica. La desintegración térmica es causada por factores como un deficiente mezclado en el reactor y una baja separación de productos desintegrados en el reactor.

Sin importar que sea desintegración catalítica o térmica, la desintegración de hidrocarburos significa el rompimiento de enlaces carbono-carbono. [Sadeghbeigi,2012]

Antes del desarrollo de la desintegración catalítica, la desintegración térmica fue el primer proceso disponible para convertir alimentaciones de bajo valor en productos más ligeros. La desintegración térmica es una transformación química de hidrocarburos puros o fracciones de petróleo bajo la influencia de altas temperaturas en un intervalo de (425-650°C). [Raseev,2005].

En la Tabla 2.2 se compara las diferencias más importantes entre los procesos de desintegración catalítica y desintegración térmica. Donde es posible notar la gran diferencia en las condiciones de operación (más drásticas en la desintegración térmica) y el rendimiento de los productos (mayor rendimiento para la desintegración catalítica).



Tabla 2.2 Comparación entre desintegración térmica y desintegración catalítica. [Speight,2006]

	Desintegración Térmica	Desintegración Catalítica
Uso de Catalizador	NO	SI
Temperatura	ELEVADA	<600°C
Presión	ELEVADA	<200 kPa
Eficiencia Térmica	MODERADA	ELEVADA
Rendimiento de gasolina y otros destilados	MODERADO	ELEVADO
Selectividad de productos	MODERADO	ELEVADO
Número de octano	BAJO	ALTO
Rendimiento de C ₄	BAJO	ALTO
Rendimiento de aromáticos	BAJO	ALTO

Como se mencionó anteriormente, la desintegración catalítica y la desintegración térmica se traducen en el rompimiento de moléculas grandes de hidrocarburo, pero estas reacciones no se desarrollan de la misma manera, en la Tabla 2.3 se comparan los productos en ambos procesos.

Tabla 2.3 Productos de desintegración térmica y catalítica [Sadeghbeigi,2012]

Tipo de hidrocarburo	Desintegración Térmica	Desintegración Catalítico
n-Parafinas	C ₂ es el producto principal, con gran cantidad de C ₁ y C ₃ , además de olefinas de C ₄ a C ₁₆ con pocas ramificaciones.	C ₃ a C ₆ es el producto principal, poca cantidad de n-olefinas arriba de C ₄ , gran cantidad de ramificaciones
Olefinas	Cambio lento de doble enlace y poca isomerización esquelética, transferencia de hidrógeno es mínima y no selectiva para olefinas terciarias; los alifáticos forman pequeña cantidad de aromáticos a 500°C.	Cambio rápido de doble enlace, isomerización esquelética rápida, transferencia de hidrógeno mayoritaria y selectiva de olefinas terciarias; los alifáticos forman gran cantidad de aromáticos a 500°C.
Naftenos	La velocidad de reacción es más lenta que la de las parafinas	Velocidad de reacción similar a parafinas
Alquil-aromáticos	Desintegración dentro de la cadena lateral	Desintegración al lado del anillo

Después de esta comparación, se estudiarán las reacciones de desintegración catalítica. Como se sabe, en el proceso comercial de desintegración catalítica involucra el contacto



entre la alimentación y el catalizador bajo condiciones adecuadas de temperatura, presión y tiempo de residencia. Esto significa que una parte sustancial (>50%) de la alimentación se convierte en gasolina y productos de bajo punto de ebullición, usualmente en un solo paso de operación. [Speight,2006]

En la Tabla 2.4 se muestran las principales reacciones en la desintegración catalítica de lecho fluidizado, donde se parte de los componentes principales de la alimentación PONA (Parafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos) a los productos.



Tabla 2.4 Principales reacciones de desintegración catalítica de lecho fluido [Grace Davison, 1993]

Parafinas	[Desintegración →	Parafinas + Olefinas $C_{10}H_{22} \rightarrow C_4H_{10} + C_6H_{12}$
		Desintegración →	LPG olefinas $C_9H_{18} \rightarrow C_4H_8 + C_5H_{10}$
		Ciclización →	Naftenos $C_7H_{14} \rightarrow CH_3 - ciclo - C_6H_{11}$
Olefinas	[Isomerización →	Olefinas ramificadas $n - C_5 H_{10} \rightarrow Iso - C_5 H_{10}$
		Transferencia H →	Parafinas $CH_3CH_{2n} - CH_2^+ + H - CH_2CH_{2m}CH_3 \rightarrow$ $CH_3CH_{2n}CH_3 + ^+CH_2CH_{2m}CH_3$
		Ciclización Condensación Deshidrogenación →	Coque
Naftenos	[Desintegración →	Olefinas $Ciclo - C_{10}H_{20} \rightarrow C_6H_{12} + C_4H_8$
		Deshidrogenación →	Ciclo olefinas $Ciclo - C_{12}H_{24} \rightarrow Ciclo - C_{12}H_{22} + H_2$
		Isomerización →	Naftenos con diferentes anillos
Aromáticos	[Desintegración Cadena lateral	Aromáticos no sustituidos + Olefinas $Ar C_{10}H_{21} \rightarrow Ar + C_{10}H_{10}$
		Transalquilación	Diferentes alquilaromáticos $C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_6 \rightarrow 2C_6H_5CH_3$
		Deshidrogenación Condensación	Poliaromáticos → Alquilación Deshidrogenación → Coque Condensación



Para continuar con el estudio de las reacciones, se profundizará el tema con el estudio de mecanismos de reacción de desintegración.

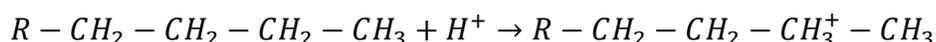
2.4.1 Mecanismos de reacción

No hay mecanismo de reacción como tal en la desintegración catalítica, a pesar de que los catalizadores para las reacciones de desintegración casi no han cambiado por varios años, los fenómenos involucrados en la desintegración catalítica están aún bajo estudio. [Maya-Yescas,2011]

A pesar de ello, existe un acuerdo general sobre el mecanismo que rige la desintegración catalítica de hidrocarburos, el cual envuelve la formación de intermediarios de especies orgánicas cargadas positivamente, llamadas 'carbocationes'.

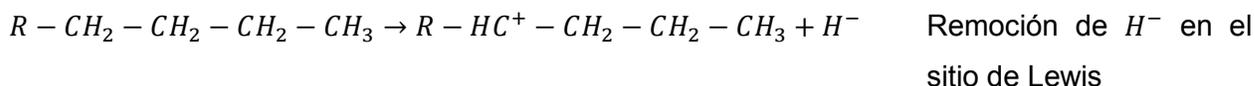
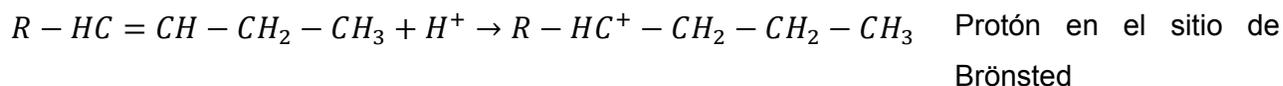
De acuerdo a la nomenclatura de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) los iones como CH_3^+ deben ser llamados iones carbenio y los del tipo CH_5^+ se deben llamar iones carbonio, el término carbocatión comprende ambas especies y generalmente todas las especies orgánicas que poseen una carga positiva.

Un ión carbonio (CH_5^+) es formado por la adición de un ión (H^+) a una molécula de parafina. Esto se realiza vía ataque directo de un protón del sitio de Brönsted del catalizador. La molécula resultante tendrá carga positiva.



Donde el ión carbonio es un intermediario el cual posteriormente se convierte a ión carbenio debido a su baja estabilidad y que los sitios ácidos del catalizador no son lo suficientemente fuertes para formar muchos iones carbonio.

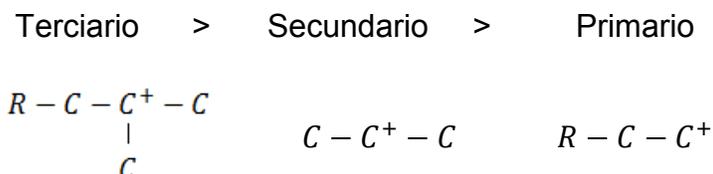
Un ión carbenio (CH_3^+) se genera, ya sea agregando una carga positiva a una olefina o removiendo un hidrógeno y dos electrones de una parafina.





Ambos sitios ácidos de Brönsted y Lewis en el catalizador generan iones carbenio. El sitio de Brönsted dona un protón a una molécula de olefina y el sitio de Lewis remueve electrones de una molécula de parafina.

La estabilidad de carbocationes depende de la naturaleza de los grupos alquilo unidos a una carga positiva. La relativa estabilidad de los carbocationes se muestra como sigue.

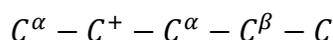


Uno de los beneficios de la desintegración catalítica es que los iones primario y secundario tienden a reorganizarse para formar un ión terciario. Ya formado el ión carbenio, se da paso a las reacciones las cuales dependen de la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos del catalizador. Las tres reacciones dominantes de iones carbenio son:

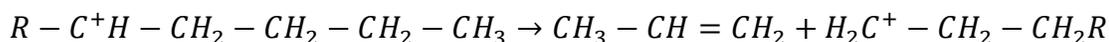
- Desintegración
- Isomerización
- Transferencia de hidrógeno

Desintegración

Desintegración o escisión- β , es una característica principal de la desintegración vía carbocationes. Escisión- β es la separación del enlace C-C a dos carbonos de distancia del átomo de carbono cargado positivamente (alfa α). Escisión- β es preferente porque la energía requerida para romper el enlace es menor que la necesitada para romper un enlace adyacente (escisión- α).



Adicionalmente, pequeñas cadenas de hidrocarburos son menos reactivas que grandes cadenas. Por lo que la rapidez de las reacciones de desintegración disminuye con la disminución del tamaño de la cadena. Los productos iniciales de Escisión- β son una olefina y un nuevo ión carbenio.

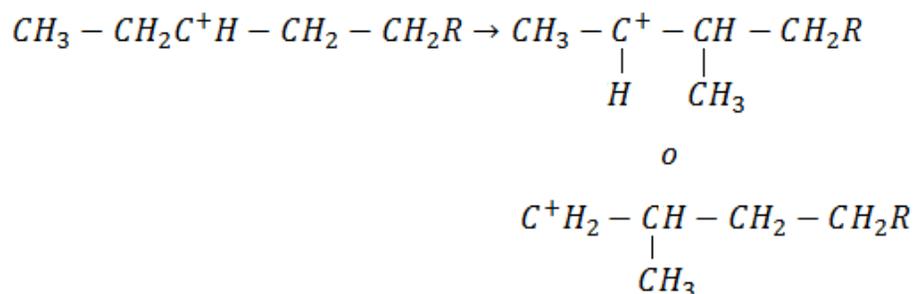


El nuevo ión carbenio continuará con una serie de reacciones en cadena. Pequeños iones (cuatro o cinco carbonos) pueden transferir la carga positiva a una gran molécula y esta se puede desintegrar. Las reacciones de desintegración no eliminan la carga positiva, esta carga existe hasta que dos iones se adicionan.

Debido a que Escisión- β es monomolecular y la desintegración es endotérmica, la rapidez de desintegración es favorable con altas temperaturas y no están limitadas por el equilibrio. [Sadeghbeigi, 2012]

Isomerización

Las reacciones de isomerización ocurren frecuentemente en la desintegración catalítica y pocas veces en la desintegración térmica. En ambas el rompimiento del enlace es vía escisión- β . Sin embargo, en la desintegración catalítica, los carbocationes tienden a reacomodarse para formar iones más estables. Ejemplo:



Uno de los beneficios de la isomerización es la producción de gasolina de mayor octanaje. Isoparafinas en el rango de ebullición de la gasolina tienen octanaje más elevado que las parafinas normales. [Sadeghbeigi, 2012]

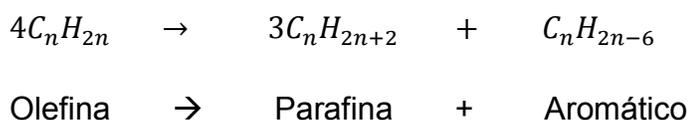


Transferencia de hidrógeno

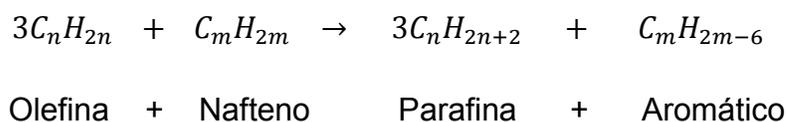
Es una reacción bimolecular en la cual uno de los reactivos es una olefina. Dos ejemplos son: las reacciones de dos olefinas y la reacción de una olefina y un nafteno.

En la reacción de dos olefinas, ambas olefinas deben ser adsorbidas en los sitios activos cercanos a ellas. Una de estas olefinas se vuelve una parafina y la otra una ciclo-olefina tan pronto el hidrógeno es transferido de una a otra. La ciclo-olefina transfiere un hidrógeno con otra olefina para producir una parafina y una ciclodiolefina. La ciclodiolefina se acomodará para formar un aromático.

La reacción termina porque los compuestos aromáticos son demasiado estables. Entonces la transferencia de hidrógeno en olefinas las convierte en parafinas y aromáticos.



En la reacción de naftenos con olefinas, los compuestos nafténicos son los donadores de hidrógeno. Los naftenos pueden reaccionar con olefinas para producir parafinas y aromáticos.



Las reacciones de transferencia de hidrógeno usualmente incrementan el rendimiento y estabilidad de la gasolina. La reactividad de la gasolina es reducida porque la transferencia de hidrógeno produce una menor cantidad de olefinas. [Sadeghbeigi, 2012]

Después de conocer las reacciones dominantes de la desintegración catalítica, se mencionará una reacción indeseada pero sumamente necesaria para llevar a cabo la reacción y es la formación de coque, la cual se lleva a cabo inherentemente en la desintegración catalítica.



Formación de coque

La formación de coque resulta directamente de mantener la relación H/C entre la alimentación y los productos de reacción. La cantidad de coque puede variar en ciertos límites, dependiendo principalmente de la alimentación, el catalizador usado y las condiciones de operación. Pero la formación de coque no se puede evitar completamente.

El término coque comprende el total de productos que permanecen adsorbidos irreversiblemente en el catalizador; en otras palabras, los productos no eliminados durante la etapa de despojamiento. Por consiguiente, el catalizador contiene un intervalo muy amplio de especies de diferente estructura química, caracterizados por una relativa baja relación de H/C.

La relación atómica H/C en coque varía en un amplio límite, entre 1.0 y 0.3, y disminuye durante el proceso. Esta relación indica claramente la presencia en el coque de estructuras aromáticas policíclicas las únicas que corresponden a esa relación.

En el presente, no hay esquema de reacción que pueda ser formulado de manera definitiva. Sin embargo, se puede establecer que la formación de coque es una consecuencia de las reacciones de transferencia de hidrógeno de olefinas seguido de ciclización, aromatización, alquilación y condensación. [Raseev, 2005]

En la Figura 2.10, se muestran las trayectorias de reacción propuestas por Decroocq, donde las reacciones I, II y III tienen lugar en diferentes sitios de la cadena del hidrocarburo, las cuales producen principalmente gas combustible y gasolina.

Las reacciones indeseables más comunes, son aquellas que resultan de una deshidrogenación de olefinas, con la formación de compuestos insaturados como las diolefinas, especialmente cuando dos dobles enlaces están conjugados.

Dichos compuestos producen reacciones que dan marcha atrás a la desintegración catalítica, por la formación de hidrocarburos pesados (reacciones V, VI, VII, VIII, IX y X). de esta manera, la desintegración produce también una aromatización de hidrocarburos, donde los compuestos aromáticos resultantes son los precursores naturales del coque.

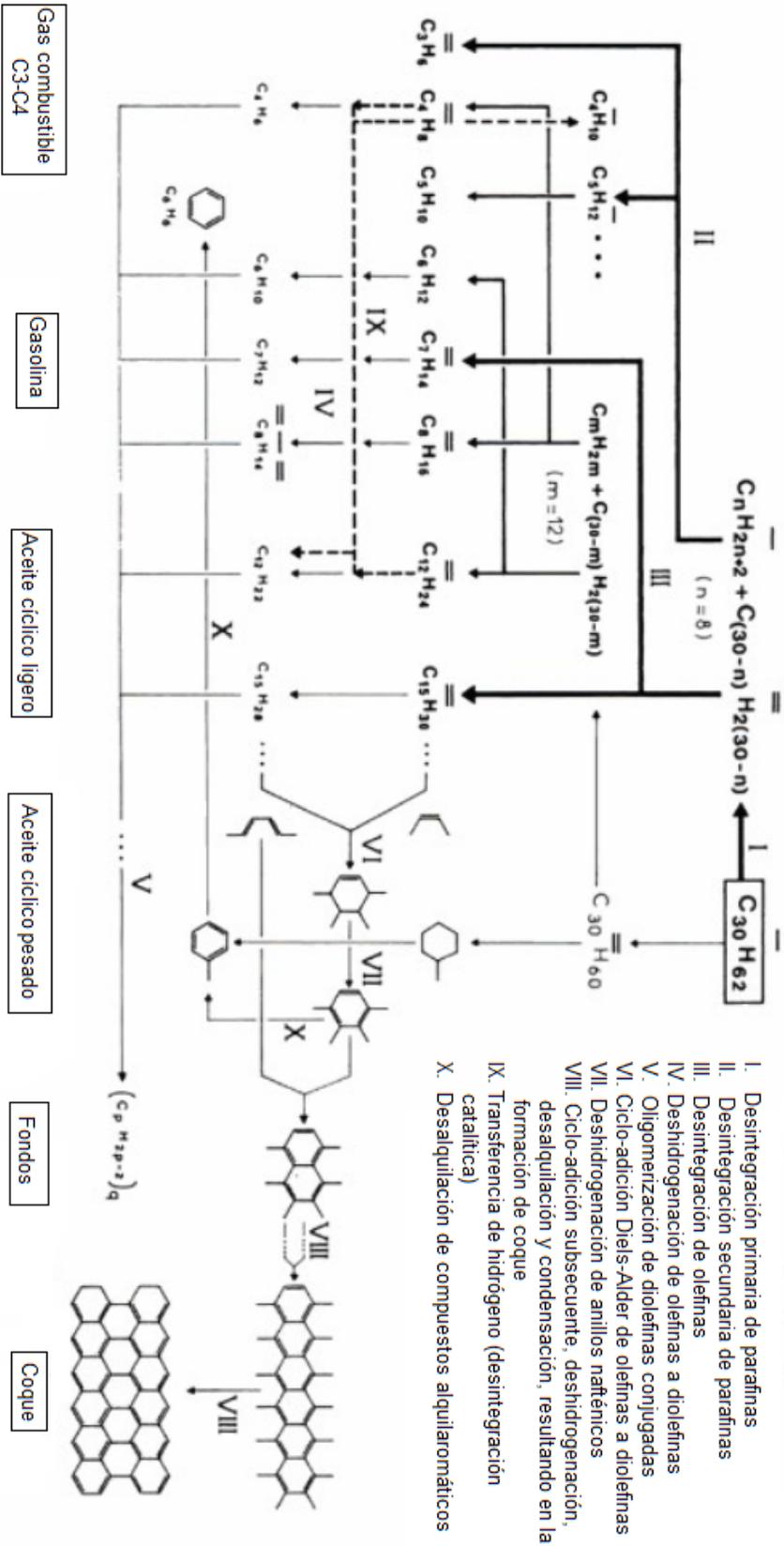


Figura 2. 10 Trayectorias de reacción en la desintegración catalítica [Decroocq, 1984]

Para finalizar esta sección, la Figura 2.11 provee de un esquema general de las reacciones que ocurren en la conversión de la desintegración catalítica desde la alimentación a los productos finales como la gasolina. Es claro que la conversión ocurre en etapas y la gasolina no es un producto primario de la reacción, lo cual es obvio, esto por las grandes moléculas que contiene la carga al proceso, la cual no puede entrar a los poros del catalizador (zeolita de aproximadamente 7.3 Å).

Más bien, las grandes moléculas son pre-desintegradas en la matriz de los catalizadores. Las reacciones de desintegración son probablemente una combinación entre reacciones catalíticas y térmicas, donde las reacciones catalíticas toman mayor relevancia tan pronto las moléculas comienzan a ser más pequeñas. [Vogt et al, 2015]

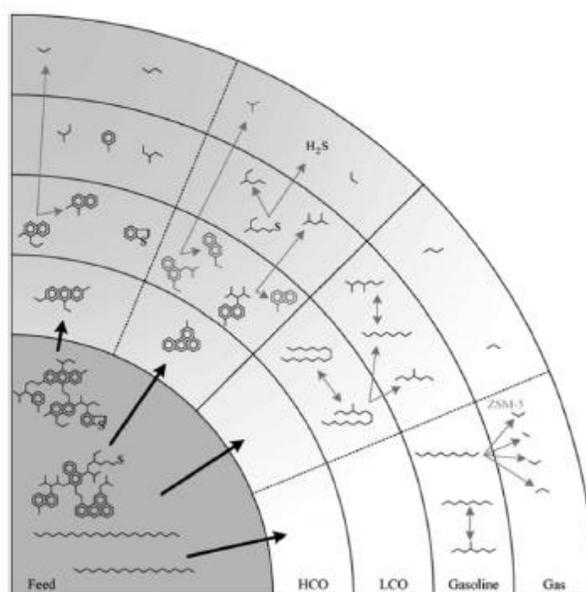


Figura 2.11 Esquema general de reacciones durante la desintegración catalítica [Dupain et al,2006]

Debido a la cantidad abrumadora de compuestos contenidos en la carga del proceso y la gran cantidad de reacciones que ocurren; la comprensión de estas se puede realizar a través del modelamiento del proceso, con el objetivo de tener un mayor entendimiento de la desintegración catalítica de lecho fluidizado.



2.5 Modelos cinéticos de desintegración catalítica

Es fácil de apreciar la dificultad de tener un esquema de reacción completo para el proceso de desintegración catalítica, por lo que se han desarrollado aproximaciones para simplificar este proceso.

Uno de los más antiguos es el agrupamiento que es la aglomeración de varios compuestos químicos dentro de un solo compuesto (llamado *lump*), el cual debe de mostrar varias propiedades en común; por ejemplo: punto de ebullición, peso molecular, reactividad. [Ancheyta, 2011]

Durante los años 50's, el primer modelo cinético para FCC fue propuesto y desde ahí se han desarrollado una gran variedad de modelos cinéticos, por lo que a continuación se mostrarán algunos de ellos. [Félix, 2006]

2.5.1 Modelo cinético de tres *lumps*

Este modelo cinético fue propuesto por Weekman (1968) y Nace (1971), este modelo consiste en tres lumps constituidos por el gasóleo, la gasolina producida y la formación de coque incluyendo gases, los cuales representan el proceso de desintegración de manera aproximada. [Ancheyta et al., 1997]. En la Figura 2.12 se muestra el modelo cinético de tres lumps, donde A es el gasóleo, B es la gasolina y C son los gases y el coque.

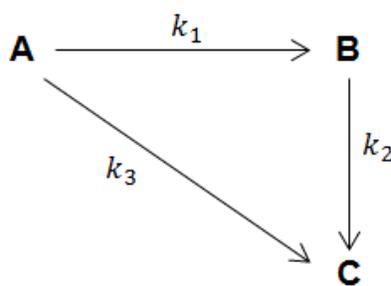


Figura 2.12 Esquema de reacción de 3 lumps



Estos autores consideran que la alimentación se desintegra con una cinética de pseudo-segundo orden y la gasolina y los gases con una de pseudo-primer orden. En la Tabla 2.5 se puede visualizar la cinética propuesta. Nace et al (1971) establecen que las constantes cinéticas dependen de la composición molecular de las especies químicas que constituyen a la alimentación. Así, las alimentaciones con alto contenido de aromáticos son más difíciles de desintegrar que aquellas que contienen parafinas y naftenos. Además, tales alimentaciones producen más coque ocasionando una desactivación más rápida del catalizador.

Tabla 2.5 Reacciones en el modelo cinético de Weekman

Reacción	Rapidez de reacción
$A \rightarrow B$	$r_1 = -k_1 Y_A^2$
$B \rightarrow C$	$r_2 = -k_2 Y_B$
$A \rightarrow C$	$r_3 = -k_3 Y_A^2$

Adicionalmente, la cinética depende de tres parámetros (k_1, k_2, k_3), los cuales son función de la composición de alimentación, condiciones de operación y temperatura; sin embargo, como solo son tres parámetros, estos no son muy difíciles de estimar.

2.5.2 Modelo cinético de cuatro lumps

En el esquema cinético de cuatro lumps, la principal diferencia respecto al modelo de tres lumps es que considera al coque como un lump independiente y separado de los gases como se muestra en la Figura 2.13. Estos modelos consideran que las constantes cinéticas dependen de la alimentación. [Popa, 2014]

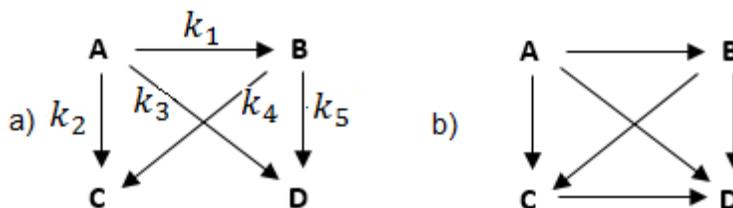


Figura 2.13. Esquema de reacción de cuatro lumps, a) Modelo cinético de Lee(1989), b) Modelo cinético de Yen (1991)



Donde A es la alimentación, B es la gasolina, C es el gas y D el coque. Entre la figura 2.13 a) y b) se observa que la diferencia está en que se considera la reacción del gas que genera coque. Al igual que en el modelo cinético de tres lumps, se considera que la alimentación se desintegra con una cinética de pseudo-segundo orden y la gasolina, los gases y el coque con una de pseudo-primer orden. Esto se muestra en la Tabla 2.6 donde para el modelo cinético de Lee no se considera la descomposición de gas a coque. [Popa,2014]

Tabla 2.6 Reacciones en el modelo cinético de Lee

Reacción	Rapidez de reacción
$A \rightarrow B$	$r_1 = -k_1 Y_A^2$
$A \rightarrow C$	$r_2 = -k_2 Y_A^2$
$A \rightarrow D$	$r_3 = -k_3 Y_A^2$
$B \rightarrow C$	$r_4 = -k_4 Y_B$
$B \rightarrow D$	$r_5 = -k_5 Y_B$

Las constantes de rapidez de reacción k_j se representan en términos de la temperatura y energía de activación además de un parámetro llamado factor preexponencial.

$$k_j = (k_j^0) e^{\left(\frac{E_j}{R}\right) \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)}$$

2.5.3 Modelo cinético de cinco lumps

Para cinco lumps existen diversas propuestas de modelos de reacción, por lo que se mencionarán el de Corella et al.(1994) y Ancheyta-Juarez et al. (1998)

Corella et al. desarrollaron un modelo cinético de cinco lumps en donde los aceites cíclicos se separan de la alimentación y los gases se separan del coque.

El modelo de Ancheyta-Juarez et al. asumen cinco principales lumps; alimentación o gasóleo, gasolina, gas licuado, gas seco y coque. En la Figura 2.14 se presentan los modelos de Corella et al. y Ancheyta-Juarez et al.

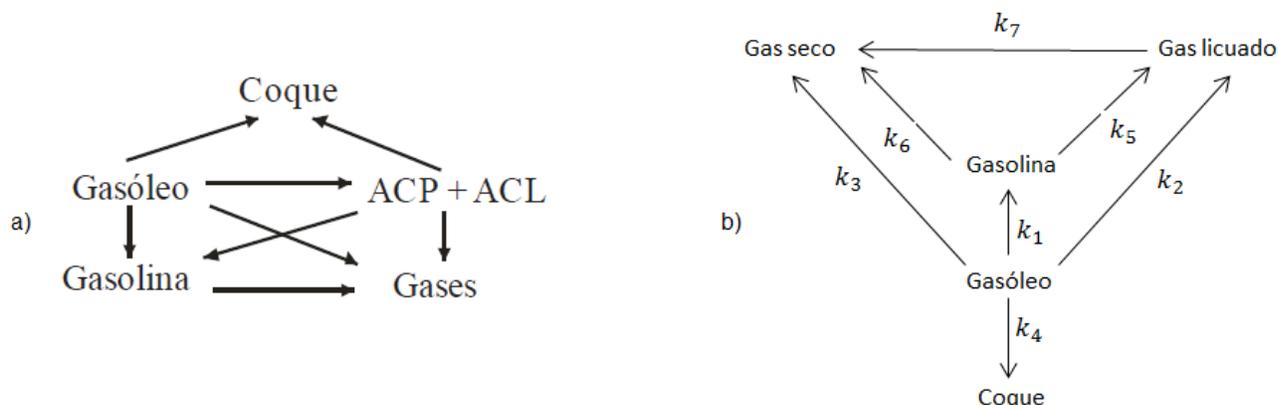


Figura 2.14 Esquema de reacción de a) Corella y b) Ancheyta

El modelo de Ancheyta considera cinco lumps y tiene siete constantes cinéticas, donde la desintegración de la alimentación se asume como una reacción de pseudo-segundo orden. Las otras reacciones de gasolina, gas licuado, gas seco y coque se consideran como reacciones de pseudo-primer orden. En la Tabla 2.7 se muestra el modelo cinético de cinco lumps de Ancheyta et al.

Tabla 2.7 Reacciones en el modelo cinético de Ancheyta-Juarez et al

Reacción	Rapidez de reacción
Consumo de gasóleo	$r_1 = -KY_1^2\varphi$ $K = k_1 + k_2 + k_3 + k_4$
Formación de gasolina	$r_2 = [k_1Y_1^2 - K_1Y_2]\varphi$ $K_1 = k_5 + k_6$
Formación de gas LP	$r_3 = [k_2Y_1^2 + k_5Y_2 - k_7Y_3]\varphi$
Formación de gas seco	$r_4 = [k_3Y_1^2 + k_6Y_2 + k_7Y_3]\varphi$
Formación de coque	$r_5 = k_4Y_1^2\varphi$

La función de desactivación es $\varphi = nA_c t^{n-1}$

Donde n y A_c son constantes cuyos valores dependen de las propiedades de alimentación.

La rapidez de desintegración disminuye proporcionalmente a la rapidez de formación de coque. Para todas las velocidades de desintegración de la Tabla 2.6 la dependencia con la

temperatura es considerada, la energía de activación y el factor de desactivación son estimados. [Sertic-Bionda, 2010]

2.5.4 Modelo cinético de seis lumps

Takatsuka et al. (1984) Describen la desintegración catalítica de gasóleos por medio de un modelo cinético de seis lumps, como se muestra en la Figura 2.15. Los lumps considerados en este modelo son: gasóleo, aceite cíclico pesado (HCO), aceite cíclico ligero (LCO), gasolina, gases ligeros y coque. [Félix, 2006]

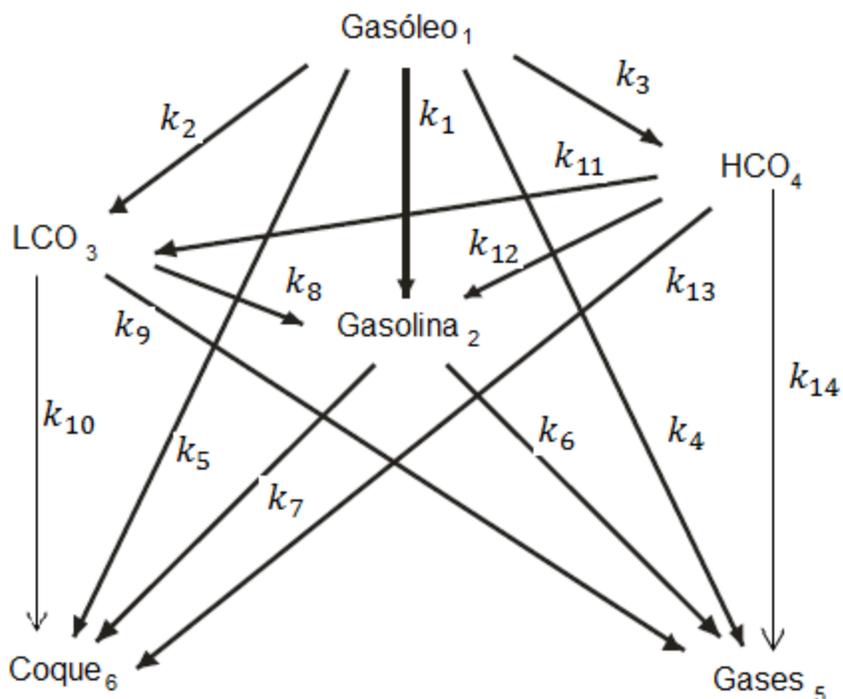


Figura 2.15 Esquema de reacción de seis lumps

El gasóleo y el aceite cíclico pesado tienen una cinética de pseudo-segundo orden y los demás lumps experimentan una cinética pseudo-primero orden. En la Tabla 2.8 se puede observar el modelo cinético.

Tabla 2.8 Reacciones en el modelo cinético de Takatsuka

Reacción	Rapidez de reacción
Consumo de gasóleo	$r_1 = -KY_1^2\varphi$
	$K = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5$
Formación de gasolina	$r_2 = [k_1Y_1^2 + k_{12}Y_4^2 + k_8Y_3 - k_6Y_2 - k_7Y_2]\varphi$
Formación de LCO	$r_3 = [k_2Y_1^2 + k_{11}Y_4^2 - (k_8 + k_9 + k_{10})Y_3]\varphi$
Formación de HCO	$r_4 = [k_3Y_1^2 - (k_{11} + k_{12} + k_{13} + k_{14})Y_4^2]\varphi$
Formación de gases	$r_5 = [k_4Y_1^2 + k_6Y_2 + k_9Y_3 + k_{14}Y_4^2]\varphi$
Formación de coque	$r_6 = [k_5Y_1^2 + k_7Y_2 + k_{10}Y_3 + k_{13}Y_4]\varphi$

2.5.5 Modelo cinético de diez lumps

El modelo cinético de diez lumps desarrollado por Jacob et al.(1976) se basa en el modelo de Weekman separando el gasóleo de carga en grupos funcionales de hidrocarburos, parafinas, naftenos, aromáticos y átomos de carbono entre anillos aromáticos (grupos parafínicos y nafténicos adheridos a anillos aromáticos) tanto para la fracción ligera como para la pesada de la alimentación, además contiene como lumps, a la gasolina y los gases más coque, en la Figura 2.16 se muestra el esquema de reacción. La ventaja de este modelo es que las constantes cinéticas son independientes de la composición de la carga. [Ancheyta, 1998]

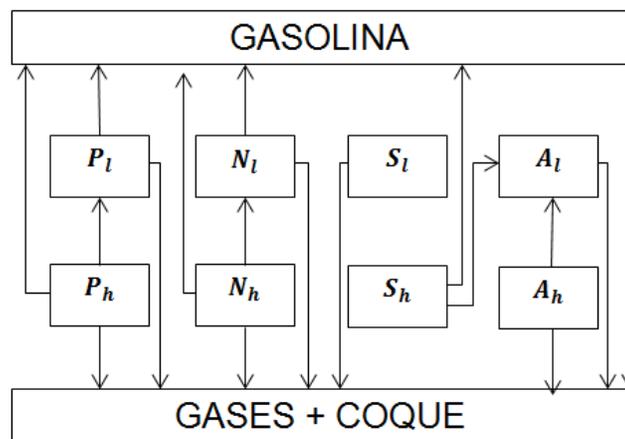


Figura 2.16 Esquema de reacción de diez lumps de Jacob



2.5.6 Modelo cinético de veintiún lumps (HYSYS)

La cinética del riser se deriva del mecanismo de diez lumps de Mobil [Aspen HYSYS, 2011]. HYSYS FCC ha expandido el número de lumps reactante/producto a 21 y ha cambiado la funcionalidad de algunos lumps clave. Todas las reacciones por si mismas están basadas en cinéticas de primer orden que ocurren en fase vapor. Las expresiones cinéticas están integradas a lo largo del reactor y son dependientes de:

- Densidad del bulto del catalizador
- Coque en el catalizador
- Actividad MAT
- Nitrógeno básico
- Contenido de metales

La actividad MAT, el nitrógeno básico, la cantidad de metales contaminantes y el carbón Conradson, se ingresan de fuentes externas y afectan la cinética del riser de forma uniforme. La densidad de bulto del catalizador y el coque en el catalizador son también integradas a lo largo del reactor y son una función de la caída de presión, formación de coque y la expansión molar. La caída de presión incluye elementos de calor, fricción y aceleración.

Toda la cinética del reactor está basada en el sistema de 21 lumps. Los mecanismos de reacción representan la desintegración parafínica, apertura de anillos nafténicos, condensación de anillos, coque cinético hecho de reacciones típicas de condensación, y coque metálico hecho debido a la deshidrogenación. Los mecanismos de reacción han sido agrupados lógicamente para hacer una parametrización del rendimiento más conveniente. Así todos los mecanismos que conducen a constituyentes de gas de una clase, constituyentes de gasolina de otra clase. En este sentido, con solo un pequeño número de mediciones del rendimiento de la operación de la unidad, los parámetros cinéticos para más de cincuenta mecanismos de reacción pueden ser fácilmente



sintonizados para ajustar los rendimientos de la unidad. Para ajustar las composiciones específicas de los productos que se observan en la unidad, un ajuste adicional de reacciones parafínicas y aromáticas se debe desarrollar.

Este sistema divide los reactantes y los productos en agregados de material clasificado por características químicas y rango de punto de ebullición. Estos lumps son similares a los pseudo-componentes, ya que se basan en el rango típico de punto de ebullición, pero adicionalmente en su estructura molecular. Las estructuras moleculares seleccionadas se basan en los probables mecanismos de reacción que existen en la química de la desintegración catalítica de lecho fluidizado.

La Tabla 2.9 resume los lumps ocupados en este modelo. Estos lumps son clasificados en parafínicos, nafténicos y aromáticos. Cada uno de estos, es dividido en cuatro rangos de punto de ebullición. Posteriormente los aromáticos son divididos en carbonos sustituyentes y átomos de carbono en anillos aromáticos.



Tabla 2.9 Modelo de 21 lumps

Lump	Rango de Punto de ebullición	Descripción	
C		C-lump- produce gases ligeros	
G	< 221°C	Gasolina C ₅₊	
Pl	221 –343°C	Parafinas ligeras	
Nl		Naftenos ligeros	
Ar1l		1-Anillo aromático ligero	
Ar2l		2-Anillos aromáticos ligeros	
Asl		Anillo aromático ligero con carbonos sustituyentes	
Ph		343 –510 °C	Parafinas pesadas
Nh	Naftenos pesados		
Ar1h	1-Anillo aromático pesado		
Ar2h	2-Anillos aromáticos pesados		
Ar3h	3-Anillos aromáticos pesados		
Ash	Anillo aromático pesado con carbonos sustituyentes		
Rp	>510 °C		Parafinas residuales
Rn			Naftenos residuales
Ra1		1-Anillo aromático residual	
Ra2		2-Anillos aromáticos residuales	
Ra3		3-Anillos aromáticos residuales	
Ras		Anillo aromático residual con carbonos sustituyentes	
Kcoque	N/A	Coque cinético	
Mcoque		Coque metálico	

Los componentes también fueron seleccionados para representar convenientemente intervalos de ebullición que representan rendimiento de gases ligeros, gasolina, aceite cíclico pesado, aceite cíclico ligero y fondos de la fraccionadora principal. Los componentes de los gases ligeros representan todos los gases desde H₂ a C₅. Los componentes de la gasolina representan el intervalo de componentes de C₅ a 221°C.



Hay tres lumps que no son identificados con un tipo particular de componente químico los cuales son:

- **C lump**: Es usado para calcular los gases ligeros desde el metano hasta los pentanos. Este es basado en una correlación usando el lump C producido en las trayectorias de reacción y la composición de la alimentación.
- **Kcoque lump**: Coque cinético, el coque producido rutinariamente a través de mecanismos de ciclación y condensación.
- **Mcoque lump**: Coque metálico, es el coque producido como un subproducto de las reacciones de deshidrogenación causadas por la presencia de níquel equivalente activo en el catalizador.

La clasificación de carbono aromático ayuda a representar esos carbonos que pueden ser desintegrados en gasolina y esos que no pueden ser desintegrados tan fácilmente. Carbonos contenidos en el anillo, son aquellos carbonos que se encuentran en la estructura aromática y, por lo tanto, son menos probables de desintegrar en materiales más ligeros. Además, estos participan en las reacciones de condensación que eventualmente puede promover la formación de coque en el catalizador. Los átomos sustituyentes de carbono son sustituyentes parafínicos en las estructuras aromáticas, las cuales incluyen cadenas de carbono parafínico con diferentes tamaños y combinaciones que son distribuidas alrededor de las estructuras aromáticas.

Las especies agrupadas participan en una red de reacciones. Esta red de trayectorias de reacción es mostrada en la Figura 2.17.

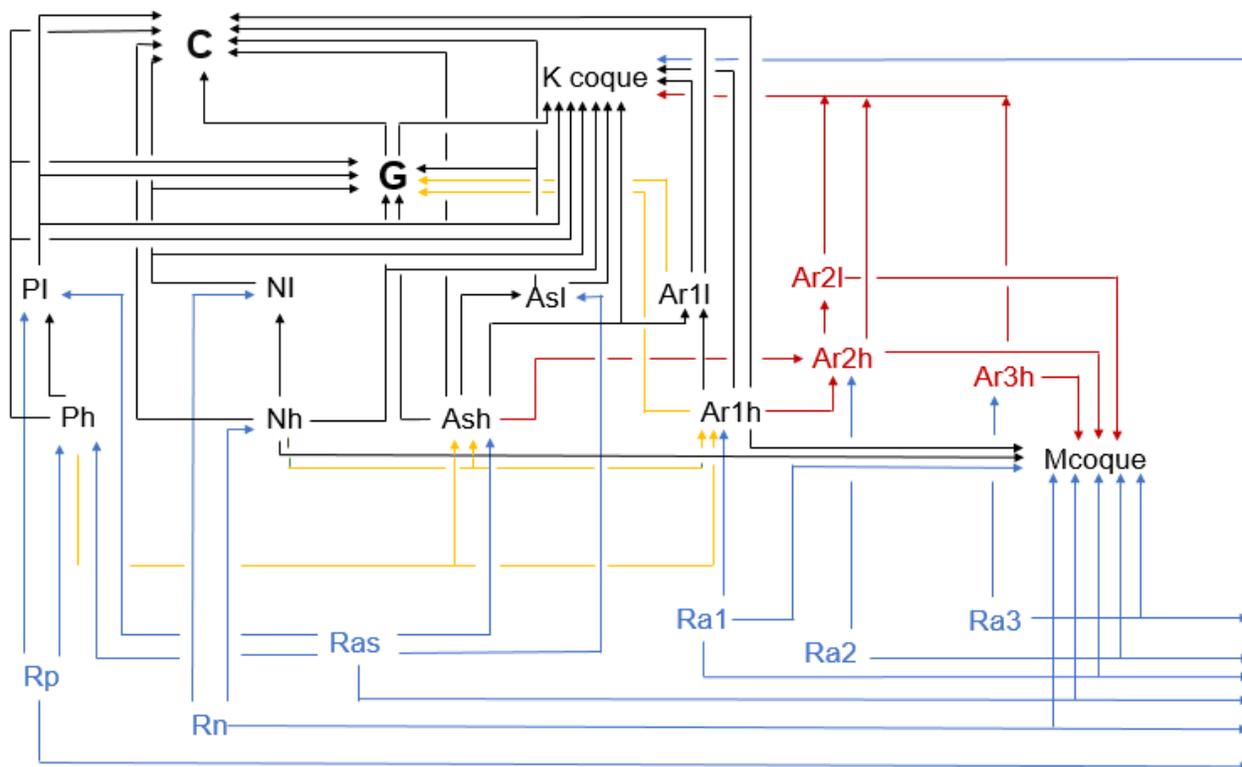


Figura 2.17 Esquema de trayectorias de reacción de 21 lumps

En el esquema de 21 lumps, cada flecha procedente de una especie a otra representa una trayectoria de reacción. Como las velocidades de reacción se representan por expresiones de la ecuación de Arrhenius, cada camino o trayectoria se asocia a un factor de frecuencia y a una energía de activación. Dentro de sistema cinético, los componentes del lump C está dividido directamente en diez componentes de gas ligero. La resolución directa del lump C en especies químicas ligeras se realiza por una correlación adaptada para el modelo de 21 lumps. En la calibración, estos factores de ajuste son tratados como parámetros y se ajustan a cualquier medición que exista para estas especies. Estas mediciones pueden provenir de analizadores, inferenciales o cromatografía gas-líquida para productos ligeros. Estos productos generalmente incluyen:

Hidrógeno, metano, etileno, etano, propileno, propano, iso-butano, butenos, n-butano, iso-pentano, pentenos y n-pentano.



Después de que las cantidades de estos químicos se determinan de la correlación, el efluente del riser se separa en composiciones más detalladas. En la Tabla 2.10 se muestran las divisiones de C4=, C5=, iC5 y C6-430°F en sus isómeros.

Tabla 2.10 Creación de isómeros a partir de factores de división

Componente Inicial	División de componentes
C4=	Iso-buteno 1-Buteno Cis-2-buteno Trans-2-Buteno 1,3-Butadieno
iC5	Iso-pentano Ciclo-pentano
C5=	3-Metil-1-buteno 1-Penteno 2-Metil-1-buteno Cis-2-penteno Trans-2-penteno 2-Metil-2-buteno Ciclo-penteno Isopreno (2-Metil-1,3-butadieno)
C6-221°C G lump	Benceno C6-221°F G lump (no benceno)

La cantidad de cada isómero creado se determina por relaciones fijas o factores de división. Las relaciones se ajustan para que coincida con una unidad en particular ajustando factores de separación para cada isómero.



2.6 Catalizadores

El catalizador de desintegración catalítica de lecho 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 de tipo Brönsted como Lewis, se asocian con el aluminio. Los sitios ácidos inician y aceleran las reacciones del carbocatión que causan la reducción del tamaño de las moléculas de los gasóleos de petróleo, a las condiciones del reactor, de la unidad 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 desintegración de lecho fluidizado.

El catalizador además de componerse de silicio, aluminio y pequeñas cantidades de otros elementos, los catalizadores contienen sodio y generalmente tierras raras.

Los catalizadores se forman de partículas esféricas en un intervalo 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 desintegración catalítica de lecho fluidizado comprenden un número de componentes, cada uno de los cuales se diseña para mejorar el comportamiento total del catalizador. Alguno de los componentes influye 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. Lo último o más avanzado en lo que respecta a catalizadores son los materiales multicomponentes. Cada componente mejora uno o más aspectos del comportamiento del catalizador. Los catalizadores pueden tener todos los componentes incorporados en la partícula o contener mezclas de partículas individuales, con diferentes funciones.



La Tabla 2.11 contiene una descripción de los componentes del catalizador de desintegración catalítica.

Tabla 2.11 Componentes del catalizador de desintegración catalítica de lecho fluido.

Zeolita	Componente catalítico primario para la desintegración selectiva. Las modificaciones de la zeolita afectan su actividad, selectividad y tienen un efecto en la calidad del producto.
Matriz-activa	Sirve principalmente para reducir los fondos de las FCCU, debido al aumento del LCO y productos ligeros. Tiene una pobre selectividad al coque y gas, comparado con la zeolita. Una selección apropiada de matriz-activa, disminuye cualquier efecto adverso.
Arcilla y aglutinante	La arcilla proporciona al catalizador una resistencia al sodio (actúa como vertedero de sodio), un medio de ajustar el volumen de poros y de actuar como un medio transmisor de calor. El aglutinante mantiene firmemente unidos todos los componentes, proporcionando una buena retención y fuerza mecánica.

*Proporcionan la capacidad calórica para la transferencia de calor entre el reactor y el regenerador.

2.6.1 Zeolitas

La fuente principal de actividad del catalizador de desintegración es la zeolita. Actualmente el término zeolita refiere a un gran grupo mineral de materiales cristalinos. Específicamente, la zeolita utilizada en el catalizador de desintegración es una faujasita. La faujasita es un aluminosilicato cristalino tridimensional del grupo mineral zeolita, con

una capacidad de intercambio iónico. Tiene un tamaño de poro de 8-9 Å. En la Figura 2.18 se observa la estructura de la faujasita.

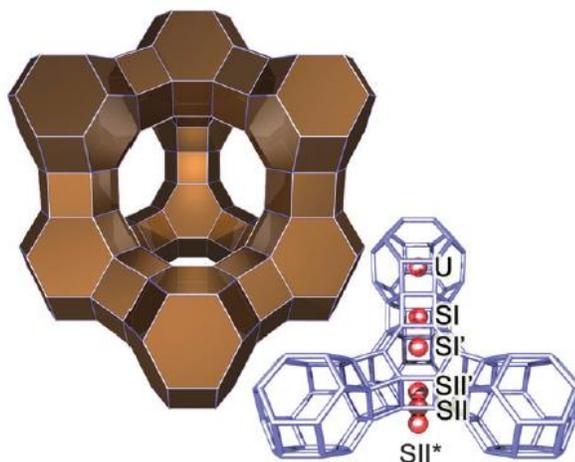


Figura 2.18 Estructura de la faujasita Recuperado de [Vogt,Weckhuysen 2015]

Hay dos zeolitas básicas usadas en catalizadores que tienen comportamientos distintos:

- Estándar – Y (HY,REY)
- Ultraestable – Y (USY, REUSY)

La estándar – Y se produce por la cristalización del aluminato de sodio y el silicato de sodio. Puede servir como materia prima para el catalizador, después de lavarse o puede convertirse en USY. Se requieren menos pasos en la manufactura para producir la estándar –Y comparado a otras zeolitas, por lo que el costo es más bajo.

La USY es sin duda la zeolita más utilizada en los catalizadores de desintegración catalítica de lecho fluidizado. La USY se produce mediante técnicas de manufactura especiales que aumentan el radio atómico de la estructura silicio/aluminio de la zeolita estándar – Y, este proceso se le denomina desaluminización. La desaluminización de la zeolita se alcanza mediante un tratamiento hidrotérmico. El proceso de desaluminización extrae aluminio de la red zeolítica y lo reemplaza con silicio, sin que colapse la estructura de la red. La zeolita USY resultante es más resistente a la desactivación en la unidad FCC que la zeolita estándar – Y de que proviene, por dos razones básicas:



-
- Su red con un contenido menor de aluminio, reduce la fuerza capaz de expulsar un aluminio adicional y colapsar la estructura, a las condiciones del regenerador de FCC.
 - Su nivel de sodio es generalmente menor debido al procesamiento adicional.

Las características principales de las zeolitas en el catalizador de desintegración catalítica de lecho fluidizado son:

- La zeolita tipo Y es el ingrediente catalítico primario. Proporciona alta actividad a la desintegración, alta selectividad a la gasolina y mejora la selectividad del coque.
- El ajuste de la relación sílica/alúmina de la zeolita Y influye en:
 - Actividad de la zeolita
 - Selectividad y octanaje de la gasolina
 - Selectividad a coque
 - Selectividad a olefinas
 - Estabilidad hidrotérmica de la zeolita
- Los factores en la manufactura que afectan la estabilidad de la zeolita son:
 - Relación de zeolita fresca y la sílica/alúmina
 - Grado de intercambio de tierras raras
- Las zeolitas están limitadas difusionalmente por los hidrocarburos de mayor peso molecular. Sin embargo, los mesoporos formados en la zeolita USY que se manufactura hidrotérmicamente, aumenta su habilidad por la desintegración de grandes moléculas.

2.6.2 Arcilla y aglutinante

La arcilla es un componente importante que completa los requerimientos restantes para el comportamiento de las partículas del catalizador. La arcilla sirve como un receptor y medio de transferencia de calor. La arcilla proporciona poca o ninguna actividad al catalizador, pero le da la fuerza mecánica y la densidad a la partícula para lograr sus óptimas propiedades de fluidización.



El aglutinante es 'el pegamento' que mantiene unidos todos los componentes del catalizador; la zeolita, la arcilla y usualmente una matriz activa se mantienen juntas por el aglutinante. Algunos aglutinantes, como los polímeros de alúmina y los sistemas basados en arcilla, presentan cierta actividad a la desintegración catalítica por lo que son añadidos para la desintegración de fondos.

2.6.3 Matriz-Activa

La mayoría de los catalizadores de desintegración catalítica de lecho fluidizado se fabrican con una matriz-activa como componente. La matriz-activa es una superficie activa catalíticamente, otra que no sea zeolita, que deriva su actividad principalmente de una sílica-alúmina porosa, que ha sido sometida a una modificación química o física, con el fin de mejorar la actividad, así como también otros aspectos de su funcionamiento. La matriz del catalizador de la desintegración catalítica de lecho fluidizado representa todos los componentes inherentes en una partícula de catalizador excepto la zeolita.

En las matrices activas existen poros mucho mayores a los existentes en las zeolitas de 8 a 9 Å. Se encuentran poros en la región de mesoporos de 30 a 500 Å y en el intervalo de macroporos, es decir poros mayores a 500 Å.

Los grandes poros facilitan la accesibilidad de las grandes moléculas de muy alto punto de ebullición, contenidas en las cargas, disminuyendo así el rendimiento de fondos.

El comportamiento de una matriz-activa depende de su actividad y selectividad. Los factores que influyen en la actividad y selectividad de la matriz-activa son:

- Densidad de sitios ácidos: Es el número de sitios ácidos de Brönsted y Lewis por unidad de área superficial de matriz-activa.
- La fuerza ácida: Es una medida de la acidez de los sitios ácidos. Tanto la densidad de los sitios ácidos y la fuerza ácida pueden variarse por la selección de componentes específicos, como una matriz-activa y por su subsecuente tratamiento químico o físico si se le requiere.



-
- Estructura de poros: La cual se puede variar mediante técnicas de manufactura y está ligada al tamaño del poro (microporo, mesoporo y macroporo)

Las características de las matrices activas que afectan el comportamiento y selectividad del catalizador son:

- Proporcionan los sitios accesibles a la desintegración de hidrocarburos de alto punto de ebullición.
- Pueden ser relativamente estables al vapor y resistentes al ataque de vanadio.
- No son limitantes a la difusión para la desintegración de los hidrocarburos residuales de alto punto de ebullición.
- Los metales contaminantes, particularmente el níquel y vanadio, pueden interactuar con la superficie de la matriz para actuar como catalizadores de deshidrogenación muy activos, que inician un alto rendimiento de H₂ y coque.
- La porción de la alta área de la matriz asociada con los pequeños poros, no despoja bien y puede aumentar la carga de coque al regenerador.
- Promueven el aumento de la formación de olefinas. Las olefinas pesadas aumentan la tendencia a la coquificación por las reacciones de condensación.

2.64 Desactivación de catalizadores de la desintegración catalítica de lecho fluidizado

Los catalizadores de desintegración de lecho fluidizado se desactivan por el proceso de coquificación que ocurre durante la reacción de desintegración, por los efectos de la regeneración y por los contaminantes de la carga. La desactivación puede ser de manera temporal o permanente, dependiendo del tipo y causa del proceso de desactivación.[Grace Davison, 1996]

Desactivación térmica e hidrotérmica.

Ambos tipos de desactivación son de carácter permanente, donde la desactivación térmica se produce más rápido que la hidrotérmica, en la Tabla 2.12 se presentan las características principales de cada una.



Tabla 2.12 Desactivación permanente [Grace, 1996]

Térmica	<ul style="list-style-type: none">- Ocurre a muy altas temperaturas causadas por alimentaciones reversas (la carga que accidentalmente se dirige al regenerador en lugar de ir al riser).- El efecto de la desactivación térmica es usualmente más severo que aquella causada por la desactivación hidrotérmica.- La pérdida de actividad por el efecto térmico es causada por la fusión de estructuras activas del catalizador.
Hidrotérmica	<ul style="list-style-type: none">- Es el mecanismo de pérdida de actividad prevalente durante el ciclo de regeneración.- La desactivación hidrotérmica origina la desaluminización de la zeolita y subsecuentemente pérdida de área superficial y cambio de volumen de poros.- El vapor (el cual se encuentra en una proporción del 15 al 25 %volumen de la mezcla gaseosa típica de regeneradores), el tiempo y la temperatura eliminan los átomos de aluminio de la estructura de la zeolita, lo que causa que una parte de la estructura colapse.

Los efectos de desactivación y envejecimiento del catalizador pueden ser minimizados usando un catalizador con componentes 'estables'. La estabilidad del catalizador tiene principalmente tres definiciones, las cuales están relacionadas con el porcentaje de retención: de área superficial, del valor MAT y de la selectividad. La estabilidad del catalizador es una propiedad inherente del catalizador, basada en el tipo y la manufactura de los componentes catalíticos.

Como consecuencia, la selectividad a coque del catalizador tiene también ventajas, si la unidad se corre a baja temperatura en el regenerador. La baja temperatura del regenerador resulta en una baja velocidad de desactivación, sin embargo, esta temperatura repercute en el rendimiento del 'riser'.



Desactivación por coquificación

El coque es necesario en el funcionamiento del desintegrador catalítico, por cuanto proporciona los requerimientos de energía del proceso. Desafortunadamente el coque causa la disminución de la actividad del catalizador tanto por el depósito sobre el mismo, como por ser subproducto de la reacción de desintegración.

Esta es una pérdida de actividad temporal, durante el tiempo en que la carga está en contacto con el catalizador, conocido también como 'tiempo de contacto'. Una vez que el coque se quema en el paso de regeneración, la actividad intrínseca se recupera, a menos que ocurra una desactivación permanente por otro mecanismo. La desactivación por coque puede ser disminuida limitando el tiempo de contacto entre la carga y el catalizador y por una eficiente regeneración.

Desactivación por contaminantes de la carga

Contaminantes tales como el níquel, vanadio, azufre y nitrógeno están contenidos en los compuestos químicos que están presentes en los crudos. Los yacimientos de crudos están asociados usualmente con salmueras que contienen metales alcalinos y metales de tierras alcalinas. Consecuentemente, sodio, calcio y magnesio se encuentran en la mayoría de crudos, el potasio y el bario se encuentran en menor extensión. Los metales de las cargas de la FCC se depositan completamente en el catalizador de desintegración catalítica durante la reacción.



A continuación, se enlistan los contaminantes de la carga de la unidad FCC. [Grace, 1996]

- Vanadio
- El vanadio es particularmente dañino para el comportamiento de catalizador, debido a que lo desactiva y causa el rendimiento de subproductos que lo deterioran. Además de esto, la formación de ácido vanádico, debido a la presencia de compuestos de V^{4+} y V^{5+} y una atmósfera oxidante (regenerador), el cual es un ácido fuerte que puede destruir la zeolita por la hidrólisis de la estructura SiO_3/Al_2O_3 . [Trujillo et al, 2000]
 - El vanadio es también un catalizador para la deshidrogenación que causa un aumento del rendimiento del hidrógeno y del delta coque.
 - Los problemas generados por el vanadio pueden resolverse mediante un pretratamiento de las cargas mediante hidrotratamiento y/o desmetalización, aumentando la adición de catalizador y mediante el uso de trampas de vanadio (inmoviliza y convierte el vanadio en una forma no destructiva).

-
- Alcalis y metales de tierras alcalinas.
- Todos los metales alcalinos y metales de tierras raras son perjudiciales para el catalizador del proceso de desintegración.
 - El sodio es el metal más abundante de estos contaminantes en los crudos y el más nocivo.
 - Los metales alcalis (Na, K) y metales de tierras alcalinas (Ca, Mg, Ba) forman eutécticos con los catalizadores de desintegración fluidizada. Los efectos dañinos son magnificados cuando se incrementa la severidad del reactor. Los eutécticos pueden fundirse causando la pérdida de actividad y en casos extremos, el completo colapso de la estructura.
-



Nitrógeno

- El nitrógeno básico desactiva temporalmente el catalizador y se restaura cuando el nitrógeno básico se quema en el regenerador.
- La actividad efectiva de los catalizadores de desintegración fluidizada circundantes se reduce por la adsorción de compuestos aromáticos nitrogenados en el catalizador y por la neutralización de los sitios ácidos.
- Para contrarrestar los efectos del nitrógeno, un catalizador debe ser formulado con un alto contenido de zeolita y con una matriz-activa.

Níquel

- Es un catalizador de deshidrogenación fuerte, cerca de cuatro veces más fuerte que el vanadio.
- Cualquier aumento significativo de la cantidad de níquel en la carga es vista rápidamente por su efecto sobre la FCC, ya que 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).
- No causa disminución en la actividad del catalizador.

Azufre

- No tiene efecto sobre el comportamiento del catalizador de desintegración fluidizada, pero aumenta la tendencia hacia la formación de coque.
 - Puede causar corrosión en los equipos de procesamiento de la refinería y serios problemas atmosféricos y de calidad de los productos.
-



Atrición de catalizador

Los lechos fluidizados ofrecen una gran transferencia de calor, una fácil regeneración, además de un gran mezclado y contacto de materiales. Sin embargo, las partículas sólidas en lechos fluidizados están ligadas a ser atricionadas, desde que se fluidizan con una corriente de aire y chocan con otras partículas, paredes, etc.

La atrición puede tener serias consecuencias, por ejemplo: la atrición puede resultar en pérdida de catalizador, contaminación de aire, taponamiento de unidades o alterar las propiedades de fluidización de la partícula. [Wu, 2017]

Los ciclos de desintegración y regeneración a velocidades de flujo y temperaturas elevadas tienen una tendencia a romper físicamente el catalizador en partículas más pequeñas, llamadas 'finos' las cuales tienen un diámetro mayor a 2 A en comparación a el diámetro promedio de partícula del catalizado que es entre 6 y 10 A. Para determinar la retención de la unidad del catalizador y en consecuencia a su eficiencia de costo, la resistencia a la atrición es un parámetro clave.

Mientras el tamaño inicial de partícula se puede controlar relativamente fácil, al manejar el secado por pulverización del catalizador, si la resistencia a la atrición es pobre, la unidad de desintegración catalítica puede producir una gran cantidad de 'finos', los cuales no deben ser liberados a la atmósfera. Las unidades de desintegración catalítica comerciales incluyen ciclones y precipitadores electrostáticos para prevenir que los 'finos' salgan del sistema de la unidad. [Mobil Oil Corp, 1994].



2.7 Recuperación de calor

En esta sección se mencionarán conceptos necesarios para la comprensión del análisis energético realizado en el presente trabajo.

Para comenzar, se establece que cualquier flujo que requiera ser calentado o enfriado, pero que no cambia en composición se define como corriente. La corriente, la cual requiere ser calentada, se conoce como corriente fría. De manera opuesta, la corriente caliente que requiere ser enfriada, se conoce como corriente caliente.

Curvas compuestas

Para manejar múltiples corrientes, se agrupan las capacidades caloríficas de las corrientes en un determinado intervalo de temperatura, así una sola curva de todas las corrientes calientes y otra de corrientes frías se pueden añadir en un diagrama de temperatura/entalpía (T/H) y manejarse sólo como dos corrientes. [Kemp, 2007]

El diagrama (T/H) resultante, contiene una curva representando a todas las corrientes calientes (curva compuesta caliente) y de la misma forma una (curva compuesta fría) de todas las corrientes frías del sistema.

La parte donde se superponen las curvas compuestas, representa la cantidad máxima de recuperación de calor posible en el proceso.

La diferencia en el fondo de la curva compuesta caliente y fría representa la mínima cantidad de servicios de enfriamiento requeridos y la diferencia en la parte superior de la curva compuesta fría y caliente representa la cantidad mínima de servicios de calentamiento. [Hohmann, 1971]

En la Figura 2.19 se muestra un diagrama temperatura/entalpía donde se pueden observar estos conceptos.

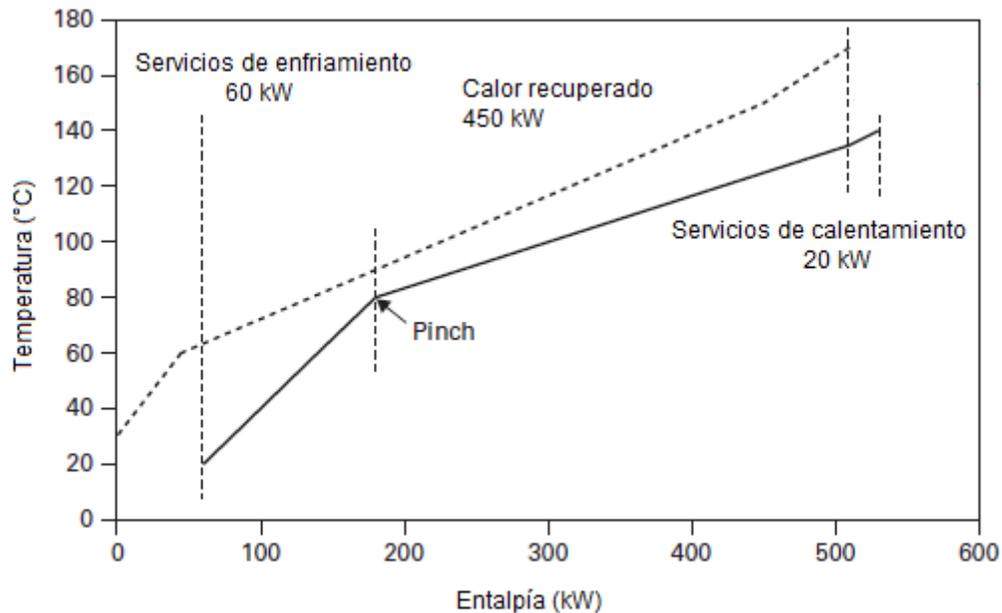


Figura 2.19 Curvas compuestas [Kemp, 2007]

Nótese, aunque hay varias corrientes en el diagrama de la Figura 2.19, en general un ΔT_{\min} ocurre en un solo punto, el cual se le llama 'pinch'. [Linnhoff et al. 1979].

Arriba del punto 'pinch' el proceso requiere servicios de calentamiento, y debajo requiere servicios de enfriamiento, esto indica donde ubicar hornos, calentadores, enfriadores o algún otro intercambiador de calor.

Existen tres reglas esenciales para el diseño de un proceso con el objetivo de lograr los requerimientos del sistema:

- No transferir calor a través del punto 'pinch'.
- No usar equipos de enfriamiento arriba del punto 'pinch'.
- No usar equipos de calentamiento debajo del punto 'pinch'.

Red de intercambio de calor

Para diseñar una red de intercambio, la representación más útil es el diagrama de rejilla, introducido por Linnhoff y Flower (1978). Las corrientes se dibujan como líneas horizontales, donde las corrientes calientes se dibujan en la parte superior y las frías en la inferior. Los intercambiadores de calor son representados por dos círculos unidos por una línea vertical. En la Figura 2.20 se muestra un diagrama de rejilla simplificado.

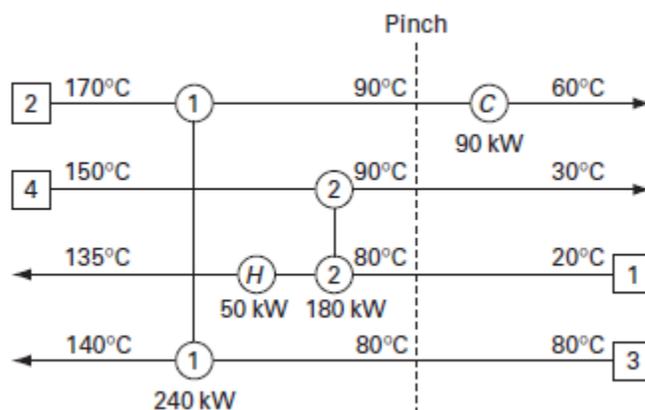


Figura 2.20 Red de intercambio de cuatro corrientes [Kemp, 2007]

Una de las tareas más importantes en el diseño de red de intercambio de calor, es la elección del ΔT_{\min} . Elevados valores de ΔT nos produce servicios de calentamiento y enfriamiento elevados, por lo cual, se necesitan ΔT_{\min} tan bajos como sea posible para obtener una máxima eficiencia de energía. Sin embargo, hay una desventaja, valores bajos de ΔT_{\min} producen intercambiadores de calor más grandes y por ende costosos. La ecuación de transferencia de calor en un intercambiador nos muestra la relación entre el área y el ΔT , la cual es inversamente proporcional.

$$A = \frac{Q}{U\Delta T}$$

En la Figura 2.21 se puede observar la relación entre el ΔT_{\min} y costo, donde los costos de los intercambiadores son proporcionales al área de los mismos, los servicios de calentamiento muestran una tendencia lineal y en los costos totales se puede observar un punto mínimo para un proceso dado.

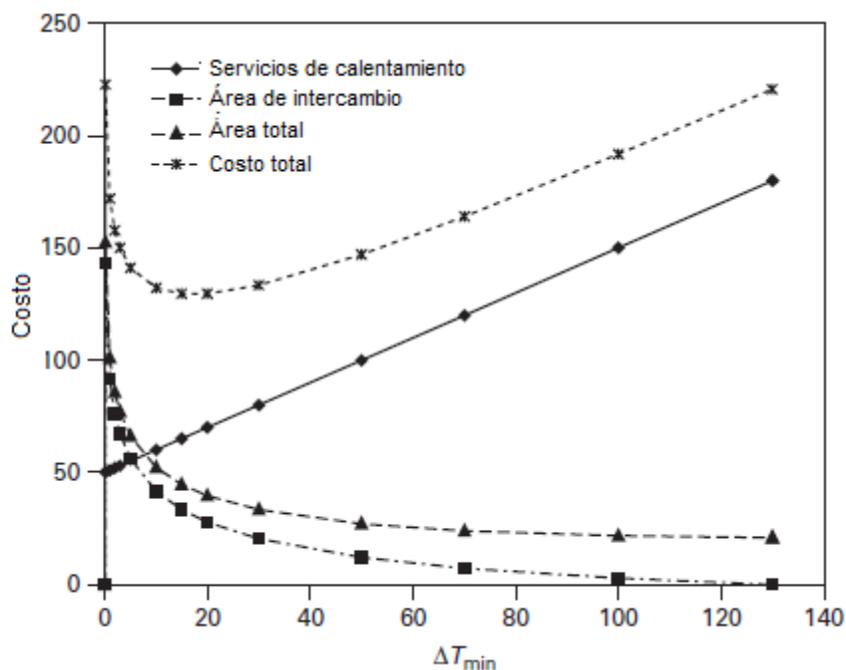


Figura 2.21 Servicios, área de intercambio y costo en función del ΔT_{\min}

La Figura 2.21 muestra valores cualitativos para un proceso dado, donde se refleja una gran relación entre la elección del ΔT_{\min} y los costos totales. En la Tabla 2.13 se muestran valores típicos de ΔT_{\min} para distintas secciones de una refinería, tales como unidades FCC, coquizadoras, torres de destilación primaria, hidrotratadoras y reformadoras. [Oil Refining Industry, 2011].

Tabla 2.13 Valores típicos de ΔT_{\min}

Tipo de intercambio de calor	ΔT_{\min} típico
Proceso -- Proceso	30 – 40 °C
Proceso – Vapor	10 – 20 °C
Proceso – Agua de enfriamiento	10 – 20 °C
Proceso – Aire de enfriamiento	15 – 25 °C



Capítulo 3

Metodología de simulación

Los programas informáticos que modelan las unidades de proceso de plantas químicas son presentados y utilizados para modelar diagramas de flujo comúnmente diseñados para lograr operaciones más rentables. Estos programas son referidos como simuladores de proceso, donde la mayoría se utilizan para simular procesos potenciales en estado estacionario para determinar temperaturas desconocidas, presiones y flujos. Los simuladores también son usados en el diseño de equipos, para calcular requerimientos de energía, equilibrio físico y químico, el desarrollo de torres multi-etapa, reactores entre otros.

3.1 Simulador ASPEN HYSYS V8.8 (HYprotech SYStems)

ASPEN-HYSYS es un programa interactivo orientado a objetos, el cual difiere de algunos simuladores comerciales alternativos (ASPEN PLUS, PRO/II, CHEMCAD etc.) en dos principales aspectos.

- Tiene la facilidad de interactuar y resolver equipos al ingresarlos al ambiente de simulación uno a la vez, a diferencia de la mayoría de los simuladores que requieren que el botón 'Run' sea presionado después de haber descrito el equipo.
- Aunque HYSYS, como muchos otros simuladores, utiliza subrutinas o procedimientos para modelar las unidades de proceso. HYSYS tiene la característica de que la información se propaga en ambas direcciones, esta bidireccionalidad a menudo hace cálculos iterativos innecesarios. [Valverde, Saez,2008]

Estas dos características hacen el programa de rápida respuesta y fácil de usar.



3.2 Diseño de procesos

El diseño de procesos se divide principalmente en tres pasos:

- Síntesis
- Análisis
- Optimización

Síntesis: es el paso donde se escoge el diagrama de flujo, el equipo particular a ser utilizado y la selección de sus interconexiones. También provee valores iniciales para las variables de las cuales una es libre de ajustar.

Análisis: es a menudo dividido en tres secciones; solución de balances de materia y energía, dimensionalización y costo de equipos y evaluación del diagrama de flujo seleccionado.

Optimización: en particular existe la optimización paramétrica y la estructural. En el transcurso de analizar un diagrama de flujo dado, usualmente se descubre algún nivel de presión o de temperatura en particular que puede influenciar profundamente el tamaño de los equipos finales y así la evaluación del diagrama de flujo. También se puede decidir alterar el equipo o sus interconexiones porque una mejora es obvia o la versión actual parece ser demasiado costosa. Cambiar el tipo de equipo y/o sus interconexiones es optimización estructural mientras alterar simplemente los niveles de temperatura y presión sin ajustar el diagrama de flujo es optimización paramétrica. [Westerberg, 1979]

En la Figura 3.1 se muestra la división del diseño de procesos.

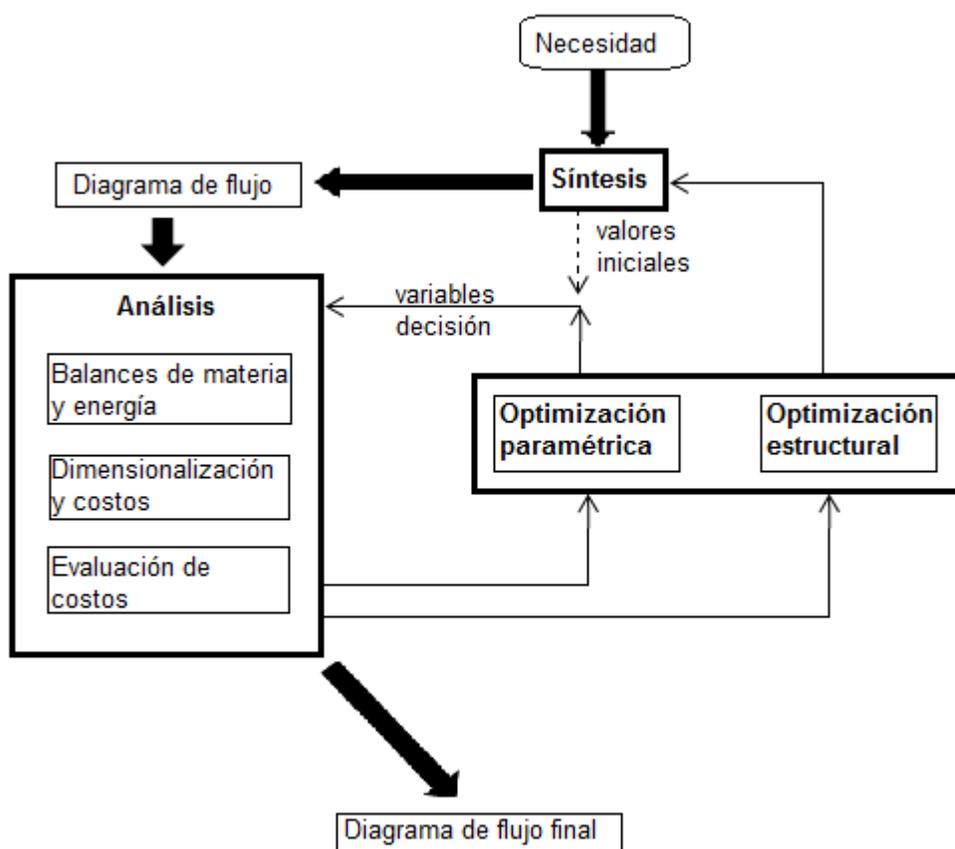


Figura 3.1 Partición de la tarea del diseño de proceso en subtarear interrelacionadas.

3.3 Descripción del proceso

La unidad de desintegración catalítica (FCC) de la Refinería de Minatitlán se diseñó para procesar 42,000 barriles por día (BPD) de gasóleos atmosféricos y de vacío provenientes del fraccionamiento de crudo maya. La unidad está compuesta del sistema de reacción en productos intermedios valiosos y productos para almacenamiento. Entre los productos se encuentran: gas combustible dulce, propileno grado químico, propano, mezcla de olefinas $C_4=$, gasolina, diesel para mezclas (aceite cíclico ligero) y el aceite pesado del fondo de la fraccionadora (aceite decantado) que puede ser utilizado para mezclas de combustóleo (Fuel oil). Como subproducto primario de la reacción se genera adicionalmente coque, el



cual al ser quemado en el regenerador produce el calor necesario para la reacción endotérmica que se genera en el reactor (Riser).

Los productos de la unidad son los siguientes:

- Gas combustible
- Propileno de alta pureza
- Propano
- Mezcla de butanos y butilenos
- Gasolina
- Aceite cíclico ligero
- Aceite decantado del fondo de la fraccionadora

La unidad está diseñada para operar a una conversión no menor a 86% volumen (basada en un punto de corte de gasolina de 220°C). El objetivo de esta unidad es maximizar el rendimiento hacia gasolina y olefinas $C_3=$ y $C_4=$.

Los productos de reacción, una vez separados del catalizador en el desgasificador, son procesados para remover el calor excedente de la reacción de desintegración y separarlos en los componentes a ser enviados a almacenamiento. Los productos calientes que salen del convertidor entran a la fraccionadora principal, en la cual la mayoría de calor se remueve para proveer el calor requerido para calentamiento de corrientes y equipos aguas abajo. En la fraccionadora principal se obtienen dos corrientes finales para mezcla: aceite cíclico ligero (LCO) y aceite decantado del fondo de la fraccionadora. Los productos ligeros son retirados del domo de la fraccionadora principal como una mezcla de vapor y líquido los cuales se separan en la sección de recuperación de vapores.

La sección de recuperación de vapores comprende: el sistema de compresión, absorción, y torres de fraccionamiento simple, donde los productos son separados como: gasolina, butilenos, propileno, propano y gas combustible o gas seco.

La planta FCC consiste, principalmente, de las siguientes secciones:

- Sección de desintegración catalítica
- Sección de fraccionamiento



- Sección de compresión de gas y estabilización de gasolinas
- Sección de tratamiento de producto
- Sección de fraccionamiento de gas licuado
- Sección de separación de propano y propileno (grado químico)

3.4 Simulación

Para comenzar este procedimiento, fue necesario conocer los datos de operación de la planta FCC II de Minatitlán Veracruz, una vez obtenidos y realizado el análisis, se dio comienzo a la simulación.

Antes de comenzar en el ambiente de simulación 'Flowsheet Case' se deben ingresar los componentes requeridos en el proceso y la ecuación de estado a utilizar. Debido a que la alimentación de la FCC proviene de una mezcla de gasóleos de vacío y atmosféricos, esta mezcla contiene una gran cantidad de componentes, por lo que se emplea una plantilla proporcionada por el simulador donde contiene los componentes más utilizados en procesos de refinación.

Para ingresar a este apartado, en 'Component list' se selecciona la pestaña 'export' y se desplegará una pestaña en la cual aparecen las siguientes plantillas de componentes, mostradas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Distintos tipos de plantillas de componentes precargadas de HYSYS

	Lista de plantillas
1.-	CatRefIsom.cml
2.-	HCR.cml
3.-	HCR_extended.cml
4.-	petroleumComp1.cml
5.-	petroleumComp1_AspenProp.cml
6.-	petroleumComp1_extended.cml
7.-	petroleumComp1_extended_AspenProp.cml
8.-	RefSYS FCC Components Fahrenheit.clm
9.-	RefSYS Hydrocracker Components Fahrenheit.clm
10.-	RefSYS Reformer Components Fahrenheit.clm
11.-	RefSYS Typical Components Fahrenheit.clm
12.-	UpstreamComps.clm



De este conjunto de listas de plantillas se pueden seleccionar petroleumComp1_.cml y RefSYS FCC components Fahrenheit.cml, debido a que posee una mayor cantidad de componentes y ha sido usada en trabajos anteriores, se prefirió el uso de RefSYS FCC Components Fahrenheit.clm.

Después de seleccionar los componentes (los cuales se muestran en el apéndice), el siguiente paso es el 'Fluid Package' o modelo termodinámico, el cual se justifica a continuación.

3.4.1 Modelo termodinámico

HYSYS contiene más de 35 modelos matemáticos para equilibrio L-V, L-L y cálculo de entalpías. En la Tabla 3.2 se muestran los diferentes modelos que existen en HYSYS.

Tabla 3.2 Modelos matemáticos disponibles en HYSYS

Modelo de actividad	Ecuaciones de estado	Misceláneos
Chien Null	BWRS	Amine Pkg
Extended NRTL	GCEOS	ASME Steam
General NRTL	Glycol Package	Aspen Properties
Margules	Kabadi-Danner	Clean Fuels Pkg
NRTL	Lee-Kesler-Plocker	DBR Anime Package
UNIQUAC	MBWR	Infochem Multiflash
Van Laar	Peng-Robinson	MBWR
Wilson	PR-Twu	NBS Steam
	PRSV	Neotec Black Oil
	Sour SRK	OLI_Electrolyte
	Sour PR	
	SRK	
	SRK-Twu	
	Twu-Sim-Tassone	
	Zudkevich-Joffee	

- *Ecuaciones de estado*: Para aplicaciones en gas, petróleo y petroquímica, la ecuación de estado de Peng-Robinson es generalmente el más recomendado de los paquetes de propiedades. El mejoramiento de HYSYS efectuado en esta



ecuación de estado garantiza la precisión de la misma para una gran variedad de sistemas en un intervalo amplio de condiciones. Resuelve de forma rigurosa sistemas de una fase, dos fases y tres fases, con un alto grado de eficiencia y confiabilidad.

- *Modelos de actividad*: Aunque las ecuaciones de estado han comprobado ser muy confiables en la predicción de propiedades termodinámicas en la mayoría de los fluidos de base hidrocarburo en un amplio intervalo de condiciones de operación, su aplicación está limitada principalmente a componentes no polares o levemente polares. Los sistemas altamente no ideales son mejor simulados por modelos de actividad.
- *Misceláneos*: Los grupos de misceláneos contienen paquetes de propiedades que son únicos y que se ajustan a los descritos anteriormente. [ASPEN HYSYS, 2002]

En la Tabla 3.3 se muestran los paquetes básicos recomendados en función del tipo de proceso, donde la ecuación de estado Peng-Robinson (PR) muestra su gran funcionalidad.



Tabla 3.3-. Paquete termodinámico en función del tipo de proceso

Tipo de proceso	Paquete termodinámico recomendado
Deshidratación de TEG	PR
Acuoso ácido	Sour PR
Procesamiento de gas criogénico	PR, PRSV
Separación de aire	PR, PRSV
Torres atmosféricas de crudo	PR y sus variantes, Grayson Streed (GS)
Torres a vacío	PR y sus variantes, GS, Braun K10, Esso
Torres de etileno	Lee Kesler Plocker
Sistemas con alto contenido de H ₂	PR, Zudkevitch-Joffee (ZJ), GS
Recervorios	PR y sus variantes
Sistemas de vapor	ASME Steam, Chao Seader, GS
Inhibición de hidratos	PR
Productos químicos	Modelos de actividad, PRSV
Alquilación de HF	PRSV, NRTL
Hidrocarburos-agua	Kabadi Danner
Separaciones de hidrocarburos	PR, SRK
Aromáticos	Wilson, NRTL, UNIQUAC
Hidrocarburos sustituidos (cloruro de vinilo, acrilonitrilo)	PR, SRK
Producción de éter (MTBE, ETBE, TAME)	Wilson, NRTL, UNIQUAC
Plantas de etilbenceno/estireno	PR, SRK, Wilson, NRTL, UNIQUAC (según la tecnología de producción)
Producción de ácido tereftálico	Wilson, NRTL, UNIQUAC
Planta de amoniaco	PR, SRK

[Honeywell, ASPENTech]

De estos modelos, se seleccionó la ecuación de estado Peng-Robinson, ya que este método es ideal para cálculos de equilibrio vapor-líquido como también para cálculos de densidad de líquido de sistemas de hidrocarburos.

Después de haber ingresado estos requerimientos del simulador Aspen HYSYS, el siguiente paso es ir al ambiente de simulación. Para la resolución de la simulación es necesario contar con una gran cantidad de datos, por lo que se mostrará la información de reactor y brevemente de la torre fraccionadora principal y la planta de gas.



3.4.2 Reactor

En el diseño de este equipo, se contó con datos de las bases y criterios de diseño de la FCC II de Minatitlán Veracruz. La alimentación de la unidad cuenta con las características mostradas en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Características de la alimentación a la unidad.

Descripción	Alimentación al convertidor
Crudo de origen	Maya
Gravedad específica (°API)	22.2
Porcentaje de hidrodesulfurados (%HDS)	28.4
Contenido de azufre (%p)	2.02
Viscosidad Pa.s @ 50°C	0.001
Nitrógeno total (%p)	0.1
Nitrógeno básico (ppmp)	300
Metales (ppmp)	1.2
Punto de anilina (°C)	80
Número de cetano	5
Carbon Ramsbottom (%p)	0.33
Carbon Conradson (%p)	0.33
Contenido de sodio (ppmp)	<2
Destilación °C	D-1160
Temperatura inicial de ebullición	303
10 % (vol)	362
30 % (vol)	399
50 % (vol)	422
70 % (vol)	467
90 % (vol)	536
Temperatura final de ebullición	670

Para el diseño del reactor, además de contar con los datos de las bases y criterios de diseño, fue necesario tomar algunos valores de la literatura requeridos en el simulador, estos se muestran en la Tabla 3.5.



Tabla 3.5 Condiciones de operación del convertidor

Condición de operación		Unidades	Valor
Flujo	Flujo de alimentación	BPSD / m ³ /s	42000 / 0.077258
	Reciclo total		0
	Aire de combustión	kg/s	96.42
	De circulación del catalizador		666.67
	Vapor de dispersión		1.62
	Vapor de agotamiento		2.75
Temperatura	Salida del elevador de la alimentación	°C	549
	Pre calentamiento de la alimentación		204
	Fase densa del regenerador		667
	Fase diluida del regenerador		683
Presión	Alimentación	kPa	540
	Fase diluida del desgasificador		120
	Fase diluida del regenerador		188
Catalizador	Tipo		REUSY
	Actividad MAT del catalizador	(% vol)	70

En la Tabla 3.6 son mostradas las dimensiones utilizadas para el diseño del riser y regenerador



Tabla 3.6 Dimensiones del riser-regenerador

Equipo		Longitud (m)	
Riser	Diámetro	1.16	
	Altura	41.39	
Agotador del catalizador	Diámetro	2.69	
	Altura	8.86	
Regenerador, fase densa	Diámetro	8.84	
	Altura	5.03	
Regenerador, fase diluida	Diámetro	8.84	
	Altura	6.40	
Ciclón	Diámetro	Entrada	2.28
		Salida	1.22
	Altura	14.29	

En la Tabla 3.7 se muestran las propiedades del catalizador usado en la simulación.

Tabla 3.7 Características del catalizador

Catalizador		Af-3.csv
Composición (%) peso	Zeolita	24
	Alúmina	45
	Tierras raras	2.19
Aditivo ZSM-5	Selectividad	Estándar
	Por unidad de masa	0
Capacidades caloríficas (kJ/kg°C)	De catalizador	2
	Del coque	1.8

En el modelo del riser, se han realizado una gran cantidad de estudios para su diseño, de estos estudios, el realizado por Theologes y Markatos (1993) detallaron la modelación de dos fases en forma tridimensional de los patrones de flujo y transferencia de calor en los



reactores riser de FCC, donde ellos concluyeron que el comportamiento total del riser se puede estimar usando un simple modelo unidimensional de balances de masa y energía.

Además de esto, la presencia de la alta eficiencia en los sistemas de inyección en la alimentación en las unidades modernas justifica la suposición del flujo tapón en el riser. [Zitlalpopoca, 2005].

De acuerdo a la precisión que se requiera, se hace uso de diversas suposiciones, de las cuales las más importantes son:

- El riser opera en estado estacionario.
- Se comporta como reactor de flujo pistón [PFR].
- Flujo unidireccional sin retro-mezclado.
- Reactor adiabático.
- Vaporización instantánea de la alimentación al contacto con el catalizador.
- La capacidad calorífica y la viscosidad de todos los componentes se considera constante.
- Reacciones de desintegración tienen lugar sobre la superficie del catalizador.
- No hay resistencia a la difusión de las especies en cualquiera de las dos fases

Gracias a estas suposiciones el desarrollo de las ecuaciones de balance de materia y energía reducen su complejidad. A continuación, se muestra el desarrollo de estas ecuaciones en el 'riser' de la FCC.



Balace de materia del 'riser'

Bird et al. muestran la ecuación general de continuidad para especies químicas j , reaccionando en un fluido, con variación de densidad, temperatura y composición.

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \nabla \cdot (C_j \mathbf{u}) + \nabla \cdot \mathbf{J}_j = R_j \quad \text{Ec. 3.40}$$

Los primeros dos términos de la ecuación se pueden ser expresados de la siguiente forma:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \nabla \cdot (C_j \mathbf{u}) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_f \frac{C_j}{\rho_f} \right) + \nabla \cdot \left(\rho_f \frac{C_j}{\rho_f} \mathbf{u} \right) = \rho_f \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C_j}{\rho_f} \right) + \mathbf{u} \cdot \nabla \left(\frac{C_j}{\rho_f} \right) \right] \quad \text{Ec 3.41}$$

La relación $\frac{C_j}{\rho_f}$ está relacionada con la conversión, una variable frecuentemente usada en el diseño de reactores. [Froment,1979]

$$\frac{C_j}{\rho_f} = \frac{\left(\frac{C_j}{\rho_f} \right)}{\left(\frac{C_j}{\rho_f} \right)_0} = \frac{1 - x_j}{\left(\frac{C_j}{\rho_f} \right)_0} \quad \text{Ec. 3.42}$$

Además, la ley de Fick puede ser escrita para sistemas binarios como:

$$J_j = -\rho_f D_{jm} \nabla \left(\frac{C_j}{\rho_f} \right) \quad \text{Ec. 3.43}$$

Combinando las ecuaciones anteriores, y simplificando términos se obtiene la ecuación 3.44:

$$\underbrace{\langle \rho_f \rangle}_{(1)} \frac{\partial x_j}{\partial t} + \underbrace{\langle \rho_f u \rangle}_{(2)} \frac{\partial x_j}{\partial z} = \underbrace{\langle \rho_f D_{e,z} \rangle}_{(3)} \frac{\partial^2 \langle x_j \rangle}{\partial z^2} - \underbrace{\left(\frac{\rho_f}{C_j} \right)_0}_{(4)} R_j \quad \text{Ec. 3.44}$$

Como el transporte convectivo (flujo tapón) es dominante sobre el transporte difusivo, el término (3) debe ser despreciado. De la misma manera, el termino (1) no se considera debido a que se asumen condiciones de estado estacionario.



$$\rho_f u \frac{\partial x_j}{\partial z} = - \left(\frac{\rho_f}{C_j} \right)_0 R_j \quad \text{Ec. 3.45}$$

Con la ecuación $\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f u) = 0$ en estado estacionario, se puede reducir la ecuación 3.45 de la siguiente manera:

$$u_o \frac{dx_j}{dz} = - \frac{1}{C_{j0}} R_j \quad \text{Ec. 3.46}$$

Debido a las características de la reacción, se debe expresar la ecuación 3.46 en fase gas, además se le agregan parámetros utilizados en la reacción de desintegración catalítica como:

La expresión de desactivación del catalizador debido al coque depositado en la superficie [Weekman,1979].

$$\varphi = e^{\alpha * tc} \quad \text{Ec. 3.47}$$

$$\alpha = 0.0067 \text{ s}^{-1} \quad \text{y } tc \text{ es el tiempo de residencia} = \frac{\text{volumen de catalizador}}{\text{flujo de catalizador}}$$

La fracción de lecho ocupada por la fase gas ϵ y la densidad del catalizador ρ_c . De esta manera, la ecuación 3.46 resulta:

$$\frac{dy_i}{dz} = - \frac{1}{u_o} * \epsilon * \rho_c * \varphi * \sum_{i=1}^{21} A_{i0} * e^{\frac{-Ea_i}{RT}} y_i \quad u_o = \frac{F_0}{A_t} \quad \text{Ec 3.48}$$

Donde $i = 1, 2, 3, \dots, 21$.



Balance de energía del 'riser'

De modo análogo al balance de materia, se hace referencia a Bird et al. Para la derivación rigurosa en varios sistemas de la ecuación fundamental de la energía.

$$\sum_j M_i C p_j \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \nabla T \right) = \sum_i (-\Delta H_i) r_i + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_j J_j \nabla H_j + Q_{rad} \quad Ec. 3.49$$

(1) (2) (3) (4) (5) (6)

1-. Cambio de calor contenido con el tiempo

2-. Flujo convectivo

3-. Calor de reacción

4-. Transporte de calor por conducción

5-. Flux energético por difusión molecular

6-. Calor de radiación

La ecuación 3.49 se puede simplificar gracias a las suposiciones anteriormente mencionadas, donde se plantea un proceso en estado estacionario, unidireccional, flujo pistón, sin difusión entre las especies y adiabático. De este modo, se obtiene la ecuación 3.50.

$$\sum_j M_i C p_j \left(u \frac{dT}{dz} \right) = \sum_i (-\Delta H_i) r_i \quad Ec. 3.50$$

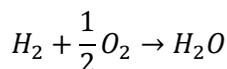
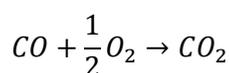
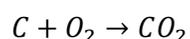
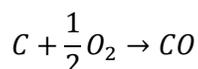
Re-arreglando la ecuación 3.50, se obtiene finalmente el balance de calor del riser.

$$\frac{dT}{dz} = - \frac{F_t}{C p_c F_c + C p_f F_f} \left(\frac{\rho_c \varphi}{A_r} \right) \sum_{i=1}^{21} \frac{dy_i}{dz} \Delta H_i \quad Ec. 3.51$$



De la misma manera que se plantearon los balances de materia y energía para el 'riser', a continuación, se desarrollan las ecuaciones para el regenerador donde se consideran los siguientes postulados.

- Se tienen dos fases, una densa (para las partículas del catalizador) y una diluida (para el gas).
- Ambas fases se representan con un modelo de reactor de mezcla completa (CSTR).
- Las reacciones principales son las siguientes:



Las ecuaciones mostradas en la Tabla 3.8, presentan un balance general de materia hecho para el regenerador con el objetivo de determinar la presión y el nivel del catalizador en el recipiente.

Tabla 3.8 Balance general de materia del regenerador

Inventario de catalizador	$\frac{\partial W_{C,SR}}{\partial t} = F_{C,SL} - F_{C,SR} - F_{CR,SR}$
Nivel de la cama de catalizador	$N_{SR} = \frac{W_{C,SR}}{\rho_C \epsilon_{C,SR} \Omega_{SR}}$
Inventario de gas	$\frac{\partial W_{g,SR}}{\partial t} = F_{g,SL} + F_{aire,SR} - F_{g,SR} + \sum_I (F_{C,SL} Y_{i,SL} - (F_{C,SR} + F_{CR,SR}) Y_{i,SR})$
Presión	$P_{SR} = W_g \left(\frac{RT}{M_g V_g} \right)_{SR} \quad P_{SR\text{ fondo}} = P_{SR} + \rho_C (1 - \epsilon_{cama}) N_{SR} g$



Los balances de materia y energía se realizan separando la fase densa y la fase diluida del regenerador. Estas ecuaciones se presentan en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9 Balance de materia y energía en el regenerador

<p>Fase densa</p> <p>Balance molar de especies gaseosas</p> $V_{cama} \frac{\partial C_{iSR}}{\partial t} = N_{iSL}^g + N_{iSR}^{aire} - N_{iSR}^g + V_{cama} (\epsilon_{gSR} (\sum_j (r_j^g v_{ji}^g)) + \epsilon_{cSR} \rho_C \sum_j (r_j^s v_{ji}^s))$ <p>Balance de materia</p> $\frac{W_{cSR}}{M_{w,i}} * \frac{\partial Y_{iSR}}{\partial t} = \frac{F_{cSL}}{M_{w,i}} * Y_{iSL} - \frac{F_{cSR} + F_{cRSR}}{M_{w,i}} * Y_{iSR} + V_{cama} * \epsilon_{cSR} \rho_C \sum_j (r_j^s v_{ji}^s)$ <p>Balance de energía</p> $\frac{\partial (W_{cSR} C_{pC} T_{SR} + W_{gSR} C_{pG} T_{SR})}{\partial t} = (F_g H_g + F_C H_C + Y_{CQ} F_C H_{CQ})_{SL} + F_{aireSR} H_{aireSR} - (Y_{CQ} (F_C + F_{CR}) H_{CQ} - F_g H_g)_{SR} - (F_{cSR} + F_{cRSR}) H_{cSR} + Q_{r^o} + Q_p$
<p>Fase diluida</p> <p>Balance molar de especies gaseosas</p> $\frac{\partial N_{iGC}^g}{\partial z} = \Omega_{GC} \sum_i r_j^g v_{ji}^g \quad \text{donde } i = O_2, CO, CO_2 \text{ y } H_2O$ <p>Balance de energía</p> $\sum_i F_{iGC} C_{p_i} \frac{\partial T_{GC}}{\partial z} = -\Omega_{GC} \sum_j (r_j^g \Delta H_j^g) + \pi D_{GC} V_{GC} (T_{alred} - T_{GC})$



3.4.3 Fraccionadora principal y planta de gas

En esta sección, se recibe la mezcla sobrecalentada de los productos de reacción desde el reactor FCC y se separan en los productos finales. A continuación, se realiza una descripción de los equipos principales involucrados en el tratamiento de los efluentes del reactor.

Tabla 3.10 Descripción de la fraccionadora principal

Torre fraccionadora principal		
Domo	Altura:	36.8 m
Presión: 84 kPa	Diámetro:	6.4 m
Temperatura: 134 °C	Número de platos	20
		<p>Descripción:</p> <p>La torre fraccionadora principal, separa tres corrientes laterales, una de las cuales es un producto terminado (Aceite cíclico ligero en el fondo del agotador) otra, un producto de fondo y la corriente del domo de la fraccionadora, la cual se condensa para producir gas húmedo y gasolinas en el tanque de reflujo del domo de la torre fraccionadora.</p> <p>Los objetivos principales de este sistema son:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Condensar la mezcla sobrecalentada de productos provenientes del convertidor, para obtener productos líquidos. - Recuperar la energía calórica de la mezcla sobrecalentada proveniente del reactor. - Proveer fraccionamiento entre los diferentes productos líquidos.
Fondo		
Presión: 106 kPa		
Temperatura: 360 °C		

Tabla 3.11 Descripción del sistema absorbedor – agotador

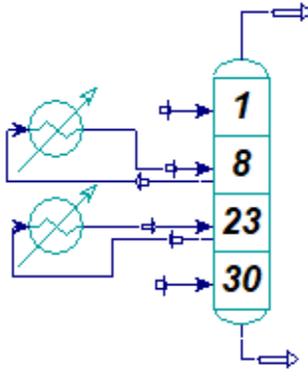
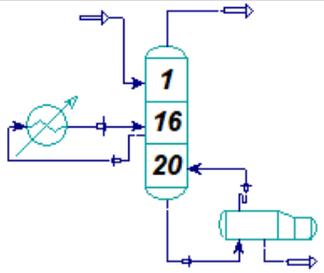
Absorbedor		
Domo	Altura Absorbedor/Agotador:	43.45 m
Presión: 1510 kPa	Diámetro:	3.5 m
Temperatura: 51 °C	Número de platos	30
	Descripción Del tanque separador de alta, se extrae vapor, el cual se alimenta al absorbedor por debajo del plato 30. La gasolina de la fraccionadora principal y el aceite pobre suplementario del fondo de la debutanizadora se mezclan y fluyen por encima del plato 1. Esta corriente sirve de aceite pobre para la absorción de C ₃ y compuestos más pesados contenidos en los vapores de hidrocarburos de alta presión.	
Fondo	El calor generado por la absorción de componentes ligeros en el aceite pobre más pesado, se remueve por medio de inter-enfriadores de agua.	
Presión: 1531 kPa		
Temperatura: 48 °C		
Agotador		
Domo	Número de platos:	20
Presión: 1590 kPa	Descripción El líquido del tanque separador de alta se presuriza y se envía al plato superior del agotador. El agotador remueve C ₂ y componentes más ligeros del líquido alimentado, por lo que aquí se controla el contenido final de C ₂ en el producto de propileno. El despojamiento de C ₂ se controla con el rehervidor del agotador, adicionalmente se utiliza un inter-rehervidor para proveer la energía requerida.	
Temperatura: 57 °C		
		
Fondo	Mientras que el C ₃ y componentes más pesados absorbidos, se recuperan en la corriente de fondo.	
Presión: 1615 kPa		
Temperatura: 111 °C		

Tabla 3.12 Descripción del sistema de la debutanizadora

Debutanizadora		
Domo	Altura:	28.5 m
Presión: 1292 kPa	Diámetro:	4.2 m
Temperatura: 69 °C	Número de platos	40
		<p>Descripción:</p> <p>El líquido del fondo del agotador se vaporiza parcialmente mediante la disminución de presión en una válvula de control, luego de esto se precalienta con la corriente de salida de la debutanizadora para alimentarse a la columna en el plato 20.</p> <p>La debutanizadora se requiere para producir una corriente de gasolina producto con un determinado requerimiento de presión de vapor y una corriente de C₃-C₄ conteniendo una mínima cantidad de C₅ y materiales de mayor punto de ebullición.</p>
Fondo		
Presión: 1321 kPa		
Temperatura: 191 °C		

Tabla 3.13 Descripción del sistema de la depropanizadora

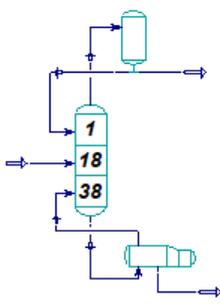
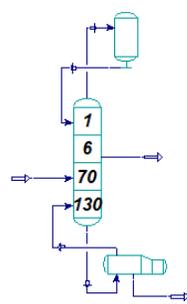
Depropanizadora		
Domo	Altura:	23.8 m
Presión: 1726 kPa	Diámetro:	2.9 m
Temperatura: 45 °C	Número de platos	38
		<p>Descripción</p> <p>El LPG C₃-C₄ tratado, se presuriza, se precalienta y se alimenta a la depropanizadora en el plato 18. Esta torre se requiere para producir corrientes separadas de C₃ y C₄ de la pureza mínima especificada.</p> <p>El producto de LPG C₄ se enfría con agua y fluye al límite de batería para su almacenamiento. El producto del domo se envía al separador de propileno.</p>
Fondo		
Presión: 1755 kPa		
Temperatura: 102 °C		

Tabla 3.14 Descripción del sistema del separador de propileno

Separador de propileno		
Domo	Altura:	86.7 m
Presión: 1969 kPa	Diámetro:	4.5 m
Temperatura: 45 °C	Número de platos	130
		<p>Descripción</p> <p>El C₃ se alimenta a la columna en el plato 74. El condensador del domo de C₃, es total y utiliza agua como medio de enfriamiento.</p> <p>El propileno grado químico es extraído del plato 6 de la columna, se enfría y se analiza su grado de etano para finalmente enviar a almacenamiento.</p> <p>El propano extraído del fondo se enfría y se envía a límite de batería para su almacenamiento.</p>
Fondo		
Presión: 2040 kPa		
Temperatura: 60 °C		

Capítulo 4

Análisis y resultados

En el capítulo cuarto se presentan los resultados obtenidos de las simulaciones realizadas en este trabajo, así como el análisis de resultados de las diferentes secciones de la planta. (El procedimiento de simulación, se muestra en la sección 6, correspondiente a los Anexos).

Debido a los alcances de este proyecto se realizaron dos simulaciones, donde la primera simulación se le denominó '*simulación simplificada (SS)*' y la siguiente se denominó '*simulación completa (SC)*', la principal diferencia entre estas dos simulaciones fue que debido a que en la simulación simplificada no se puede realizar una integración térmica, se tuvo que se realizar una segunda simulación, en la cual la energía se pudo transferir entre corrientes de proceso.

Para ejemplificar esta idea, en la Figura 4.1 se muestra el ambiente de simulación de la fraccionadora principal de la simulación simplificada. Como se puede ver, los intercambiadores de calor trabajan como 'coolers' y estos equipos solo manejan la cantidad de energía removida, la cual no se puede ocupar posteriormente para calentar alguna otra corriente.

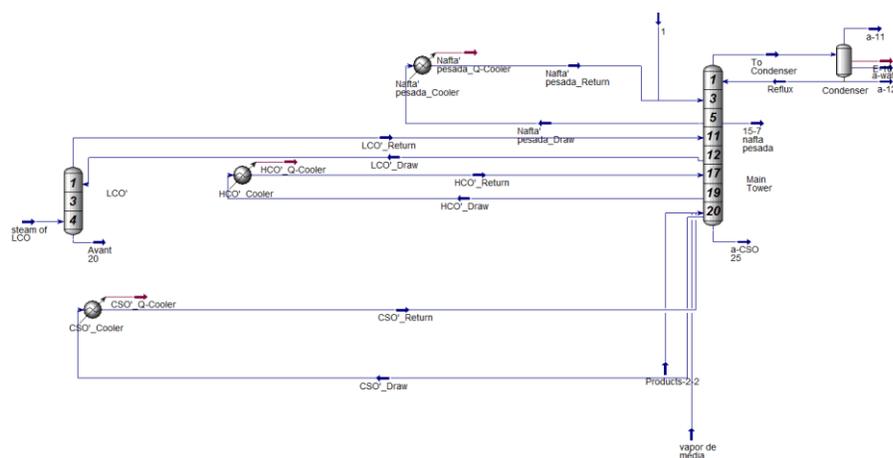


Figura 4.1 Ambiente de simulación de la torre fraccionadora principal de la simulación simplificada

En las Figuras 4.2 y 4.3 se muestran las dos simulaciones realizadas.

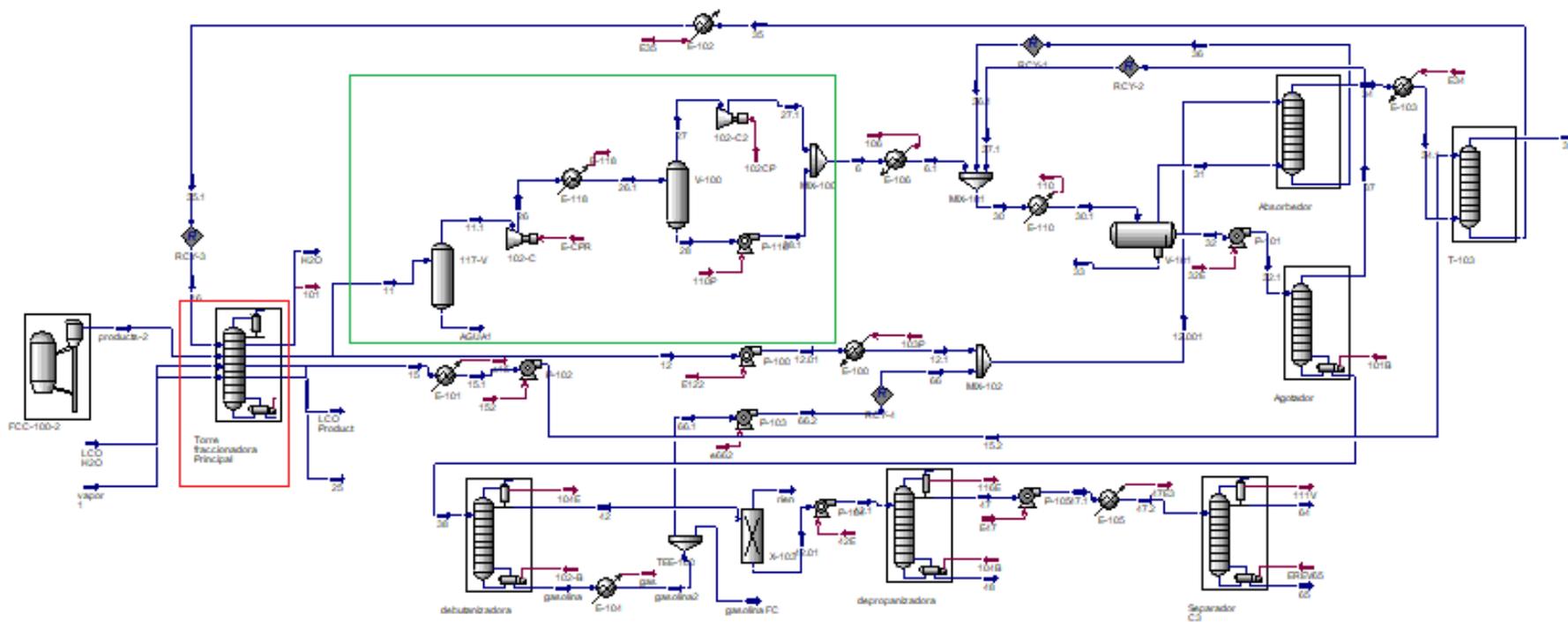


Figura 4.2 Diagrama de simulación simplificado



En las simulaciones presentadas en las Figuras 4.2 y 4.3 se puede observar al reactor FCC como el primer equipo de izquierda a derecha, a la torre fraccionadora principal delimitada por un rectángulo rojo, la sección de compresión indicada por un rectángulo verde y la planta de gas, la cual se compone de los equipos posteriores a la sección de compresión (equipos no delimitados).

A pesar de que las dos simulaciones realizadas de la planta de desintegración catalítica cuentan con el mismo reactor FCC, existen diferencias entre ellas donde las más importantes se mencionan a continuación.

- En la simulación simplificada no se pueden realizar intercambios de calor proceso – proceso entre distintas corrientes de la torre fraccionadora principal y equipos aguas abajo (planta de gas), entre otros.
- En la corriente del domo de la torre fraccionadora principal de la simulación simplificada no se puede agregar agua, la cual se usa para remover impurezas y disminuir la temperatura de esta corriente.
- El uso de enfriadores de aire está limitado a corrientes del ambiente de simulación principal, y estos no se pueden usar en los ambientes de simulación internos de las torres.
- En la simulación completa, las recirculaciones se muestran en el ambiente de simulación principal, lo cual es una gran ventaja debido a que, en diversos equipos, las corrientes de retorno se tienen que presurizar, calentar, enfriar o dividir. En la simulación simplificada también se puede realizar lo antes mencionado, pero se deben de tener algunas consideraciones.
- Para la simulación simplificada no es necesario el conocimiento de las composiciones de las corrientes de retorno a las torres absorbedoras, ya que, conociendo condiciones de operación como la temperatura de retorno y el flujo, es suficiente.
- La simulación completa cuenta con 19 corrientes de corte en el ambiente de simulación principal, contra solo 4 de la simulación simplificada.
- En la simulación completa se muestran todos los equipos de la planta FCC, los cuales, en la simulación simplificada, no se pueden mostrar.



Después de haber mostrado las diferencias principales de las simulaciones realizadas, es de suma importancia mostrar los valores obtenidos de las corrientes del reactor y compararlas con los rendimientos dados en las bases de diseño, para posteriormente analizar la planta de gas y los resultados de las dos simulaciones.

4.1 Reactor

Los rendimientos del reactor se muestran en porcentaje peso y volumétrico para después calcular el error de la simulación. Cabe señalar que, en la información suministrada por el licenciante, no se muestran los rendimientos volumétricos del coque y el gas combustible amargo, es por esa razón que en la Tabla 4.1 no se comparan los rendimientos volumétricos de estos.

Al visualizar el error entre los rendimientos proporcionados por el licenciante y los obtenidos por la simulación, se observan errores menores al 10 por ciento, lo cual nos muestra una buena calibración del reactor. El error que existe en el rendimiento de los productos mostrados, se puede deber a la diferencia en la conversión total entre los datos proporcionados y los de la simulación, la cual varía aproximadamente 2 por ciento ya sea en volumen o en peso.

Si se observan los demás productos, los componentes ligeros (gas combustible amargo) son los que muestran un error más elevado a pesar de que estos son fáciles de estimar. Después de ellos, los compuestos pesados (LCO, fondos y coque) muestran errores no mayores a 6 por ciento, aunque estos son más complicados de estimar. Finalmente, la gasolina, los butanos y propanos tienen un error mínimo, no mayor a 2.7 por ciento.

Debido a que después de la calibración, se comprobó que los efluentes del reactor eran idénticos a los señalados en el balance de materia y energía, de las bases y criterios de diseño de la planta, en la Tabla 4.2 se mostrará un comparativo entre los componentes de la corriente de salida del reactor del licenciante y los obtenidos por la simulación.



Tabla 4.1 Rendimiento de los productos a la salida del reactor.

	Datos proporcionados		Datos simulación		Error	
	Volumen (%)	Peso (%)	Volumen (%)	Peso (%)	Volumen (%)	Peso (%)
Conversión	85.10	83.70	83.13	81.47	2.31	2.66
Gasolina (C5-221°C)	50.50	41.70	49.30	40.73	2.38	2.33
i-Butano	7.30	4.50	7.25	4.43	0.68	1.56
n-Butano	1.60	1.00	1.59	1.01	0.63	1.00
Butileno	17.80	11.80	18.17	12.04	2.08	2.03
Propano	4.60	2.50	4.59	2.53	0.22	1.20
Propileno	16.90	9.60	16.97	9.59	0.41	0.10
LCO (221°C-343°C)	11.00	11.70	11.43	12.14	3.91	3.76
Fondos (343°C+)	3.90	4.60	4.14	4.88	6.15	6.09
Coque	6.88	6.55	4.80
Hidrógeno	0.18	0.19	5.56
Metano	1.40	1.50	7.14
Etano	1.08	1.16	7.41
Etileno	2.03	2.15	5.91
H2S	1.03	1.10	6.80

Tabla 4.2 Flujo molar por componente del efluente del reactor

Componente	Flujo molar (kgmol/h)		Error
	Proporcionado	Simulación	(%)
Hidrógeno	246.67	243.03	1.48
Nitrógeno	92.85	86.54	6.80
Oxígeno	3.91	3.51	10.23
Monóxido de carbono	0.00	0.00	0.00
Dióxido de carbono	17.20	14.57	15.29
Metano	241.04	241.00	0.02
Eteno	199.90	199.10	0.40
Etano	99.07	98.95	0.12
Propeno	584.84	583.74	0.19
Propano	147.48	147.14	0.23
Total butilenos	537.42	537.64	0.04
i-Butano	196.69	196.18	0.26
n-Butano	44.75	44.51	0.54
C5+	1472.94	1478.67	0.39
Agua	696.02	695.27	0.11
H2S	81.84	93.12	13.78
Total	4662.62	4662.97	0.01



Al observar el porcentaje de error por componente, se puede ver que estos son mínimos, solamente componentes del efluente como: el oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, presentan errores mayores a un 5 por ciento.

De estos componentes del efluente, al analizar detalladamente la Tabla 4.2, se aprecia que el sulfuro de hidrógeno es el único que se produce en exceso, por lo que es de esperarse que los compuestos pesados ($343\text{ }^{\circ}\text{C}+$) contengan menor cantidad de azufre. De forma opuesta el nitrógeno se obtiene en menor medida, por lo que se esperarían compuestos nitrogenados en mayor cantidad.

En la Figura 4.4 se muestran las curvas TBP (True Boiling Point) de la corriente de alimentación al riser y los productos de la reacción de desintegración catalítica. La corriente de alimentación muestra temperaturas elevadas, las cuales inician a partir de 280°C (aproximadamente una parafina con 16 carbonos) y finalizan a 670°C (compuesto aromático de tres anillos).

La corriente de productos posee una temperatura inicial de -252°C lo cual indica la presencia de hidrógeno, y su temperatura final mayor a la máxima temperatura de alimentación, debido a la deshidrogenación de compuestos pesados.

Además de las curvas TBP, en la Figura 4.4 se observa una línea punteada, la cual indica la conversión volumétrica alcanzada en el reactor. Por definición [Sadeghbeigi,2012], la conversión se refiere a la cantidad de alimentación desintegrada a gasolina, productos ligeros y coque.

$$\text{Conversión} = 100 - (\text{LCO} + \text{HCO} + \text{CSO})$$

Por lo que a la temperatura de $221\text{ }^{\circ}\text{C}$, se indica la conversión alcanzada por el reactor, la cual coincide con la reportada en la Tabla 4.1.

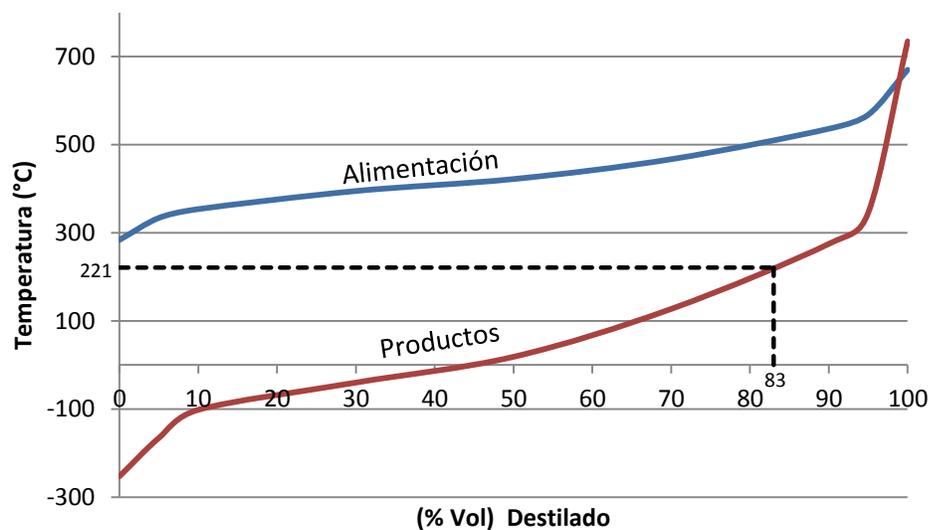


Figura 4.4 Curvas TBP a la entrada y salida del reactor FCC

Para continuar con el análisis del reactor FCC, se realizó una variación de la temperatura del reactor conservando las condiciones de operación. En la Figura 4.5 se muestra el rendimiento de la gasolina, aceite cíclico ligero (LCO), propileno, coque y la conversión de la alimentación. Cabe mencionar que el intervalo de temperaturas se encuentra entre 460 a 570°C, y la temperatura de operación del reactor es de 548°C.

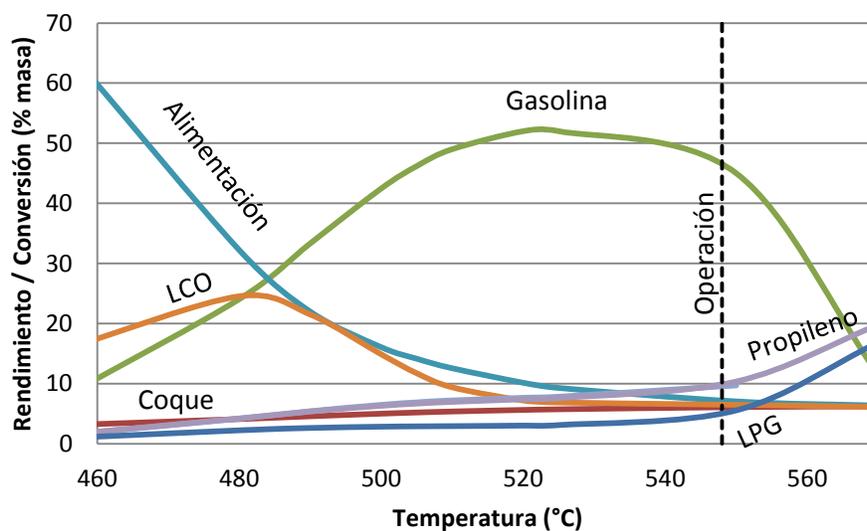


Figura 4.5 Rendimiento/Conversión por componente en función de la temperatura.



A temperaturas bajas (menores a 490°C) la producción de componentes ligeros es mínima, lo cual nos indica que este intervalo de operación no es el adecuado para la producción de compuestos de mayor valor agregado.

De manera contraria, a temperaturas mayores a los 540 °C, la producción de compuestos ligeros se incrementa en gran medida, un ejemplo de esto es el comportamiento del gas combustible (LPG) y el propileno.

Por su parte, la gasolina presenta altos rendimientos a temperaturas mayores a 510 °C, presentando un máximo a la temperatura de 525°C y disminuyendo su rendimiento después de 555 °C.

Cabe mencionar, que además del rendimiento de la gasolina, se evalúa el número de octano, ya que este no es el mismo para las diferentes temperaturas. En la Figura 4.6 se puede observar la variación del número de octano respecto a la temperatura del reactor.

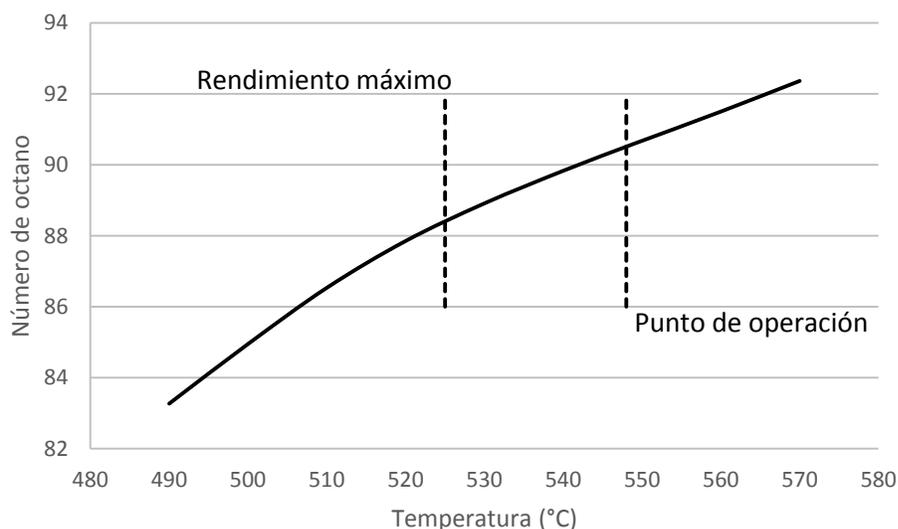


Figura 4.6 Número de octano a diferentes temperaturas

La Figura 4.7 muestra la relación que existe entre la conversión de la gasolina y en número de octano con la temperatura, el punto de operación de la planta se encuentra muy cercano a la intersección de la curva de rendimiento de gasolina y el número de octano.

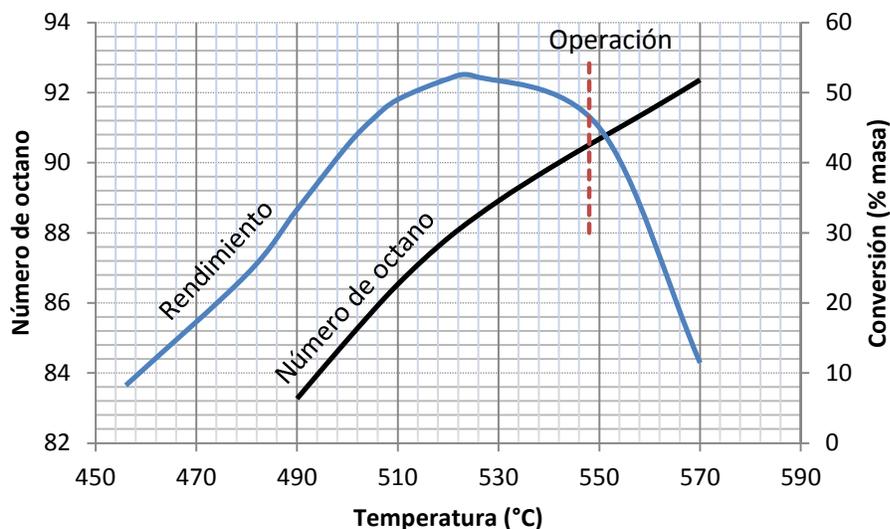


Figura 4.7 Conversión y número de octano de la gasolina

La tendencia de que al aumentar la temperatura incrementa el número de octano y la conversión de gasolina disminuya (Figura 4.7) se debe a que la nafta que se produce, se desintegra en compuestos más ligeros. Otros factores como la naturaleza endotérmica de las reacciones de desintegración, la relación de la temperatura con la cinética de las reacciones y la probable existencia de la desintegración térmica en el reactor, causan la disminución de producción de gasolina.

Continuando con este análisis, se presentan los resultados de la relación de cantidad de catalizador con respecto a la alimentación (C/O), la cual se examinó en el rango de 5 a 8 debido a que, al disminuir la relación de 5, el reactor mostró problemas en el balance de calor, ya que al tener menor cantidad de catalizador no se cumple con la temperatura requerida para llevar a cabo la reacción. Por otra parte, al aumentar la relación C/O arriba de 8 la cantidad de coque formado incrementa, ocurriendo un mayor rendimiento de compuestos ligeros y menor de gasolina.

En la Figura 4.8 se muestra la conversión de los fondos (343 °C+) variando la temperatura del reactor y la relación C/O. El plano xz se mostró más a detalle en la Figura 4.5 (Rendimiento/Conversión por componente en función de la temperatura) y el plano yz muestra la conversión a cierta relación de catalizador/aceite. En esta Figura se puede ver

que, a temperaturas bajas, el aumento de la relación C/O no causa un cambio sustancial en la conversión, mostrando la menor conversión a 500°C y una relación C/O de 5.

A medida que se incrementa la temperatura y la relación C/O, la conversión de los fondos aumenta en gran medida. Aunque solo bastaría aumentar la temperatura para obtener conversiones cercanas al 90 por ciento, el problema sería que no solo se busca una alta conversión, sino también productos de alto valor.

Al aumentar la relación C/O, se pueden obtener conversiones aún más elevadas y selectivas que solo al aumentar la temperatura, por lo que este efecto se discute en las Figuras 4.10 y 4.11.

Finalmente, en la Figura 4.8 se puede ver el punto de temperatura y relación C/O más drástico con que se trabajó, obteniendo conversiones aproximadas al 95 por ciento, que sería un caso 'límite', dado que entre 2 y 3 por ciento de la alimentación se convierte en coque.

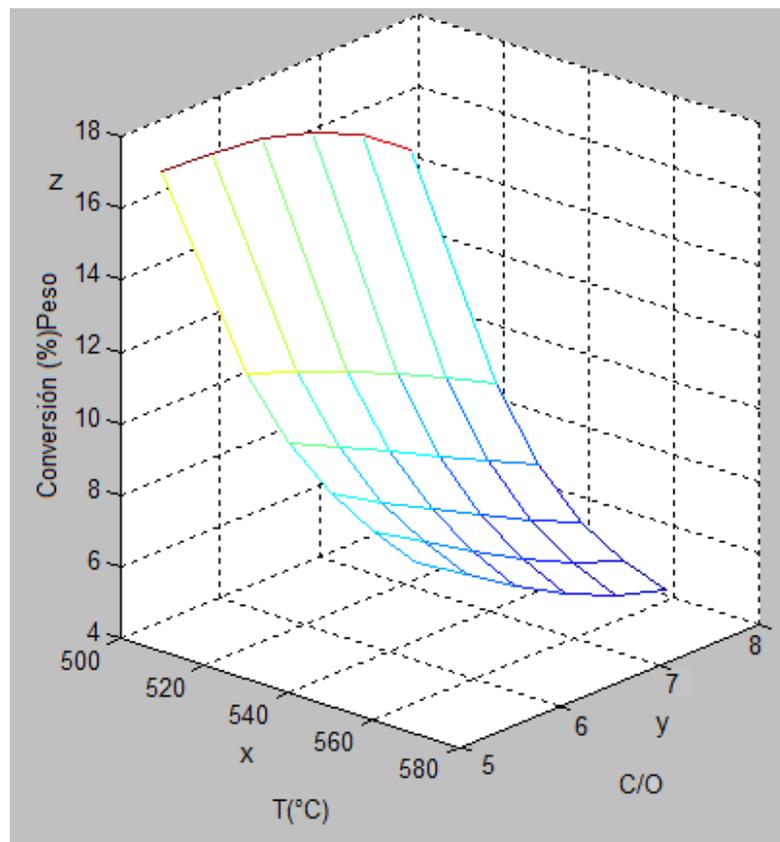


Figura 4.8 Conversión de fondos

En la Figura 4.9 se observa la conversión del aceite cíclico ligero (LCO) a diferente relación de temperatura y C/O, donde la cantidad de aceite cíclico ligero disminuye al aumentar la temperatura. En el intervalo de 500 a 520°C se aprecia un cambio significativo en la conversión (aproximadamente 10 por ciento), este intervalo de temperaturas en la Figura 4.5 muestra un aumento en la producción de gasolina (en la Figura 4.10 se estudia este producto).

Después de una temperatura de 540°C la conversión no muestra cambios significativos (plano xy). Por lo que se puede afirmar que existe una cantidad de aceite cíclico ligero que no es posible desintegrar (residuo).

A pesar de que se incremente de la relación C/O, la conversión no presenta cambios sustanciales (plano yz).

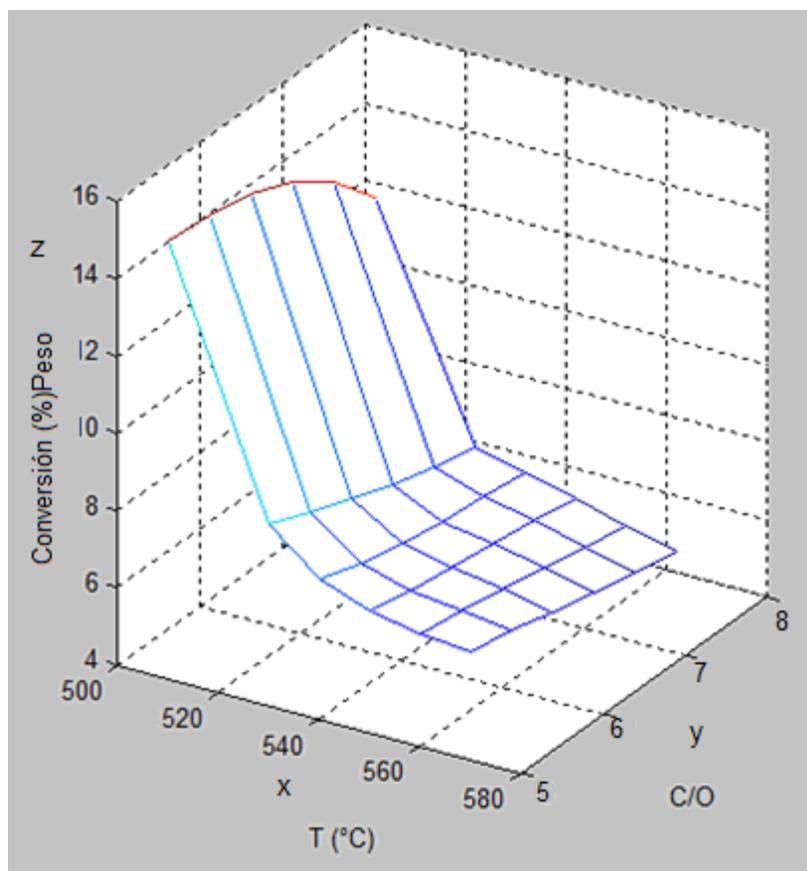


Figura 4.9 Conversión de LCO

La Figura 4.10 muestra el rendimiento del producto principal de la desintegración catalítica a diferente temperatura y relación C/O. En esta Figura, se puede ver que la relación de C/O incrementa el rendimiento a temperaturas menores de 540°C, después el incremento de catalizador no modifica sustancialmente el rendimiento, y finalmente a temperaturas mayores a 550°C el aumento de catalizador afecta de manera negativa el rendimiento de la gasolina.

El efecto de la temperatura por su parte, se comporta de la misma manera a diferentes valores de la relación C/O, es decir, a temperaturas bajas, el rendimiento es moderado y conforme se incrementa esta, el rendimiento se eleva hasta alcanzar un máximo, para después disminuir de forma drástica.

Este comportamiento de la gasolina (C5 - 221°C) se debe a que es un producto intermedio, entre los productos ligeros y pesados, por lo cual el intervalo de operación del reactor debe mantener una temperatura la cual permita obtener productos deseados.

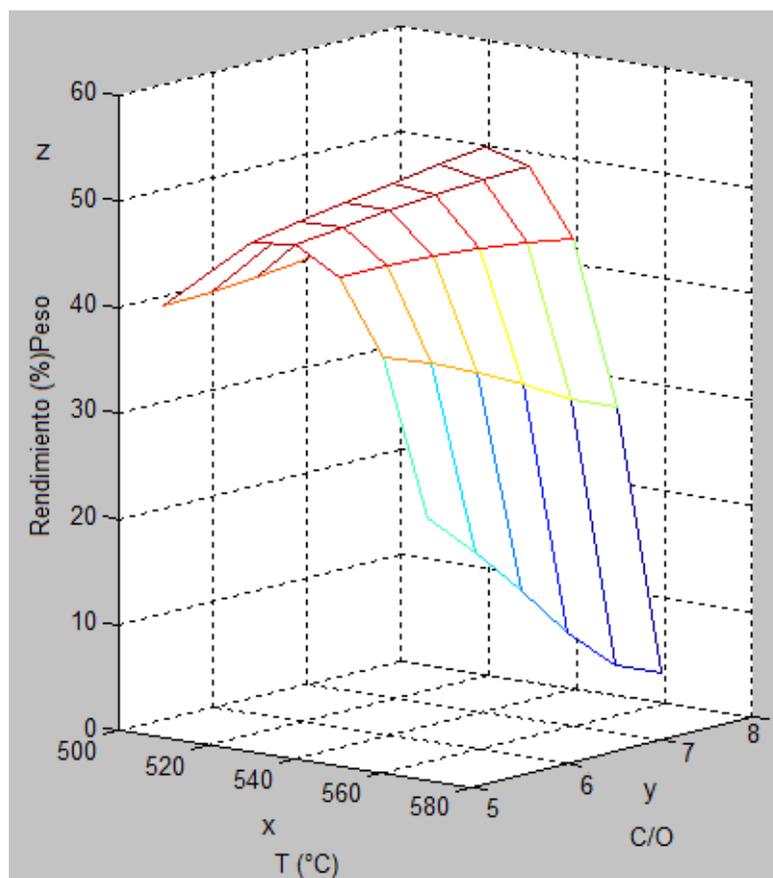


Figura 4.10 Rendimiento de gasolina

En las Figuras 4.8 y 4.9 se observa la conversión de compuestos pesados, los cuales al aumentar la temperatura existe una menor producción de estos. En la Figura 4.10 se aprecia un aumento en el rendimiento de gasolina, alcanzando un máximo y después disminuye gradualmente.

La Figura 4.11 muestra un efecto contrario, ya que al aumentar la temperatura y la relación de catalizador (C/O) aumenta la producción de propileno, lo cual es consecuencia de la desintegración de moléculas de mayor peso molecular. Por esta razón, no se debe de exceder las temperaturas recomendadas de operación para el riser, ya que el producto principal (gasolina), se encuentra en un intervalo intermedio.

Esta Figura, es la representación de los productos ligeros de la desintegración catalítica, a temperaturas bajas variado relación de catalizador

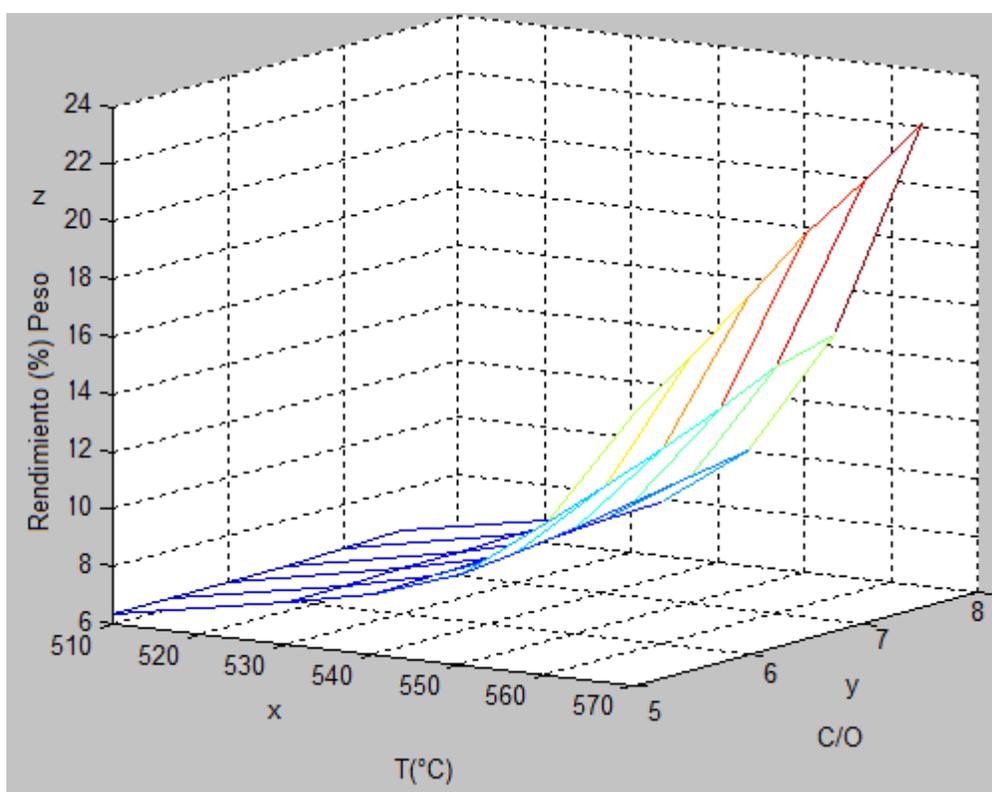


Figura 4.11 Rendimiento de propileno.



Otro factor importante en la unidad de desintegración catalítica es la variación de la composición de flujo de alimentación al reactor, debido a la necesidad de tratar corrientes pesadas provenientes de equipos aguas arriba (torre atmosférica, torre de vacío principalmente) y a la aseveración de que en la unidad FCC lo único constante son los cambios de alimentación. Es por eso que además de la composición ocupada en este trabajo, se estudió otra de contenido parafínico y otra más pesada de contenido nafténico.

La información requerida de las propiedades de bulto fue tomada de dos fuentes distintas, para la corriente parafínica se utilizaron los datos de la “Guía para craqueo catalítico fluidizado parte 1 de Grace Davison” y para la corriente de mayor contenido nafténico se utilizaron datos de simulación de la FCC #2 de la refinería Miguel Hidalgo.

En la Figura 4.12 se muestran las curvas TBP de las tres alimentaciones ocupadas en este análisis.

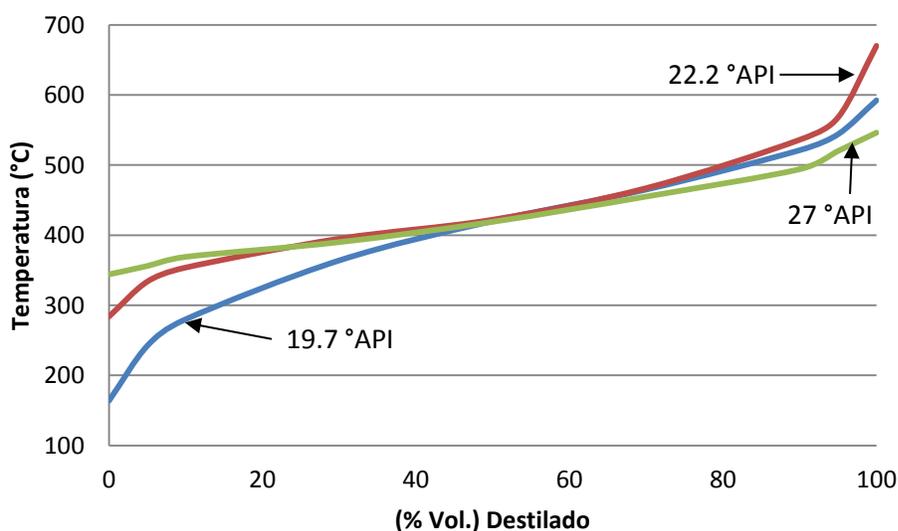


Figura 4.12 Curvas TBP de diferentes alimentaciones

Después de introducir las características de una alimentación en el reactor, los datos provistos en el diseño del reactor y de operación se mantuvieron constantes. Para comparar los resultados, se puede observar en la Figura 4.13 la conversión/rendimiento de componentes clave. Es claro que entre más ligera sea la alimentación, mayor producción de compuestos ligeros se obtendrá.

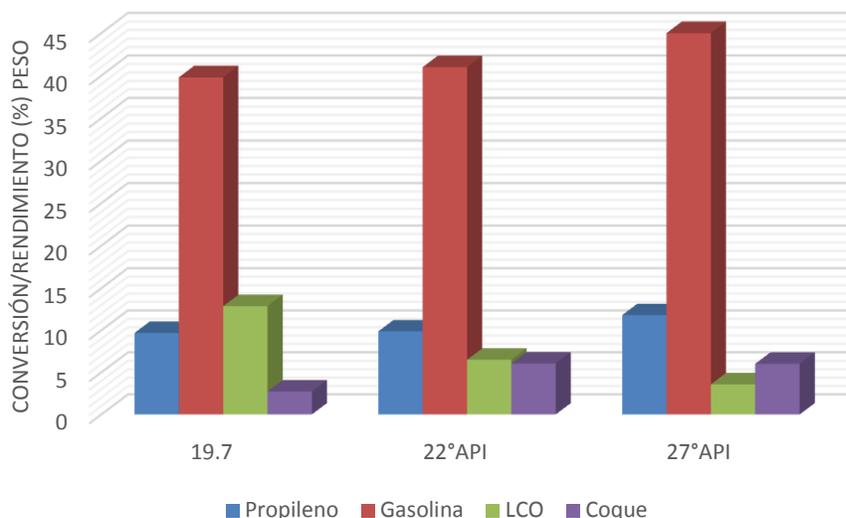


Figura 4.13 Conversión de distintas alimentaciones al reactor

Se puede deducir que las alimentaciones parafínicas son más fáciles de desintegrar que las nafténicas o en su defecto que las aromáticas. Ya que producen mayor cantidad de productos como la gasolina y forman menos coque que las otras. Una de las desventajas de las alimentaciones parafínicas, es que las gasolinas obtenidas de la desintegración de ellas, tienen un número de octano menor al de las alimentaciones más pesadas [Grace Davison, 1993]. En la Tabla 4.3 se muestra el número de octano de las alimentaciones ocupadas en este estudio.

Tabla 4.3 Número de octano de distintas alimentaciones.

Alimentación	19.7°API	22°API	27°API
RON*	96.93	95.85	95.11
MON*	84.53	84.65	84.87
# Octano	90.73	90.25	89.99

*Revisar anexo propiedades fraccionales

Después de haber estudiado el reactor de desintegración catalítica de lecho fluidizado, se analizará el proceso de separación de los productos del reactor, para ello se realizaron dos simulaciones, debido a la necesidad de realizar un análisis energético.



4.2 Torre fraccionadora principal y planta de gas

Los resultados obtenidos de la separación de los productos de desintegración catalítica se muestran en esta sección, donde se presentan los valores obtenidos es la simulación simplificada y en la simulación completa.

Cabe señalar que los resultados se muestran en unidades de kgmol/h debido a que en las bases de diseño se presentan de esta manera. En la Tabla 4.4 se pueden ver los productos de la separación como lo son: Aceite cíclico ligero (LCO), producto de fondo, gas combustible amargo, gasolina, butanos-butilenos, propileno y propano.

Tabla 4.4 Resultados del proceso de separación

Nombre de corriente	Diseño kgmol/h	Simulación (kgmol/h)		Error (%)	
		Simplificada	Completa	Simplificada	Completa
Aceite cíclico ligero (LCO)	130.50	122.60	121.40	6.05	6.97
Producto de fondo	46.50	46	46.01	1.07	1.05
Gas combustible amargo	1004.30	1046	991.50	4.15	1.27
Gasolina	1120.90	1078	1063	3.82	5.16
Butanos-Butilenos	786.6	812.0	754.0	3.22	4.14
Propileno	560.7	535.30	530	4.53	5.47
Propano	126.6	129.70	140	2.44	4.58

El aceite cíclico ligero, es la corriente que muestra el error más elevado a pesar de ser una de las primeras corrientes que se separan de los efluentes del reactor. Este error se debió a que al definir la salida de líquido del agotador de LCO de la torre fraccionadora principal, se especificó con un flujo volumétrico y no un flujo molar.

Los productos de separación de la planta de gas; gas combustible amargo, gasolina, butanos-butilenos, propano y propileno, muestran errores menores a 6 por ciento. De los cuales, el propileno y el propano al ser los productos finales de la separación arrastran errores a las separaciones anteriores.



Al comparar la simulación simplificada y la completa, se aprecian errores similares en la torre fraccionadora principal. Para la planta de gas, el error es mayor entre las dos simulaciones, siendo la simulación completa la que presenta mayores variaciones.

Estos errores se pudieron deber a las recirculaciones internas en las torres, ya que las bases de diseño no contaban con los flujos, y para dar valores iniciales a estas recirculaciones se tuvieron que usar los resultados de la simulación simplificada.

Dado que en la Tabla 4.4 solo se presentan resultados cuantitativos de la separación, en las Figuras 4.14 y 4.15 se realiza una comparación de las curvas ASTM D-86 del aceite cíclico ligero (LCO) y la gasolina.

En la Figura 4.14 se señalan los puntos a y b, los cuales corresponden a las especificaciones de los productos. El punto a señala el punto 10 (%) ASTM D-86 de aceite cíclico ligero menor o igual (\leq) a 275 °C, y el punto b, a la especificación 90 (%) ASTM D-86 de aceite cíclico ligero menor o igual (\leq) a 350 °C. Por lo que el aceite cíclico ligero cumple con las propiedades de los productos establecidas en las bases de diseño.

También se puede corroborar en esta Figura que la simulación simplificada y la simulación completa, tienen un error mínimo entre ellas, al estar sobrepuestas en gran parte de la curva.

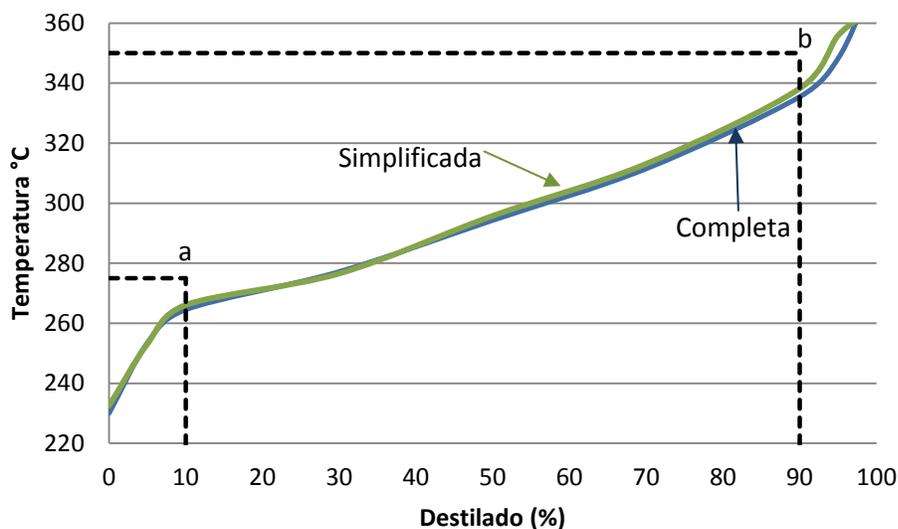


Figura 4.14 Curva ASTM D-86 de LCO



En la Figura 4.15 se aprecia la obtención de una gasolina con un (%) destilado similar a datos teóricos. En las propiedades del producto, se especifica el punto final ASTM D-86 de la gasolina a una temperatura menor o igual (\leq) a 221°C, esta especificación se representa por la línea punteada en la parte superior de la Figura.

A lo largo de la curva ASTM D-86 de la gasolina, se puede observar una gran similitud con datos teóricos, solo a temperaturas bajas existe una pequeña desviación, la cual se debió a una producción mayor de pentanos.

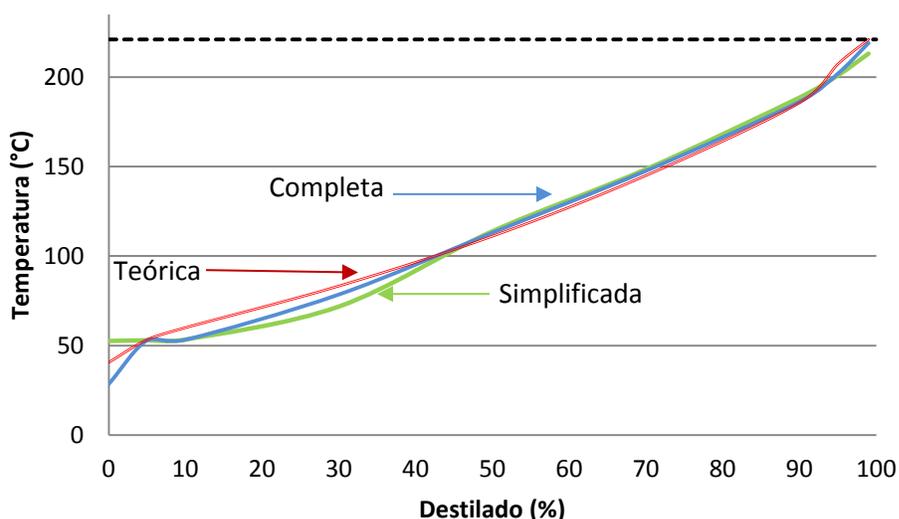


Figura 4.15 Curva ASTM D-86 de gasolina

Finalmente, en las propiedades del producto, también se especifica el RON (Research Octane Number) y el MON (Motor Octane Number) de los productos, los cuales se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Especificaciones del número de octano de la gasolina

Especificación	Requerida	Simplificada	Completa
RON	≥ 94.8	96.5	96.4
MON	≥ 83.5	84	84



4.2.1 Análisis energético

Ya que en la simulación simplificada las corrientes de energía no eran útiles, se realizó la simulación completa, donde fue posible utilizar la energía de algunas corrientes de proceso para calentar otras o viceversa.

Este análisis se realizó con ayuda de la herramienta Aspen Energy Analyzer V8.8, donde una vez finalizada la simulación en HYSYS, se exportaron los resultados a dicha herramienta. El analizador de energía muestra los equipos que serán ingresados al análisis y se selecciona el proceso a estudiar, en este caso se seleccionó "FCC Unit". Posterior a esto, se genera la red de intercambio de las corrientes de energía; frías y calientes. El cual se muestra en la Figura 4.17. Cabe señalar que la mayoría de corrientes calientes provienen de la torre fraccionadora principal, debido a que este equipo retira el exceso de calor de los productos del reactor, y las corrientes frías en su mayoría son de los rehervidores.

En la Tabla 4.6 se presentan los intercambiadores proceso-proceso del problema estudiado, las corrientes que intervienen y la cantidad de energía transferida. Como se puede observar, los equipos con mayores requerimientos son los rehervidores.

La recirculación de nafta pesada se divide en dos corrientes, donde una provee calor al rehervidor del agotador de la depropanizadora y la otra corriente provee de energía al agotador.

De esta Tabla, se puede observar que todo el calor requerido en la planta de gas proviene de la torre fraccionadora principal, salvo el rehervidor de la torre separadora de propileno, el cual requiere de vapor de baja para calentarse.



Tabla 4.6 Intercambiadores Proceso-Proceso

Nombre del equipo	Energía transferida MJ/h	Corriente caliente	Corriente fría
Rehervidor de la debutanizadora	87037	Recirculación de HCO	Fondos de la debutanizadora
Rehervidor de la depropanizadora	31647	Recirculación de nafta pesada	Fondos de la depropanizadora
Rehervidor del agotador	39837	Recirculación de nafta pesada	Fondos del agotador
Inter-rehervidor del agotador	24300	Recirculación de nafta pesada	Recirculación del plato 17 agotador
Intercambiador aceite pobre/rico	7945	Aceite pobre	Aceite rico
Intercambiador fondo/alimentación debutanizadora	24160	Fondo de la debutanizadora	Fondos del agotador
Intercambiador debutanizadora/depropanizadora	13597	Fondos debutanizadora	Alimentación depropanizadora

Los demás intercambiadores de calor son enfriadores, los cuales utilizan agua de enfriamiento o en su defecto aire.

Provenientes de la red de intercambio de la simulación, en la Tabla 4.7 se muestran los servicios de calentamiento y enfriamiento del proceso, también se puede visualizar el (%) objetivo, el cual representa el valor de la energía del proceso respecto al valor calculado con el análisis pinch.



Tabla 4.7 Energía del proceso

Servicios	Energía (MJ/h)	(%) Objetivo
Calentamiento	12130	101.4
Enfriamiento	337000	103.7
Número de unidades	52	83.87

Aspen Energy Analyzer cuenta con una opción para generar una nueva red de intercambio de calor la cual reduce la cantidad de servicios de manera que el (%) objetivo sea lo más cercano al 100 %. Este objetivo se refiere a trabajar con un ΔT mínimo de operación, el cual se seleccionó de acuerdo a los valores de $\Delta T_{\text{Mínimo}}$ típico de transferencia de calor en este tipo de procesos y haciendo referencia al área de los intercambiadores y su variación respecto al ΔT (Kemp,2007). En este análisis se ocupó un $\Delta T_{\text{Mínimo}}$ de 30°C.

La nueva red de intercambio se muestra en la Tabla 4.8, donde se puede observar que los valores son similares a la red de intercambio de calor generada por la simulación, pero, aun así, no se alcanza el 100% de efectividad, lo cual pueda deberse al $\Delta T_{\text{Mínimo}}$ seleccionado o que la planta ya cumplía con un análisis de este tipo.

Tabla 4.8 Energía de proceso propuesto

Servicios	Energía (MJ/h)	(%) Objetivo
Calentamiento	12020	101.4
Enfriamiento	336900	103.7
Número de unidades	52	83.87

En la Figura 4.16, se muestran las curvas compuestas, donde se puede observar la cantidad de servicios de calentamiento, enfriamiento y el $\Delta T_{\text{mínimo}}$. Los cuales son referencia para el cálculo del valor de (%) objetivo.

Para este proceso, se observa que no se requieren servicios de calentamiento. Como ya se mencionó anteriormente, la energía producida en el reactor es muy elevada, esta energía se retira del efluente del reactor mediante la torre fraccionadora principal y posteriormente se usa para proveer el proceso de separación de los diversos productos.

Debido a que este proceso libera mucha energía, es necesario enfriar las corrientes, esta energía se retira principalmente con agua y con aire. En la Figura 4.16 se puede ver que los requerimientos de enfriamiento son elevados.

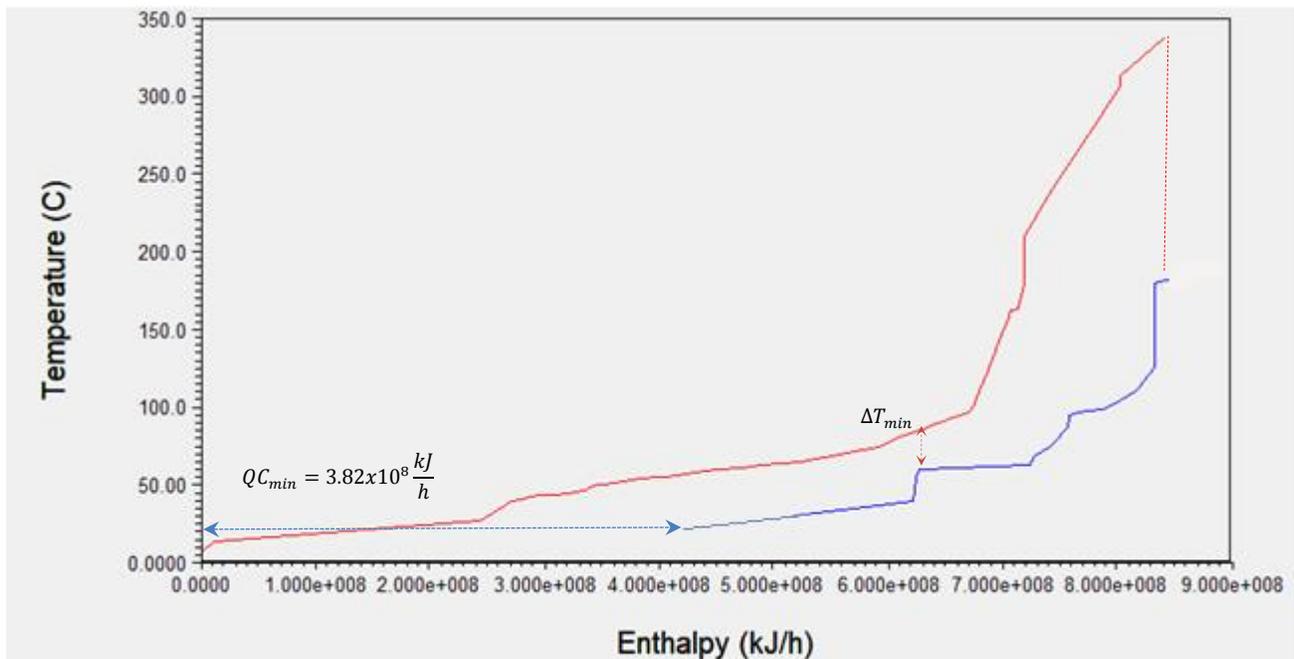


Figura 4.16 Curvas compuestas

Por último, en la Figura 4.17 se observa la red de intercambio de calor. Ahí se presentan las corrientes calientes (líneas color rojo) y corrientes frías (líneas color azul).

De manera similar, los intercambiadores (representados por una esfera pequeña), los enfriadores se representan de un color azul, los calentadores de un color rojo, y los intercambiadores proceso-proceso de color gris.

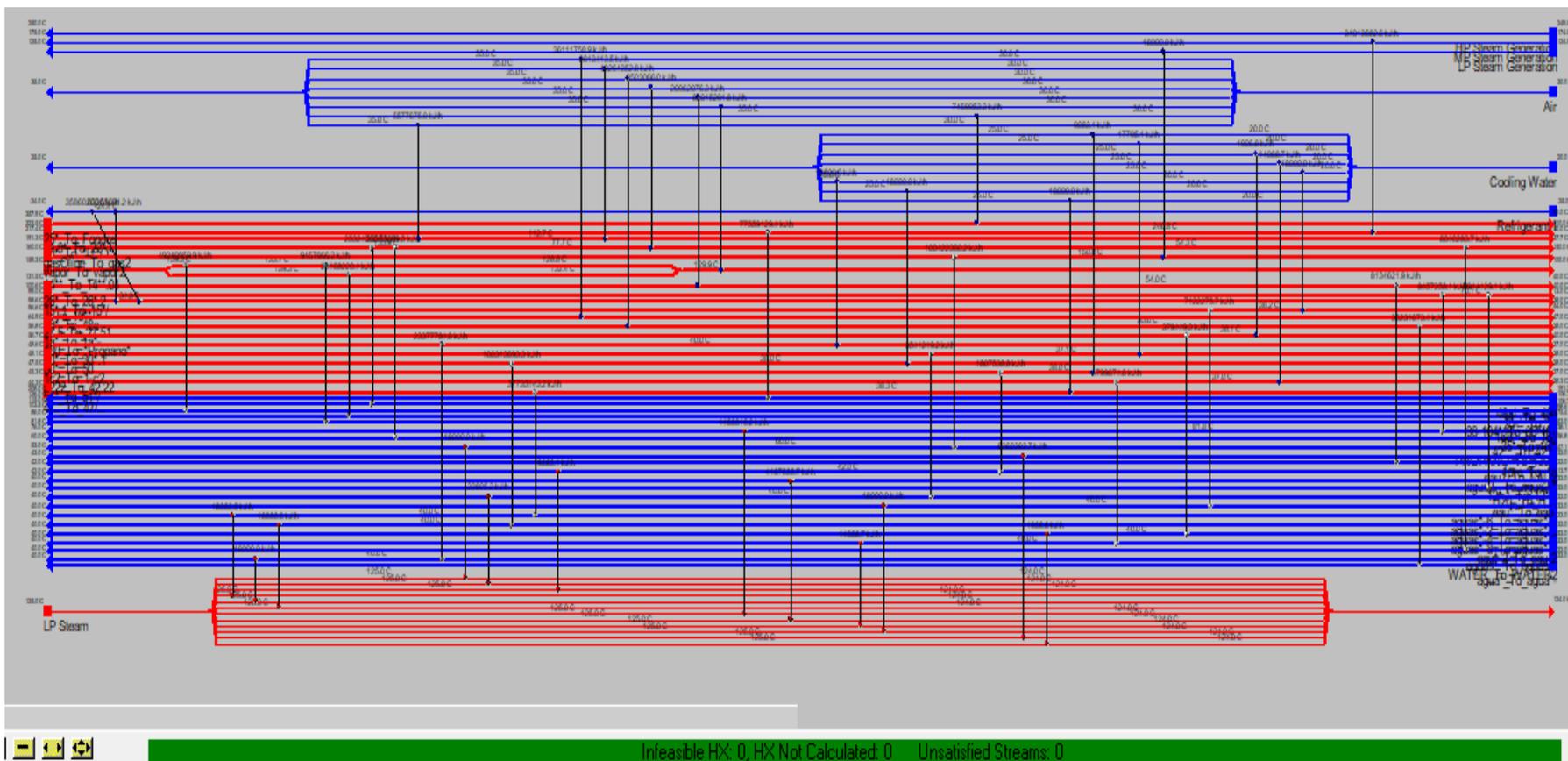


Figura 4.17 Intercambio de energía de la simulación.



CAPÍTULO 5

Conclusiones y propuesta de mejora

Conclusiones

- La planta de desintegración catalítica de lecho fluidizado (FCC-2) de la Refinería de Minatitlán Veracruz, fue reproducida con éxito con la ayuda del simulador Aspen HYSYS V8.8. teniendo desviaciones mínimas en lo que respecta al reactor y a la planta de gas, comparadas con los datos de diseño proporcionados.
- Con base en la semejanza de los datos de diseño y la simulación, se logró realizar un análisis de las variables de operación en el reactor para maximizar la producción de componentes clave; como la gasolina y el propileno.
- Además de las variables de operación estudiadas, se realizó un análisis energético de la planta de gas, en la cual los servicios de enfriamiento y calentamiento se encuentran muy cercanos a los servicios necesarios (punto pinch), por lo que se puede decir que el diseño de la planta ya contaba con un estudio de este tipo. El alcanzar un proceso con el 100 por ciento de los servicios de enfriamiento y calentamiento, se necesitaría 15 por ciento más de equipos de intercambio, por los que son innecesarios.
- Para la operación de la planta FCC se necesitan conocer frecuentemente las propiedades de bulto de la alimentación, para que, con base en ello, se puedan manipular las variables de operación con el objetivo de maximizar los productos de mayor valor comercial.
- En la conversión de la alimentación en el reactor, existe una cantidad 'límite' de desintegración, donde ya no se puede convertir más productos pesados en ligeros, por lo que los aceites cíclicos pesados, fondos de la torre fraccionadora principal y coque (necesario), no se puede evitar.



Propuestas de mejora

- Manejar las condiciones de operación del reactor con base a las características de la alimentación y de los productos deseados.
- Para la planta de desintegración catalítica de lecho fluidizado (FCC-2) de Minatitlán Veracruz, se recomienda trabajar a una temperatura entre los [540 - 550 °C].
- El aumento en la relación de catalizador/aceite de alimentación (C/O) incrementa su efecto en la conversión al elevar la temperatura, pero si se trabaja a temperaturas menores a 550°C, el cambio en la conversión no es tan significativo respecto a la relación C/O.
- En lo que respecta a la relación de C/O, para las condiciones de la planta, se recomienda operar en un intervalo entre [5 - 7.5 C/O]. Esta relación puede variar debido al cambio de temperatura de alimentación o de la temperatura de operación del reactor, ya que, gracias al catalizador, se efectúa el balance de energía.
- En la planta de gas, en la torre separadora de propileno, se recomienda obtener el producto ligero del condensador de la torre, ya que la composición (fracción peso) es mayor en esa zona que en el plato 6 (donde se establece en el diseño)



Bibliografía

- Vogt Eelco T. and Weckhuysen Bert M., (2015) Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis, Royal society of chemistry 44, páginas 7342-7370.
- Grace Davison, Guía para Craqueo Catalítico Fluidizado parte uno (1993), páginas (7-52).
- Grace Davison, Guía para Craqueo Catalítico Fluidizado parte dos (1996), páginas (116-138).
- Speight James G, The Chemistry and Technology of petroleum, 4ª edición, año 2006, editorial Taylor & Francis Group, capítulo 18 Catalytic Cracking.
- Sadeghbeigi Reza, Fluid Catalytic Cracking Handbook, 3a edición, año 2012, editorial Elsevier, capítulos 1 ,3 ,6.
- MAN Reactors/Apparatus <http://dwe.man.eu/energy-related-engineering/refinery-technology/pck-refinery> recuperado 20 de febrero de 2017.
- Ancheyta Jorge, Maya-Yescas Rafael, Modeling and Simulation of Catalytic reactors for Petroleum Refining, 1a edición, año 2011, editorial Jonh Wiley & Sons, páginas 368-384.
- Raseev Serge, Thermal and catalytic processes in Petroleum refining, 1a edición, año 2003, editorial Taylor & Francis, capítulo 7.
- Dupain X, M Makke and Moulijn, (2007) Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC condition, Applied catalysis 72, páginas 44-61.



-
- Ancheyta Juarez Jorge, Estudio cinético de las reacciones de desintegración catalítica de gasóleos, Tesis de doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana, año 1998.
 - Popa cristina, (2015), Four-Lump Kinetic Model vs Three- Lump Kinetic Model for the Fluid Catalytic Cracking Riser Reactor, Science Direct, Elsevier, páginas 602-608.
 - Sertic-Bionda Katica, Gomzi Zoran and Muzic Marko (2010), Modeling of Gas Oil Catalytic Cracking in a Fixed Bed reactor Using a Five-Lump Kinetic Model, Taylor & Francis, páginas 275-288.
 - Felix Flores María Guadalupe, Simulación del proceso FCC: Caracterización de las corrientes de alimentación y productos del riser a través de la función de distribución gamma, Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Zacatecas, año 2006.
 - Aspen HYSYS, Aspen HYSYS Refining CatCracker, versión número V 7.3, febrero de 2011.
 - Westerberg A. W., Hutchison H. P., Motard R. L., Winter P., Process flowsheeting, 1a edición, año 1979, Cambridge University Press, páginas 2-8.
 - Zitlalpopoca Soriano Angel Guillermo, Modelo de simulación para el reactor-regenerador de la planta FCC, Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, año 2005.
 - Rivera Toledo Martín, Modelo reactor-regenerador para plantas FCC, Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, año 2003.
 - Bird B. R, Stewart W.E., Lightfoot N.E, Fenómenos de transporte, 2ª edición, editorial Reverté.
 - Froment Gilbert F., Bischoff Kenneth B. Chemical Reactor, Analysis and Design, 1a edición, año 1979, editorial John Wiley & Sons. Parte 1



-
- Zeolitas, <http://zeolitasperuanas.blogspot.mx/2010/04/la-zeolita-aumenta-la-eficiencia-en-la.html> recuperado 28 de marzo de 2017.
 - Bases y criterios de diseño de procesos, balances de materia y energía, descripción del proceso, Pemex-Vepica, Refinería General Lázaro Cárdenas de Minatitlán Veracruz, Unidad FCC No. 2 año 2007.
 - Stoyanov Stratiev Dicho, Shishkova Ivelina, Nikolaychuk Ekaterina, (2016), Impact of feed properties on gasolina olefin content in the fluid Catalytic cracking, Taylor & Francis, Petroleum Science and Technology, páginas 652-668.
 - Kemp C. Ian, Pinch Analysis and Process Integration, 2a edición, año 2007, editorial Elsevier, páginas 15-48.
 - Linnhoff, B. and Hindmarsh, The pinch design method of heat exchanger networks (1983), Chemical Engineering science, páginas 745-763
 - Kootungal Leena (2010), 2010 Worldwide Refining Survey, Oil and Gas Journal.
 - Aspentech, Aspen Energy Analyzer, versión número V 7.3, Marzo de 2011
 - L. Fernandes Joana, J. Verstraete Jan, I.C. Pinheiro Carla, (2007), Dynamic modelling of an industrial R2R FCC unit, Chemical Engineering Science, Elsevier, páginas 1184-1198.
 - Decroocq Daniel, Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions (1984), Institut Francais du Pétrole, editorial Technip.

6.- Anexos

Procedimiento de simulación

6.1 Reactor

Para ingresar el reactor de desintegración catalítica de lecho fluidizado al ambiente de simulación, se abre la ventana de equipos (Palette) presionando la tecla (F4), después se selecciona 'Refining' y posteriormente se selecciona 'Fluidized Catalytic Cracking', en la Figura 6.1 se muestra el ícono seleccionado.

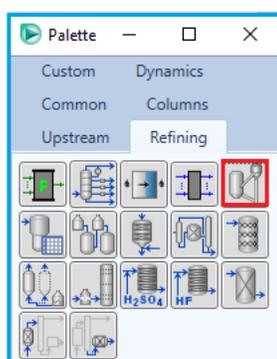


Figura 6.1 Ícono de FCC

Después de seleccionarlo, se despliega una ventana (Figura 6.2) con dos modelos para generar la FCC. La primera opción es cargar un modelo de FCC preestablecido, la cual posee las dimensiones del reactor y datos generales del catalizador. En segunda opción se configura una nueva unidad FCC en la cual despliegan ventanas para llenar los datos requeridos del diseño del reactor.

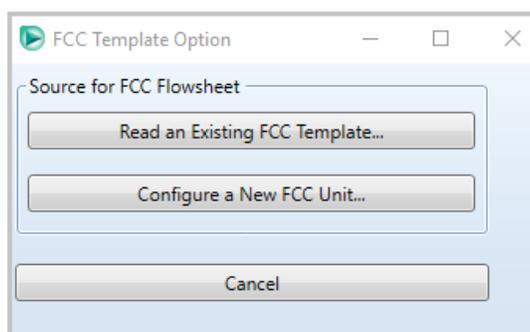


Figura 6.2 Selección de modelo FCC



En este trabajo se seleccionó la opción de configurar una nueva unidad FCC. Después de seleccionar esta opción, se despliega una ventana para indicar la configuración de los equipos, esto se puede ver en la Figura 6.3. En esta configuración se puede agregar el fraccionador, pero es preferible agregarlo posteriormente en el ambiente de simulación debido a que puede hacer más compleja la resolución del reactor.

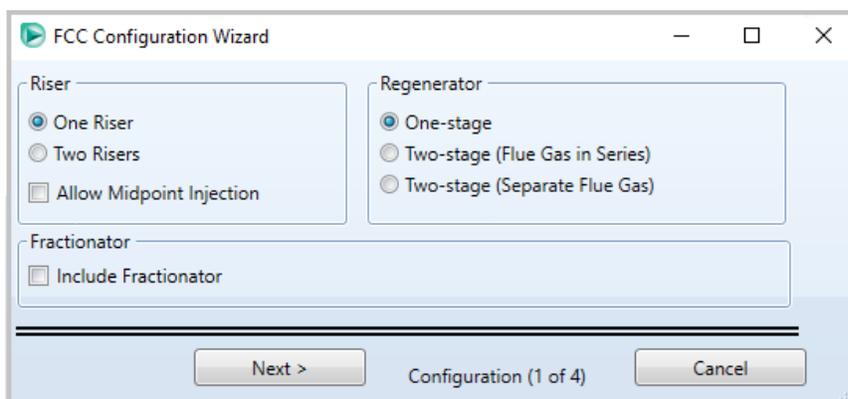


Figura 6.3 Configuración de la unidad FCC

Una vez seleccionada la configuración se continúa oprimiendo 'next'. En la siguiente ventana (Figura 6.4) es necesario agregar la geometría del reactor.

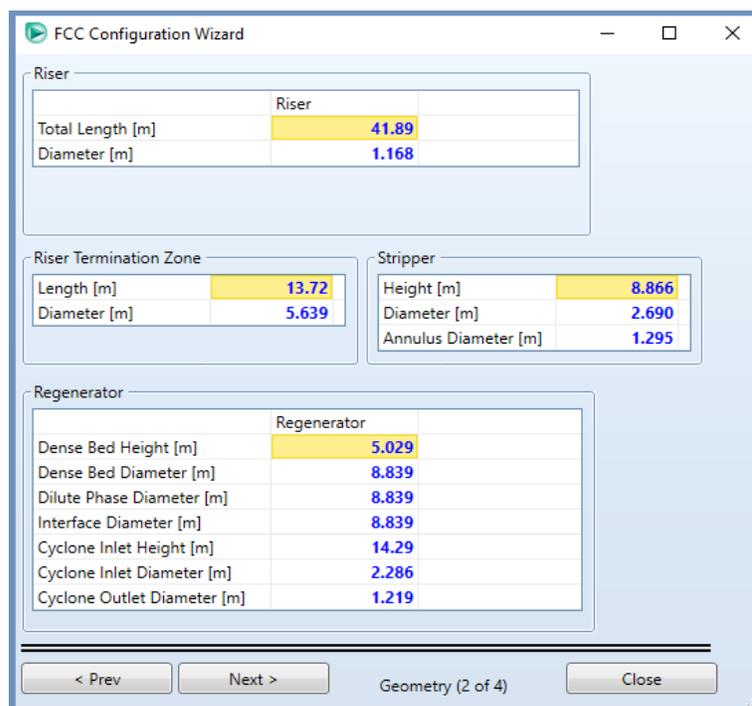


Figura 6.4 Geometría del reactor

En la tercera ventana se deben de llenar las especificaciones del balance de calor, como se mencionó anteriormente, el reactor es considerado de tipo adiabático. De esta manera, en la Figura 6.5 se puede ver esta consideración.

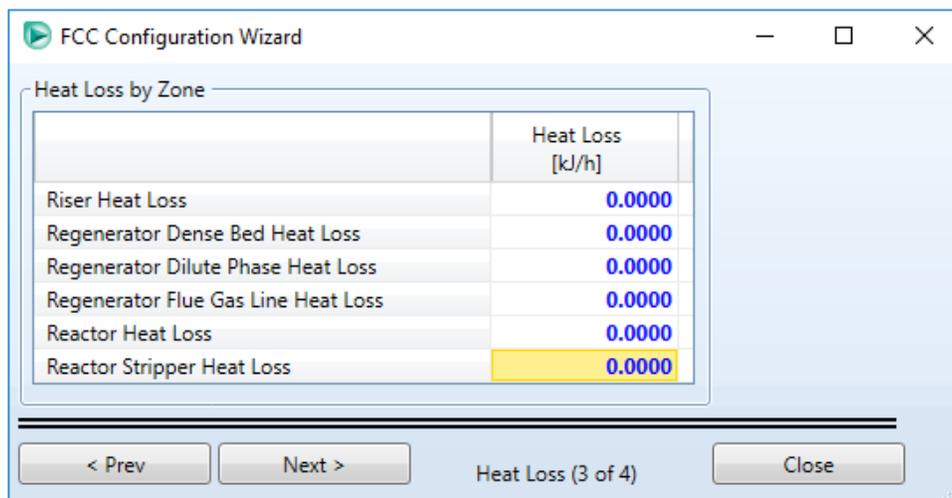


Figura 6.5 Pérdida de calor en el reactor

El último paso son los factores de calibración, donde la información de la alimentación y el catalizador deben ser llenadas, el simulador recomienda la primera opción, ya que la segunda se tiene que seleccionar un factor de calibración y no lo puedes generar. En la Figura 6.6 se muestra esta ventana.

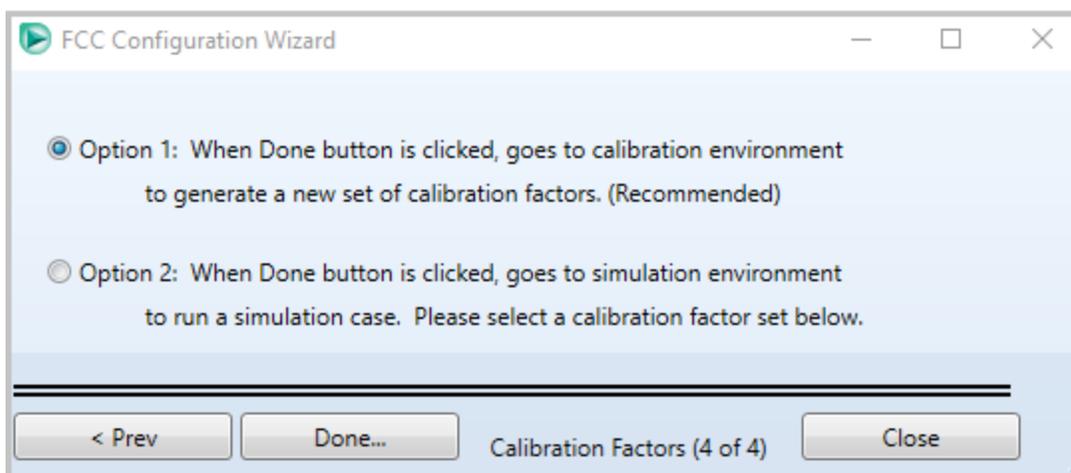


Figura 6.6 Factores de calibración



El siguiente paso es especificar la corriente de alimentación. Para realizar esto, se necesita entrar al ambiente de simulación del reactor, a continuación, se abre una ventana donde se selecciona 'Feed data', después se agrega una corriente y se ingresan los datos provistos por las bases de diseño. En la Figura 6.7 se muestran las propiedades de la alimentación.

Properties of Selected Feed	
Name	Alimentación
Feed Type	Vacuum Gas Oil
API Gravity	22.20
Specific Gravity 60F/60F	0.9206
Distillation Type	D1160
Initial Point [C]	303.0 C
5% Point [C]	358.6 C
10% Point [C]	362.0 C
30% Point [C]	399.0 C
50% Point [C]	422.0 C
70% Point [C]	467.0 C
90% Point [C]	536.0 C
95% Point [C]	567.9 C
End Point [C]	670.0 C
Basic Nitrogen [ppmw]	300.0 ppmwt
Total Nitrogen [ppmw]	900.0 ppmwt
Total/Basic Nitrogen Ratio	3.000
Sulfur Content [%]	2.10 %
Fraction of Feed S Processed	1.0000
Conradson Carbon Residue [%]	0.21 %
Ramsbottom Carbon Residue [%]	0.22 %
RI @Specified T Meas.(Optional)	<empty>
RI Meas. Temperature (Optional) [C]	<empty>
RI @20C Calc. from Lab Data	<empty>

Figura 6.7 Alimentación del reactor FCC



El siguiente paso es agregar el catalizador, esto se hace dando click en la pestaña ‘Catalyst’. Una vez abierto, se selecciona ‘Library’, después se oprime la pestaña ‘import’ y se ingresa a la base de datos de HYSYS. En la Figura 6.8 se muestra la variedad de catalizadores de programa.

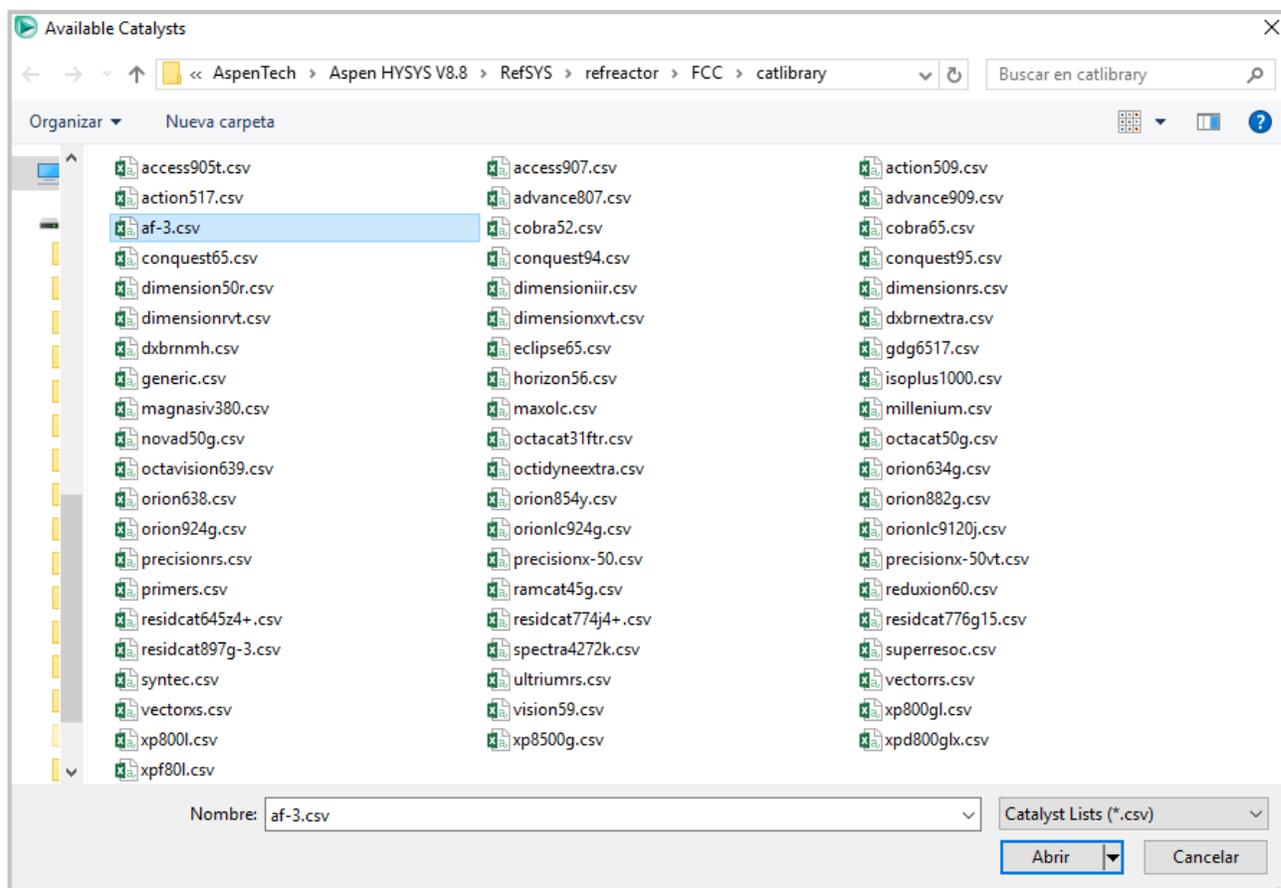


Figura 6.8 Catalizadores de FCC

Después de seleccionar el catalizador, es necesario llenar la parte de ‘Blend’ y ‘Activity’. En estas dos secciones fue necesario utilizar valores de la literatura y datos de operación [Vogt, Weckhuysen, 2015]. En la Figura 6.9 y 6.10 se pueden ver las secciones ‘Blend’ y ‘Activity’ respectivamente.



FCC Reactor Section

Design Feed Data Catalyst Operation Results

Catalyst

Library
Blend
Activity

Base Catalyst Blend and Composition

	A/F-3	Normalized Total
Weight Fraction	1.0000	1.0000
Zeolite	24.00	24.00
Alumina	45.00	45.00
Rare Earth	2.190	2.190

Normalize Blend Details... Export Blend...

ZSM-5 Additive

Selectivity	Standard
ZSM-5 per Unit Mass of Base Blend	0.0000

ZSM5 Factors

Heat Capacities

Catalyst Heat Capacity [kJ/kg-C]	2.000
Coke Heat Capacity [kJ/kg-C]	1.800

OK Ignored EO Variables

Figura 6.9 Configuración del catalizador 'Blend'

FCC Reactor Section

Design Feed Data Catalyst Operation Results

Catalyst

Library
Blend
Activity

Option for Specifying Metals Balance

Constant Ecat Metals Constant Feed Metals

Feed Metals

	Alimentación
Vanadium [ppmwt]	0.6800
Nickel [ppmwt]	0.1500
Sodium [ppmwt]	1.050
Iron [ppmwt]	0.3500
Copper [ppmwt]	2.700e-002

Feed Metal Totals and Biases

	Total	Bias
Vanadium [ppmwt]	0.6800	-2.934
Nickel [ppmwt]	0.1500	-0.5264
Sodium [ppmwt]	1.050	-1.137
Iron [ppmwt]	0.3500	-2.781
Copper [ppmwt]	2.700e-002	-1.570e-002

Restore Default Biases

Equilibrium Catalyst

Vanadium [ppmwt]	2116
Nickel [ppmwt]	396.0
Sodium [ppmwt]	2611
Iron [ppmwt]	4233
Copper [ppmwt]	25.00

Catalyst Inventory [kg] 3.372e+005
Fresh Make Up Rate [kg/h] 437.5
Equilibrium MAT [%] 70.00

OK Ignored EO Variables

Figura 6.10 Configuración del catalizador 'Activity'



Una vez ingresados los datos del catalizador, se añaden las condiciones de operación; las cuales pueden ser añadidas desde el ambiente de simulación o desde la sección de calibración.

En la Figura 6.11 se puede ver las condiciones de la alimentación, como la temperatura de alimentación, el flujo volumétrico y la presión, además de condiciones del vapor de dispersión.

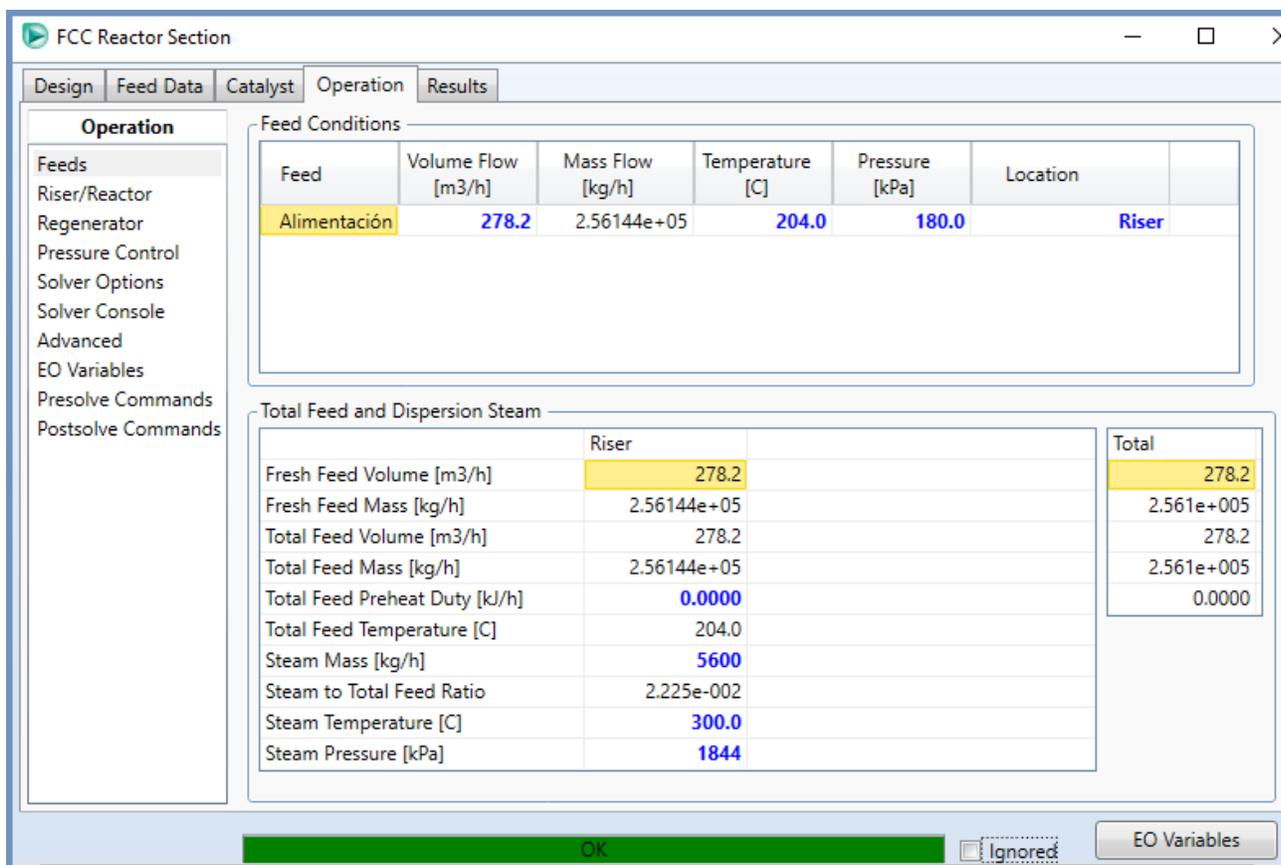


Figura 6.11 condiciones de la alimentación

La Figura 6.12 muestra las condiciones de operación del reactor, donde 'reactor plenum temperature' es la temperatura a la salida del 'riser', la cual se modificó para analizar los efectos de esta en las reacciones de desintegración catalítica. También se puede ver la relación de catalizador/aceite (C/O) en la alimentación, la cual se modificó para analizar el efecto de este parámetro.

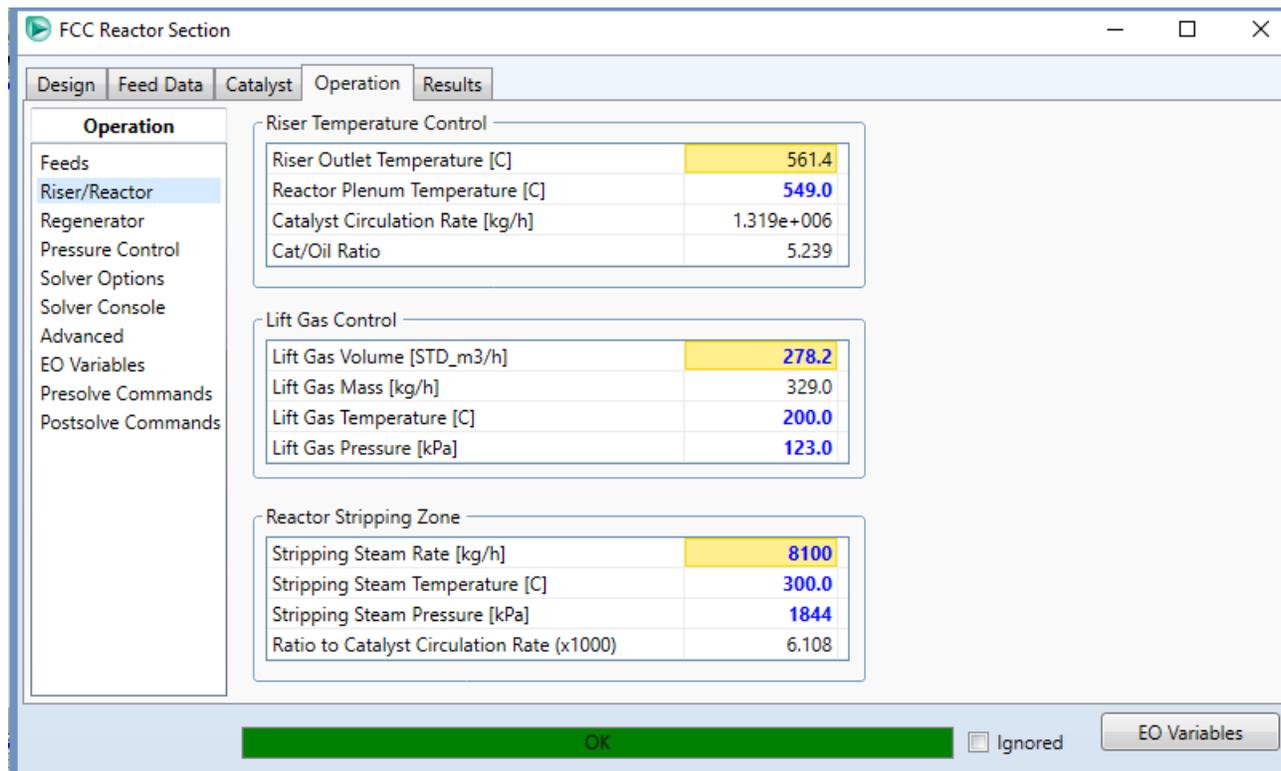


Figura 6.12 Condiciones de operación de riser/reactor

Una vez llenada esta información, es necesario agregar las condiciones de operación del regenerador, las cuales son mostradas en la Figura 6.13.

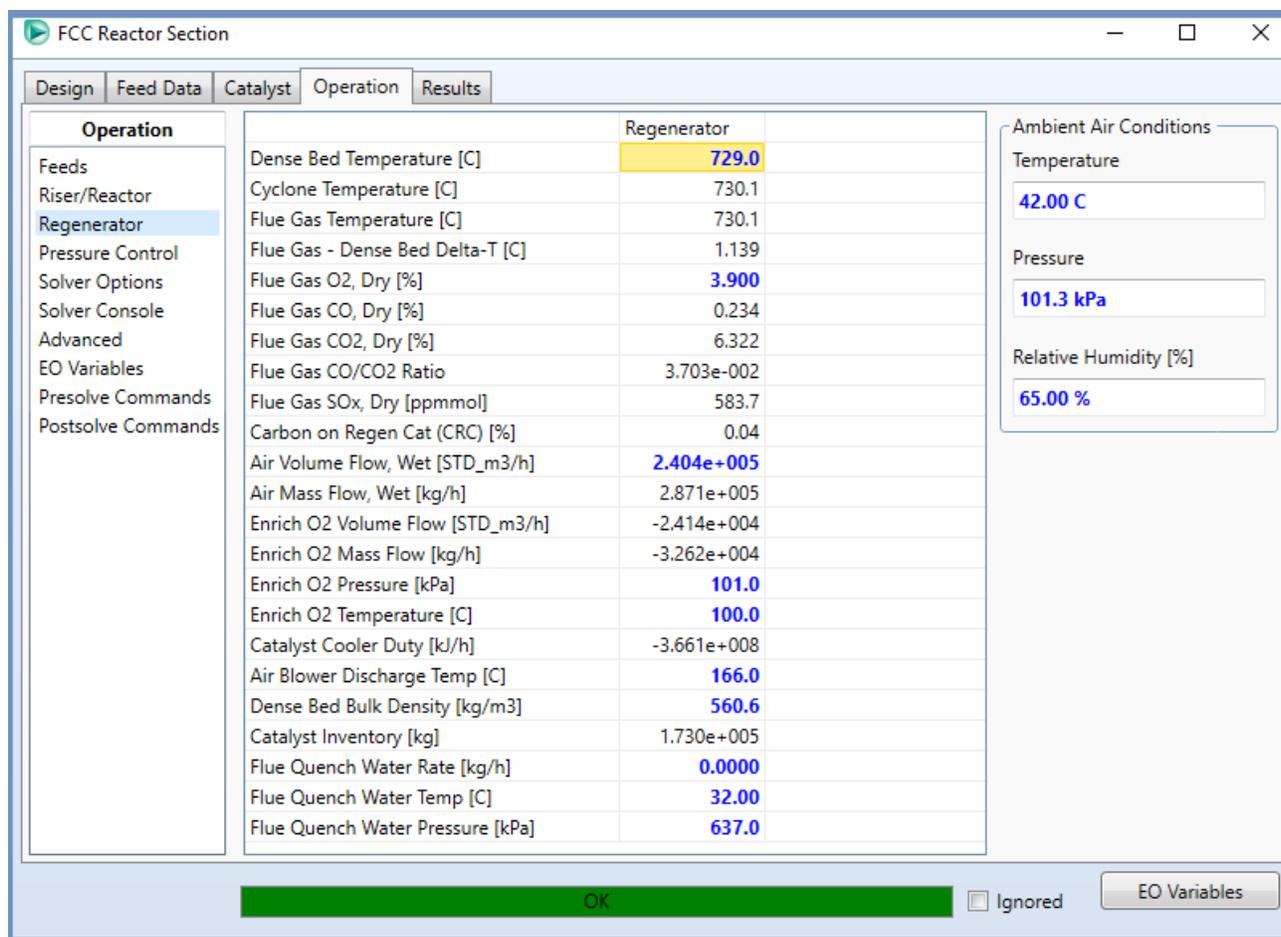


Figura 6.13 Condiciones de operación del regenerador

Finalmente se debe de dar un estimado de los productos de reacción 'Product meas' donde se añaden los 'light ends' y los 'heavy liquids' los cuales son indispensables para la calibración del reactor.

En las Figuras 6.14, 6.15 y 6.16 se pueden observar los valores de estos estimados.

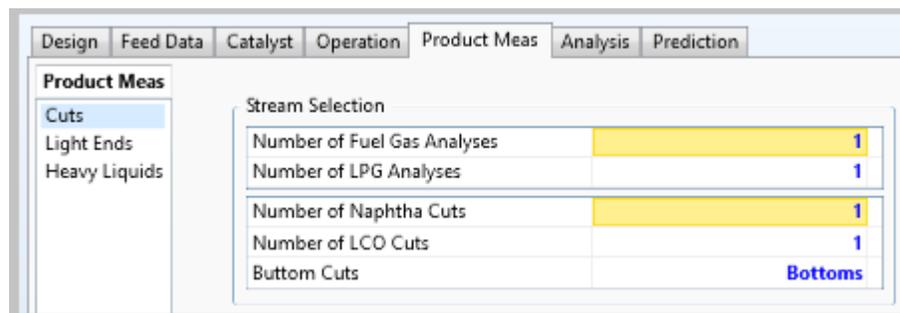


Figura 6.14 Cortes seleccionados



Design	Feed Data	Catalyst	Operation	Product Meas	Analysis	Prediction
Product Meas						
- Light Ends						
Cuts				Mass Rate [kg/h]	3894.86	15387.0 64294.0 <empty>
Light Ends				Composition	Mol%	Mol% Vol% Vol%
Heavy Liquids				N2 [%]	0.000000	6.78501 0.000000 0.000000
				O2 [%]	0.000000	1.80360 0.000000 0.000000
				CO [%]	0.000000	0.000000 0.000000 0.000000
				CO2 [%]	0.000000	1.51980 0.000000 0.000000
				H2S [%]	100.000	7.57881 0.000000 0.000000
				H2 [%]	0.000000	15.4076 0.000000 0.000000
				C1 [%]	0.000000	15.2676 0.000000 0.000000
				C2 [%]	0.000000	10.5283 0.000000 0.000000
				C2= [%]	0.000000	9.17851 0.000000 0.000000
				C3 [%]	0.000000	4.91920 12.4933 0.000000
				C3= [%]	0.000000	22.4764 28.7576 0.000000
				nC4 [%]	0.000000	4.52930 6.94164 0.139999
				iC4 [%]	0.000000	2.80000e-003 24.0138 0.349998
				iC4= [%]	0.000000	9.00000e-004 7.25207 4.00000e-002
				1-C4= [%]	0.000000	8.00000e-004 6.21447 4.00000e-002
				c2-C4= [%]	0.000000	5.00000e-004 5.50070 0.299998
				t2-C4= [%]	0.000000	8.00000e-004 7.84008 0.229999
				C4= [%]	0.000000	0.000000 0.000000 8.00000e-002
				nC5 [%]	0.000000	0.000000 0.986276 1.99999
				iC5 [%]	0.000000	0.000000 0.000000 8.22000

Figura 6.15 Ligeros finales

Design	Feed Data	Catalyst	Operation	Product Meas	Analysis	Prediction
Product Meas						
- Heavy Ends						
Cuts					Naphtha	LCO Bottoms
Light Ends				Mass Rate [kg/h]	105547.0	27429.0 31269.0
Heavy Liquids				Volume Rate [m3/h]	138.7	28.7 28.6
				Temperature [C]	25.00	220.0 235.0
				Pressure [kPa]	300.0	310.0 320.0
				Distillation Type	TBP	TBP TBP
				IBP [C]	-4.120	188.4 257.9
				5% Point [C]	14.30	212.0 327.2
				10% Point [C]	54.00	234.5 356.5
				30% Point [C]	71.69	261.5 386.9
				50% Point [C]	101.0	284.3 406.7
				70% Point [C]	141.4	318.3 432.9
				90% Point [C]	184.0	354.2 484.5
				95% Point [C]	199.7	369.6 517.6
				End Point [C]	215.0	385.6 562.5
				API Gravity	<empty>	<empty> <empty>
				Specific Gravity	0.7612	0.9550 1.093
				Sulfur [%]	0.19	1.00 3.33
				RON	96.60	<empty> <empty>
				MON	82.50	<empty> <empty>
				Olefins [LV%]	26.26	36.18 <empty>
				Naphthenes [LV%]	0.42	8.52 <empty>

Figura 6.16 Líquidos pesados

Después de la calibración, los errores en el reactor se disminuyen casi en su totalidad.

6.2 Torre fraccionadora principal

El grado de complejidad en la simulación de la fraccionadora principal es menor al reactor, por lo que el procedimiento de simulación será breve.

En la ventana de equipos, se selecciona 'Refluxed Absorber Column Sub-Flowsheet', y se ingresan los datos requeridos para que el simulador pueda llevar a cabo la separación.

Al dar doble click en el equipo, se abre la ventana mostrada en la Figura 6.17, donde se debe especificar los platos teóricos de la torre, el plato de alimentación, el tipo de condensador, la caída de presión de la torre y si es necesario se añaden agotadores 'Strippers', recirculaciones internas 'Pump Arounds' o salidas laterales.

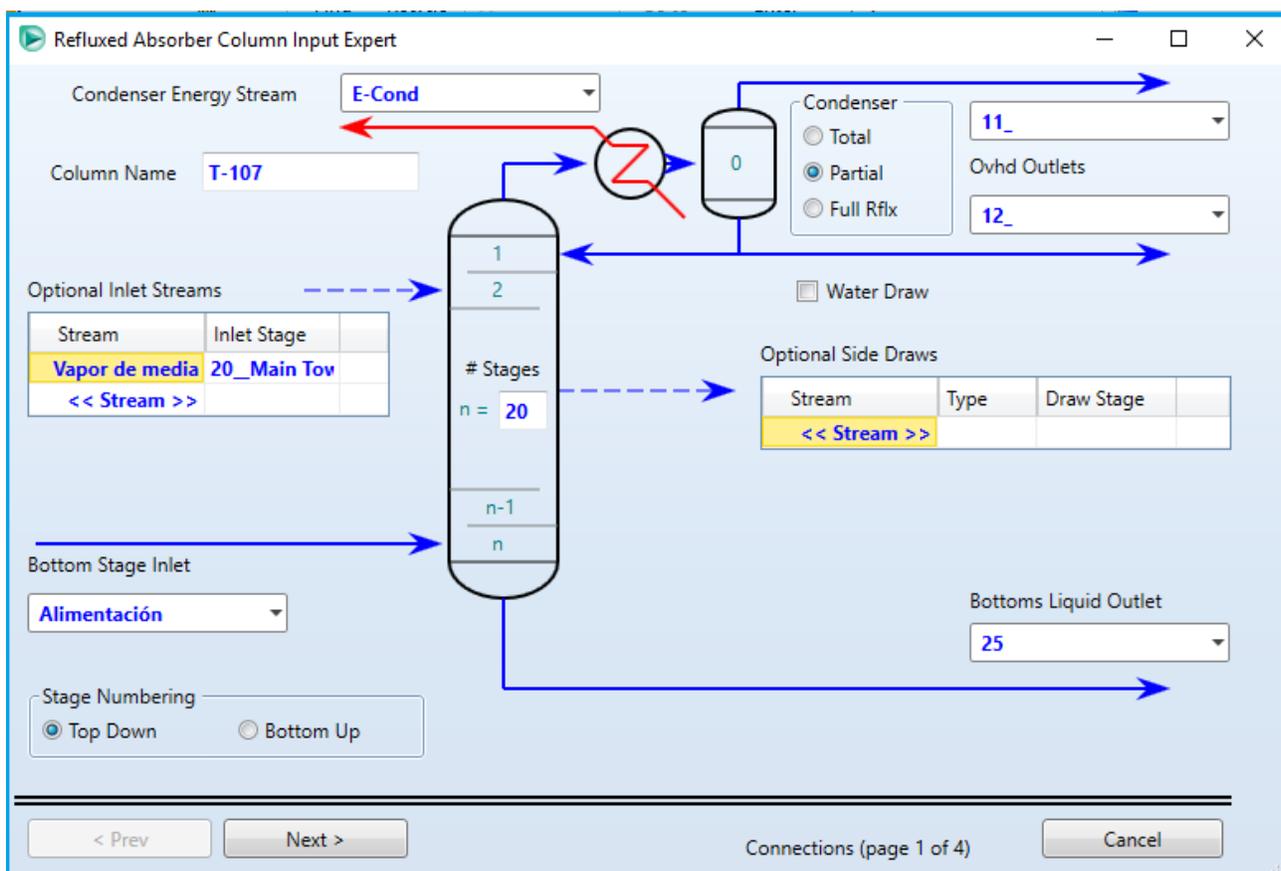


Figura 6.17 Configuración de la torre fraccionadora principal

Al terminar el llenado de datos de la torre fraccionadora principal, se necesita proveer al simulador de especificaciones necesarias para converger. En la Figura 6.18 se muestran las especificaciones utilizadas en la fraccionadora principal para poder converger.

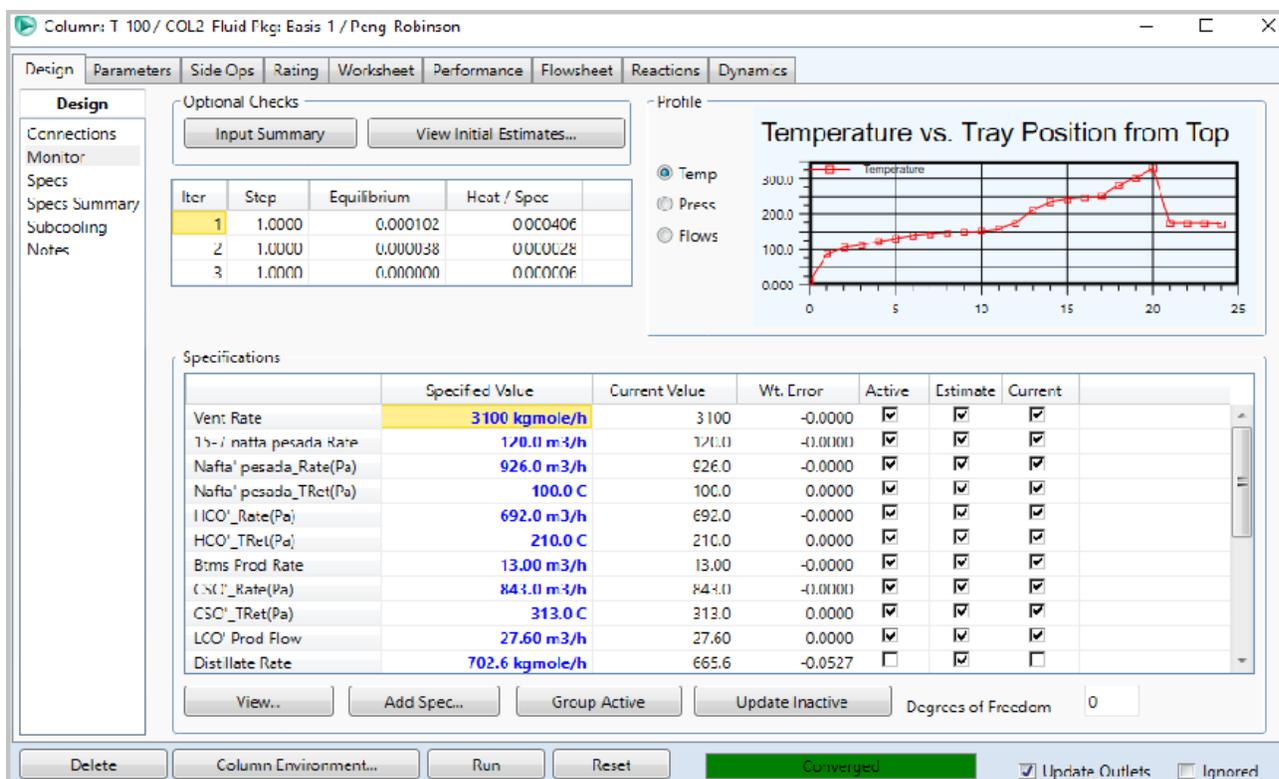


Figura 6.18 Especificaciones de corrientes de la fraccionadora principal

De esta manera, se realizó la simulación de los equipos principales de la planta FCC de la refinería 'Lázaro Cárdenas' de Minatitlán Veracruz.



6.3 Ensayos

El petróleo y las fracciones de este, son las alimentaciones más importantes para los procesos de refinación. Para simular apropiadamente los procesos de refinación, se debe hacer una buena comprensión de la composición y de las propiedades termofísicas del petróleo y sus fracciones. Sin embargo, la complejidad de la composición molecular de estas alimentaciones hace difícilmente posible identificar individualmente las moléculas. Por esta razón, las refinerías modernas usan ensayos para caracterizar petróleo y sus fracciones.

Un ensayo típico incluye dos tipos de información para una muestra de aceite: propiedades de bulto y propiedades fraccionales

Propiedades de bulto:

Gravedad específica (specific gravity)

Generalmente se usa la API (American Petroleum Institute) para especificar la gravedad específica (SG) de un aceite.

$$API = \left(\frac{141.5}{SG} \right) - 131.5$$

La gravedad específica se define como la relación de la densidad de un aceite y la densidad del agua a 15.6 °C (60°F).

Crudo	Extrapesado	Pesado	Medio	Ligero
API	> 10	10 <--> 30	30 < --> 40	40 <



Contenido de azufre (Sulfur content)

Se expresa como el porcentaje de azufre en peso, y varía desde menos de 0.1 % a más de 5%. Aceites con un contenido menor a 1 % se llaman de bajo azufre o aceite dulce. Para aquellos que contienen más de 1% de azufre se llaman de alto azufre o aceite amargo. Las moléculas que contienen azufre del aceite, son principalmente mercaptanos, sulfuros y moléculas policíclicas.

Punto de vertido (pour point)

Es la medida de que tan fácil o difícil será bombear el aceite, especialmente en ambientes fríos. Específicamente, el punto de vertido es la temperatura más baja a la cual un aceite puede fluir o verse cuando se enfría sin alteraciones a una velocidad controlada. El punto de vertido de un crudo o de sus fracciones hirviendo encima de 232°C (450°F) se determina por el test ASTM D97.

Punto de inflamabilidad (flash point)

El punto de inflamabilidad de un hidrocarburo líquido o una fracción de petróleo indica su potencial de explosión y su temperatura más baja a la cual una cantidad de vapor se produce encima del líquido para formar una mezcla con aire que pueda producir una explosión espontánea si una chispa se presenta. Uno de los test para determinar el punto de inflamabilidad es el ASTM D378.

Punto de congelamiento (freeze point)

El punto de congelamiento es la temperatura a la cual el hidrocarburo líquido se solidifica a presión atmosférica. Es una propiedad importante de la kerosina y la turbosina debido a las bajas temperaturas presente a elevadas alturas. Uno de los test relacionados con el punto de congelamiento es el ASTM D4790.

Punto de humo (Smoke point)

El punto de humo se refiere a la altura de una flama sin humo de combustible en milímetros más allá del cual el humo toma lugar. Este refleja la calidad de quemado de la kerosina y la turbosina, y se determina por el test ASTM D1322.



Punto de anilina (aniline point)

El punto de anilina representa la temperatura mínima para una miscibilidad completa de volúmenes iguales de petróleo y anilina. Es una propiedad importante del diesel y se determina por el test ASTM D611.

Punto de nube (cloud point)

El punto de nube se refiere a la temperatura a la cual, componentes solidificables (waxes) presentes en la mezcla de aceite comienzan a cristalizarse o separarse de la solución debajo de un método de enfriamiento. Es una importante especificación de componentes de combustibles de destilado medio, se determina por el test ASTM D2500.

Residuo de carbón Conradson (CCR) (Conradson carbon residue)

El residuo de carbón Conradson resulta del test ASTM D189. Mide la tendencia de formación de coque en el aceite. Se determina por la destilación destructiva de una muestra a carbono elemental (residuo de coque), en ausencia de aire. Expresado como el porcentaje en peso de la muestra original. Un crudo con una alta CCR tiene un bajo valor como materia prima en una refinería. Una medición relacionada del residuo de carbono es llamada *Ramsbottom carbon residue*.

Número ácido (acid number)

El número ácido determina la acidez orgánica de las corrientes de la refinería, y este resulta del test ASTM D3339-11.

Índice de refracción (refractive index)

El índice de refracción representa la relación de la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en el aceite. Este se determina por el test ASTM D1218.



Curva de punto de ebullición (boiling point curve)

La destilación de verdadero punto de ebullición (True Boiling Point (TBP)) del petróleo o sus fracciones provienen del uso del método (U.S. Bureau of mines Hempel) y del test ASTM D-285. Ninguno de estos métodos especifica el número de platos teóricos o la relación de reflujo molar usado en la destilación. Consecuentemente, hay una tendencia hacia la aplicación de la destilación 15:5 de acuerdo a el test ASTM D2892 en lugar de TBP. La destilación 15:5 usa 15 platos teóricos y una relación de reflujo de 5.

Un resultado importante del test de destilación es la curva de punto de ebullición, que es, el punto de ebullición de las fracciones del aceite versus la fracción de aceite vaporizado. El punto inicial de ebullición (Initial Boiling Point (IBP)) se define como la temperatura a la cual la primera gota de líquido cae del tubo de condensación del aparato de destilación. El punto de ebullición final (End point (ED)) es la temperatura más alta registrada durante el test.

Adicionalmente, las fracciones de aceite tienden a descomponerse o desintegrarse a una temperatura de aproximadamente 344°C (650°F) a una atmósfera de presión. Así, la presión de una destilación TBP es gradualmente reducida hasta 40 mmHg, para que la temperatura antes mencionada no modifique las mediciones de los componentes reales evitando la desintegración.

Existen otros métodos menos costosos y más sencillos que la destilación TBP, los cuales se pueden convertir a curvas TBP usando algunas correlaciones [API technical data book-petroleum refining]. Estos métodos son:

La destilación ASTM D86 de una fracción de petróleo, toma lugar a la temperatura y presión del laboratorio. Esta destilación terminará debajo de la temperatura de 344°C a la cual los aceites de petróleo empiezan a desintegrar a presión atmosférica.

La destilación ASTM D1160 de una fracción de petróleo es aplicable a muestras con puntos de ebullición altas (alimentaciones de desintegración, aceite residual etc.) para las cuales hay una desintegración significativa a presiones atmosféricas. La muestra se destila a presiones reducidas, típicamente de 10 mmHg para evitar la desintegración. De hecho, a



10 mmHg, se pueden destilar muestras de aceite arriba de temperaturas de 510 a 538°C (950 a 1000 °F).

La destilación ASTM D2887 de una fracción de petróleo es un procedimiento cromatográfico popular para 'simular' o predecir la curva de punto de ebullición de un aceite. Se determina la distribución de puntos de ebullición inyectando la muestra de aceite dentro del cromatógrafo de gases que separa los hidrocarburos en orden de punto de ebullición. Después se relaciona el tiempo de retención dentro del cromatógrafo con el punto de ebullición mediante una curva de calibración.

Propiedades fraccionales:

Las refinerías requieren propiedades fraccionales de muestras del aceite para conocer las propiedades y composiciones de un intervalo específico de punto de ebullición, para refinarlo apropiadamente en los diferentes productos como la gasolina, diesel y materia prima necesaria en los procesos petroquímicos. Las propiedades fraccionales usualmente dan información del contenido de parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos (PONA), azufre, nitrógeno para cada intervalo de punto de ebullición; número de octano de la gasolina, índice de cetano etc.

Número de octano

Es una medida de la capacidad antidetonante de un combustible en el motor de gasolina de acuerdo al test ASTM D2700. Se determina el número de octano de un combustible midiendo el valor de explosividad comparado a la explosividad de la mezcla de n-heptano e iso-octano (2-2-4 trimetil pentano (224TMP)). Por definición el número de octano 0 se asigna al heptano puro y 100 a el 224TMP.

Hay dos específicos números de octano en uso: el número de octano motor (Motor Octane Number (MON)) y el número de investigación de octano (Research Octane Number (RON)). Donde el número de octano motor (MON) refleja el desarrollo de un motor en condiciones de altas velocidades (900 rpm), mientras el número de investigación de octano (RON) corresponde al desempeño del motor a velocidades bajas (600 rpm). El RON es típicamente más elevado que el MON por la eficiencia de los motores. El número de octano reportado es el promedio entre el RON y el MON.



Número de cetano

Mide la facilidad de auto ignición de una muestra de combustible diésel, y esencialmente es el opuesto del número de octano. Este representa el porcentaje de cetano puro (n-hexadecano) en una mezcla de cetano y alfa metil-naftaleno que coincida con la calidad de ignición de una muestra de combustible diésel. Esta característica es importante para los combustibles medios. El índice de cetano, es un número calculado del promedio entre el punto de ebullición y la gravedad de una fracción de petróleo en un rango de ebullición de diésel el cual estima el número de cetano de la fracción de acuerdo al test ASTM D976.

Atrición

Los test más comunes para el cálculo de la atrición son: *ASTM Fluidized bed* y *jet cup*, donde el método *jet cup* presenta un menor tiempo de análisis debido a una mayor velocidad superficial del gas comparado con el de *ASTM Fluidized bed*.

El índice de atrición es proporcional a la cantidad de 'finos' retenidos y, por lo tanto, proporcional a la velocidad superficial del gas en la salida del recipiente.

El porcentaje de pérdida de 'finos' de atrición para *ASTM* y *jet cup* test se calcula como sigue:

$$\text{Pérdida de atrición (\%)} = \frac{m_f - m_0}{m} * 100$$