



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA *UNIDAD IZTAPALPA*

**“Simulación del Riser de FCC
considerando el Proceso de Vaporización
de la carga de alimentación”**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (EN INGENIERÍA QUÍMICA)

PRESENTA:

I.Q. Edgar Ramírez Jiménez.

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
INGENIERÍA DE PROCESOS E HIDRÁULICA

ASESOR:

Dr. H. Felipe López Isunza.

México, D.F.

21 de Enero del 2002

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México por el apoyo brindado para la realización de estos estudios a través de la beca-crédito No. 141752. Asimismo, se agradece al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo brindado a través del acuerdo FIES.

Agradezco a los sinodales que conformaron el Jurado examinador del presente trabajo por haber revisado y comentado sobre el mismo: Dr. Richard S. Ruiz Martínez, Dr. Daniel Salazar Sotelo, Dr. Eduardo S. Pérez Cisneros. Sus comentarios han sido importantes.

En especial al Dr. Felipe López Isunza por haberme permitido trabajar con él, así como de haberme tenido paciencia cuando no resultaban evidentes las cosas. Gracias.

Al Dr. Eduardo S. Pérez Cisneros por haber contribuido con el desarrollo del trabajo.

A mis compañeros del posgrado, así como a la M.C. Celia Araujo Monroy y a la M.C. Noemí Moreno Montiel, por su ayuda y tiempo de discusión.

DEDICATORIA

A mi Familia por darme la oportunidad de continuar mis estudios, apoyándome y comprendiéndome por ese hecho. ¡Muchas Gracias!.

A mis Amigos que siempre han sido parte importante en todo este proceso.

ÍNDICE GENERAL

Página

vi

Notación

I.	INTRODUCCIÓN	
	I.1. El Proceso de Desintegración Catalítica.....	1
	I.1.1. Descripción del Proceso.....	2
	A. Pre calentamiento de la carga de alimentación	
	B. Sección de Reacción (Riser-Reactor)	
	C. Sección de Regeneración	
	D. Sección de Fraccionamiento	
	E. Planta de Gas	
	F. Instalaciones de Tratamiento	
	I.1.2. Catalizadores de desintegración catalítica.....	8
	I.1.3. La vaporización de la carga de alimentación.....	11
	I.2. Definición del Problema.....	14
	I.3. Objetivos del Trabajo.....	16
	I.3.1. Objetivo General.....	16
II.	EL MODELO MATEMÁTICO	
	II.1. Los Balances de Masa y Energía.....	17
	II.1.1. Modelo Cinético.....	17
	II.1.2. La Vaporización.....	19
	II.1.3. El Reactor de Desintegración Catalítica.....	24
	II.1.4. El Modelo Adimensional.....	27
	II.2. Solución Numérica.....	30
	II.3. Efectos de los Parámetros de Transporte y Termodinámicos.....	30
	II.3.1. Coeficiente de Transferencia de Calor Sólido-Líquido.....	31
	II.3.2. Coeficiente de Transferencia de Calor Líquido-Gas.....	31
	II.3.3. Coeficiente de Transferencia de Calor Sólido-Gas.....	32
	II.3.4. Coeficiente de Transferencia de Materia.....	32
	II.3.5. Constante de Equilibrio Interfacial.....	32
	II.3.6. Calor Latente de Vaporización.....	33
III.	SIMULACIÓN DEL REACTOR DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA	
	III.1. Simulación del caso base.....	34
	III.2. Análisis de las Variables de Operación.....	39
	III.2.7. Diámetro de la gota de líquido.....	39
	III.2.8. Temperatura del Regenerador.....	44
	III.2.9. Relación C/O.....	47
	III.2.10. Temperatura de Alimentación de la carga.....	48
IV.	CONCLUSIONES	
	IV.1. Conclusiones.....	51
	IV.2. Trabajo Futuro.....	53
V.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
	Apéndice A. Correlaciones Utilizadas.....	58

Apéndice B. Análisis de Sensibilidad Paramétrica. 60
Apéndice C. Listado del Programa. 73

60
73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
I.1.	Evolución de FCC (Sadeghbeigi, 1995).....	1
I.2.	Ventajas y Desventajas del proceso de combustión.....	6
I.3.	Hitos en el desarrollo de catalizadores de desintegración (Avidan, 1992)..	9
II.1.	Grupos Adimensionales.....	30
III.1.	Parámetros empleados en la simulación del caso base.....	34
III.2.	Comparación de Rendimientos y Temperaturas a la salida del reactor....	36
III.3.	Comparación de los sistemas de inyección de la alimentación.....	39
III.4.	Variación de parámetros de transporte con respecto al diámetro de la gota de líquido.....	42
III.5.	Comparación de variables con respecto al diámetro de la gota de líquido.....	43
III.6.	Variación de parámetros respecto a la temperatura de entrada del catalizador.....	45
III.7.	Variación de la temperatura de salida con respecto a la temperatura de alimentación.....	49
A.1.	Variación de Parámetros con respecto a K_L	69
A.2.	Variación de temperatura y concentraciones adimensionales con respecto a la constante de equilibrio.....	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
I.1.	Diagrama de Flujo del Proceso de Desintegración Catalítica.....	4
I.2.	Cantidad y volumen acumulativo de gotas vs. Diámetro de gota.....	12
I.3.	Retromezclado en la zona de inyección.....	13
I.4.	Consideraciones en el modelamiento del riser de FCC.....	14
II.1.	Esquema del sistema a modelar.....	17
II.2.	Modelo cinético de 6 lumps.....	18
II.3.	Esquema de la vaporización.....	20
II.4.	Perfiles de transferencia de calor y masa interfaciales.....	22
II.5.	Interacción entre los parámetros de transporte.....	31
III.1.	Perfiles de rendimiento para los productos (caso base).....	35
III.2.	Perfiles de concentración de gasóleo en la fase líquida y gas (caso base).....	37
III.3.	Perfiles de temperatura para la fase líquida y gas (caso base).....	37
III.4.	Perfil de las fracciones volumétricas para el gas y el líquido (caso base).....	38
III.5.	Variación de la fracción vaporizada de la alimentación respecto a la longitud del Reactor, (Theologos, 1997).....	38
III.6.	Perfil de temperaturas para la fase líquida y sólido (caso base).....	39
III.7.	Perfiles de rendimiento para la gasolina, gases ligeros y coque a diferentes diámetros de la gota de líquido.....	40
III.8.	Rendimiento de productos variando el diámetro de la gota de líquido (Gao, 2001).....	41
III.9.	Perfiles de rendimiento de gasolina hasta 1 m para diferentes diámetros de la gota de líquido.....	42
III.10.	Temperatura de los gases de salida del reactor y fracción volumétrica de la fase gas vs. diámetro de la gota de líquido.....	43
III.11.	Variación de la concentración de gasóleo en la fase líquida a diferentes temperaturas de entrada del catalizador.....	44
III.12.	Variación de los rendimientos de gasolina, gases ligeros, y coque a diferentes temperaturas de entrada del catalizador.....	45
III.13.	Rendimiento de la gasolina a diferentes temperaturas de entrada del catalizador.....	46
III.14.	Temperatura de los gases de salida del reactor vs. temperatura de alimentación del catalizador.....	46
III.15.	Rendimiento de la gasolina y coque y de la temperatura de los gases de salida del reactor vs. la relación C/O.....	47
III.16.	Rendimientos del gasóleo, ACL y gasolina utilizando diferentes relaciones C/O.....	48
III.17.	Rendimientos de la gasolina, gases ligeros y coque vs. Temperatura de la carga de alimentación.....	49
III.18.	Perfil de temperaturas del gas y el sólido hasta 4 m. a diferentes temperaturas de entrada de la carga de alimentación.....	50

A.1.	Perfiles de temperatura para el sólido y el gas hasta 2 m a diferentes h_{sl}	60
A.2.	Perfiles de rendimiento para gasolina y coque a diferentes longitudes y a diferentes h_{sl}	62
A.3.	Perfil de la fracción volumétrica del gas a distintos h_{sl}	62
A.4.	Perfil de temperaturas para el gas y el sólido a diferentes h_{sg}	63
A.5.	Perfiles de rendimiento para gasolina y coque a diferentes h_{sg}	64
A.6.	Perfiles de temperatura para el gas y el sólido a diferentes h_{lg}	65
A.7.	Perfiles de concentración de la gasolina y coque a diferentes h_{lg}	66
A.8.	Variación de la temperatura de los gases de salida del reactor y ε_g a diferentes h_{sg}	66
A.9.	Perfiles de rendimiento de la gasolina a diferentes K_L y a diferentes longitudes del reactor.....	67
A.10.	Rendimiento de gasolina, gases ligeros y coque a diferentes K_L	68
A.11.	Perfil de concentración del gasóleo en la fase líquida a diferentes k_{eq}	69
A.12.	Perfil de temperatura para la fase líquida a diferentes k_{eq}	70
A.13.	Perfiles de temperatura para el gas y el sólido a diferentes ΔH_{vap}	71
A.14.	Perfiles de rendimiento para los productos a diferentes ΔH_{vap}	72

Notación

A_{ij}	Factor de Frecuencia	$(\text{m}^3)^2/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{kg}_n \cdot \text{s}$ ó $\text{m}^3/\text{kg}_n \cdot \text{s}$
$a_{v^{ls}}$	Área superficial líquido-sólido	m^2/m^3
$a_{v^{lg}}$	Área superficial líquido-gas	m^2/m^3
$a_{v^{gs}}$	Área superficial gas-sólido	m^2/m^3
C_n^G	Concentración másica del componente n en el gas	kg_n/m^3
C_n^I	Concentración másica del componente n en la interfase	kg_n/mL^3
C_n^L	Concentración másica del componente n en el líquido	kg_n/mL^3
C_{pG}	Capacidad calorífica del gas	kcal/kgG
C_{pL}	Capacidad calorífica del líquido	kcal/kgL
C_{ps}	Capacidad calorífica del sólido	kcal/kgs
D_p	Diámetro de la partícula de catalizador	m
\mathcal{D}_{EFF}	Difusividad efectiva del líquido	$\text{m}^2/\text{m} \cdot \text{s}$
$E_{a_{ij}}$	Energía de activación	$\text{kcal}/\text{kg} \cdot \text{K}$
E_G	Flux de energía del gas	$\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
E_L	Flux de energía del líquido	$\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
F_{GOL}	Flujo de alimentación del gasóleo	kg/s
g_o	Aceleración de la gravedad	m/s^2
H_n^G	Entalpía específica del componente n en el gas	kcal/kg_n
H_n^L	Entalpía específica del componente n en el líquido	kcal/kg_n
h_G	Coefficiente de transferencia de calor del gas	$\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$
h_L	Coefficiente de transferencia de calor del líquido	$\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$
h_{lg}	Coefficiente global de transferencia de calor líquido-gas	$\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$
h_{ls}	Coefficiente global de transferencia de calor líquido-sólido	$\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$
h_{gs}	Coefficiente global de transferencia de calor gas-sólido	$\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$
K_L	Coefficiente global de transferencia de masa en términos del líquido	$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
k_G	Coefficiente de transferencia de masa en el gas	$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
k_L	Coefficiente de transferencia de masa en el líquido	$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
k_n^{eq}	Constante de equilibrio interfacial	
k_{ij}	Constante de velocidad de reacción	$(\text{m}^3)^2/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{kg}_n \cdot \text{s}$ ó $\text{m}^3/\text{kg}_n \cdot \text{s}$
k_{ij}	Constante adimensional de velocidad de reacción	
L_R	Longitud del reactor	m
m_L	Masa de líquido	kg
N_{Gn}	Flux másico del componente n en el gas	$\text{kg}_n/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
N_{GT}	Flux másico total en el gas	$\text{kg}_T/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
N_{Ln}	Flux másico del componente n en el líquido	$\text{kg}_n/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
N_{LT}	Flux másico total en el líquido	$\text{kg}_T/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
N_d	Número de gotas	
Nu_p	Número de Nusselt de la partícula	
q_G	Flux de calor en el gas	$\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
q_L	Flux de calor en el líquido	$\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
\hat{R}_n	Velocidad de reacción adimensional	
R_m	Velocidad de reacción	$\text{kg}_n/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$

R_g	Constante de los gases	kcal/kg·K
Re_p	Número de Reynolds de la partícula	
r_d	Radio de la gota de líquido	m
S_{LG}	Factor de deslizamiento entre el líquido y el gas	Adimensional
T_0	Temperatura de referencia	K
T_G	Temperatura del gas	K
T_L	Temperatura del líquido	K
T_S	Temperatura del sólido	K
t_c	Tiempo de contacto	s
u_G	Velocidad promedio de la fase gas	m/s
u_L	Velocidad promedio de la fase líquida	m/s
u_{REF}	Velocidad de referencia	m/s
u_S	Velocidad promedio de la fase sólida	m/s
V_R	Volumen del reactor	m ³
X_n	Concentración másica adimensional del componente n en la fase líquida	Adimensional
x_n	Fracción peso del componente n en la fase líquida	kg _n /kg _{TL}
Y_n	Concentración másica adimensional del componente n en la fase gas	Adimensional
y_n	Fracción peso del componente n en la fase gas	kg _n /kg _{TG}

Símbolos Griegos

α	Parámetro de desactivación	1/s
β_j	Grupo adimensional	
γ	Coefficiente de desactivación	Adimensional
$\Delta H_{r,m}$	Calor de reacción	kcal/kg _n
δ	Función de relación entre fases	mL ³ /(mL ³ +mG ³)
ϵ_G	Fracción volumétrica de la fase gas	mG ³ /mR ³
ϵ_L	Fracción volumétrica de la fase líquida	mL ³ /mR ³
ϵ_S	Fracción volumétrica de la fase sólida	mS ³ /mR ³
ζ	Constante de proporcionalidad $\zeta = 1 - (\rho_L/\rho_S)$	
θ_G	Temperatura adimensional de la fase gas	Adimensional
θ_L	Temperatura adimensional de la fase líquido	Adimensional
θ_S	Temperatura adimensional de la fase sólido	Adimensional
λ_n	Calor de vaporización del gasóleo	kcal/kg _n
μ_G	Viscosidad del gas	kg _G /m·s
μ_L	Viscosidad del líquido	kg _L /m·s
ξ	Coordenada axial adimensional	
π	Número pi	
ρ_b	Densidad del bulk	kg/m ³
ρ_G	Densidad de la fase gas	kg _G /mG ³
ρ_L	Densidad de la fase líquida	kg _L /mL ³
ρ_S	Densidad de la fase sólida	kg _S /mS ³
u_G	Velocidad adimensional del gas	Adimensional
u_L	Velocidad adimensional del líquido	Adimensional
φ	Coefficiente de desactivación	Adimensional
ψ_i	Grupo adimensional	Adimensional

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

I.1. El Proceso de Desintegración Catalítica

El Proceso de Desintegración Catalítica Fluidizada (FCC, por sus siglas en inglés), es uno de los más importantes y complicados procesos en la industria de la refinación. Desde la aparición de la primera unidad comercial en 1942 una gran cantidad de artículos han sido escritos cubriendo diferentes aspectos de esta tecnología, podría pensarse además que con más de 60 años de existencia sería ya un proceso "maduro", pero la FCC se ha ido adaptando tanto a los cambios en el mercado, así como a normas ambientales. Por ejemplo:

- A mediados de los años 60, hubo un significativo cambio en la formulación de los catalizadores lo cual mejoró grandemente la selectividad de los productos, resultando en una mayor producción de gasolinas e indirectamente permitió procesar una mayor alimentación.
- Cambios posteriores en los catalizadores y en las unidades de procesamiento permitieron manejar cargas de menor calidad en la unidad de FCC.
- La imposición gubernamental de que los motores a gasolina fueran libres de plomo, provocó por consiguiente cambios en los catalizadores, en el proceso, y en las unidades para de esta forma alcanzar los requerimientos de octano.

Muchas compañías poseen sus propios diseños; sin embargo, la mayoría de las unidades que actualmente se encuentran en operación han sido diseñadas o modernizadas por empresas tales como UOP, M.W. Kellog y Stone & Webster. Aunque la configuración mecánica de cada unidad de FCC puede ser arreglada de distinta forma, su objetivo en común es el de aumentar las cargas de bajo valor a productos de mayor valor comercial. En la Tabla I.1, se muestran los mayores desarrollos en dicho proceso. Es importante notar que cerca del 45% de toda la gasolina producida mundialmente proviene de la FCC y de unidades auxiliares, tales como la unidad de alquilación (Sadeghbeigi, 1995).

Tabla I.1. Evolución de FCC (Sadeghbeigi, 1995).

1915	McAfee de la Gulf Refining, Co. descubre que un catalizador Friedl-Crafts de cloruro de aluminio puede catalíticamente craquear crudos pesados.
1936	El uso de arcillas naturales como catalizadores mejora grandemente la eficiencia de craqueo.
1938	Standard of New Jersey, Kellog, I.G. Farben, y Standard of Indiana forman un consorcio para desarrollar la desintegración catalítica.
1942	La primera unidad comercial de FCC (Modelo I) es puesta en marcha en la refinería de Standard of New Jersey en Baton Rouge, La.
1947	La primera unidad FCC "apilada" de UOP es construida. Kellog introduce la unidad de FCC Modelo III.

1948	La Davison Division de W.R. Grace & Co. desarrolla el catalizador microesferoidal para FCC.
1950s	Evolución de los diseños de lecho en los procesos de craqueo.
1956	Shell inventa el reactor elevador para craqueo.
1961	Kellog y Phillips desarrollan y ponen en operación el primer desintegrador de residuos en línea en Borger, Texas.
1964	Mobil Oil desarrolla los catalizadores USY y ReY para FCC.
1972	Amoco Oil inventa la regeneración a alta temperatura.
1974	Mobil Oil introduce los promotores de CO.
1981	TOTAL inventa la regeneración en dos etapas para procesar residuos.
1983	Mobil el primer uso comercial del aditivo ZSM-5 octano/olefinas en FCC.
1985	Mobil comienza a instalar sistemas de ciclones cerrados en sus unidades de FCC
1994	Coastal Corporation lleva a cabo pruebas de tiempos de residencia ultracortos y desintegración selectiva.

El proceso de FCC convierte las fracciones pesadas del petróleo en fracciones más ligeras y de mayor valor comercial tales como gas LP, *gasolina*, y aceite cíclico ligero (ACL). La desintegración catalítica es uno de los principales contribuyentes de gasolina de alta calidad en la producción total de dicho producto en la refinería. Debido a su gran capacidad de conversión de gasóleos en gasolinas, la sección de FCC es considerada como una de las partes centrales de una refinería.

En la actualidad la mayoría de las unidades de FCC se llevan a cabo en reactores del tipo elevador ("riser"). En dichos reactores, que son del tipo de lecho transportado, el catalizador es neumáticamente transportado por los vapores de los hidrocarburos desde la parte inferior hasta la superior del equipo. Durante el viaje las reacciones de desintegración catalítica son completadas a través de un eficiente contacto del catalizador con los hidrocarburos.

El proceso de desintegración catalítica es muy complejo. La descripción del proceso se analiza de acuerdo a las siguientes secciones:

- Precalentamiento de la carga de alimentación,
- Reactor,
- Regenerador,
- Fraccionador principal,
- Planta de Gas,
- Instalaciones de tratamiento.

I.1.1. Descripción del Proceso.

La función de la unidad es la de convertir fracciones pesadas de puntos de ebullición de aproximadamente 230 °C hasta 595 °C, en líquidos y gases más ligeros y de mayor utilidad, por medio de una pirólisis a altas temperaturas bajo la presencia de un catalizador. Estas reacciones se llevan a cabo a presiones de 0.68-1.02 atm y temperaturas cercanas a 550 °C, sin embargo la temperatura del catalizador que sale del regenerador está entre 640°C y 720°C.

En la sección del reactor se incluye una zona de mezclado en donde se pone en contacto al catalizador sólido con la carga de alimentación, dicha mezcla comienza a ascender a lo largo del *riser* llevándose a cabo las reacciones de desintegración, al

mismo tiempo que el catalizador se desactiva debido al depósito de coque que ocasiona un bloqueo de los sitios activos y de los poros. Posteriormente en la parte superior, existen unos ciclones que permiten separar al catalizador de los hidrocarburos; el catalizador gastado pasa a través de una zona de agotamiento con baffles, en donde se pone en contacto con vapor de agua para eliminar los hidrocarburos adsorbidos en el catalizador. En el regenerador, el catalizador desactivado se pone en contacto con aire y por medio de una reacción de combustión el coque depositado es quemado y de esta forma se restaura la actividad del catalizador, sirviendo además de un acarreador de energía, ya que el calor absorbido por el catalizador en la zona de regeneración provee la energía necesaria para vaporizar la carga de alimentación en el riser, así como el calor necesario para las reacciones endotérmicas de desintegración. Finalmente, después de separarse del catalizador, los vapores producto son enviados al fraccionador principal, en donde por medio de una eliminación de calor a diferentes alturas se separa en corrientes de productos selectos. En la Fig. I.1 se muestra en esquema del proceso en conjunto.

A. *Pre calentamiento de la Carga de Alimentación.*

El gasóleo producido en la refinería, así como cargas suplementarias son generalmente enviadas a unos tanques de alimentación los cuales proveen un flujo constante de alimentación a las bombas de carga de la unidad de FCC. Estos tanques sirven también como un dispositivo para separar ya sea agua y/o vapor contenidos en la corriente.

Del tanque de alimentación, la carga es normalmente calentada a una temperatura de 270°C-357°C. Los reflujos por bombeo circular ("pump-around") de los fondos del fraccionador principal y/o calentadores a fuego directo son usualmente las fuentes de calor para precalentar la carga. El calentador de la carga provee una herramienta para variar fácilmente la relación aceite-catalizador. En unidades donde los sopladores de aire son una restricción, el aumentar la temperatura de precalentamiento permite incrementar la carga.

B. *Sección de Reacción (Reactor riser).*

El reactor-regenerador es el corazón del proceso de FCC. En las unidades modernas, prácticamente todas las reacciones se llevan a acabo en el reactor en un periodo de tiempo de dos a ocho segundos antes de que el catalizador y los productos sean separados en el separador. Sin embargo, algunas reacciones térmicas y de desintegración catalítica no-selectivas siguen ocurriendo en dicha sección.

Del precalentador, la carga entra al reactor cerca de la base donde se pone en contacto con el catalizador entrante proveniente del regenerador. La relación de catalizador-aceite es normalmente en el rango de 4:1 a 9:1 en peso. El calor absorbido por el catalizador en el regenerador provee la energía necesaria para calentar la carga a la temperatura deseada en el reactor. El calor neto de reacción en el reactor es endotérmico, i.e., se necesita una entrada de energía. Esta energía es provista por el catalizador circulante. Las reacciones catalíticas ocurren en la fase gaseosa una vez que la alimentación es vaporizada. Por el aumento en el volumen de los vapores generados el catalizador será elevado a través del reactor. Como consecuencia de las reacciones de desintegración un material deficiente en hidrógeno, denominado *coque* es depositado sobre el catalizador, reduciendo así la actividad del mismo.

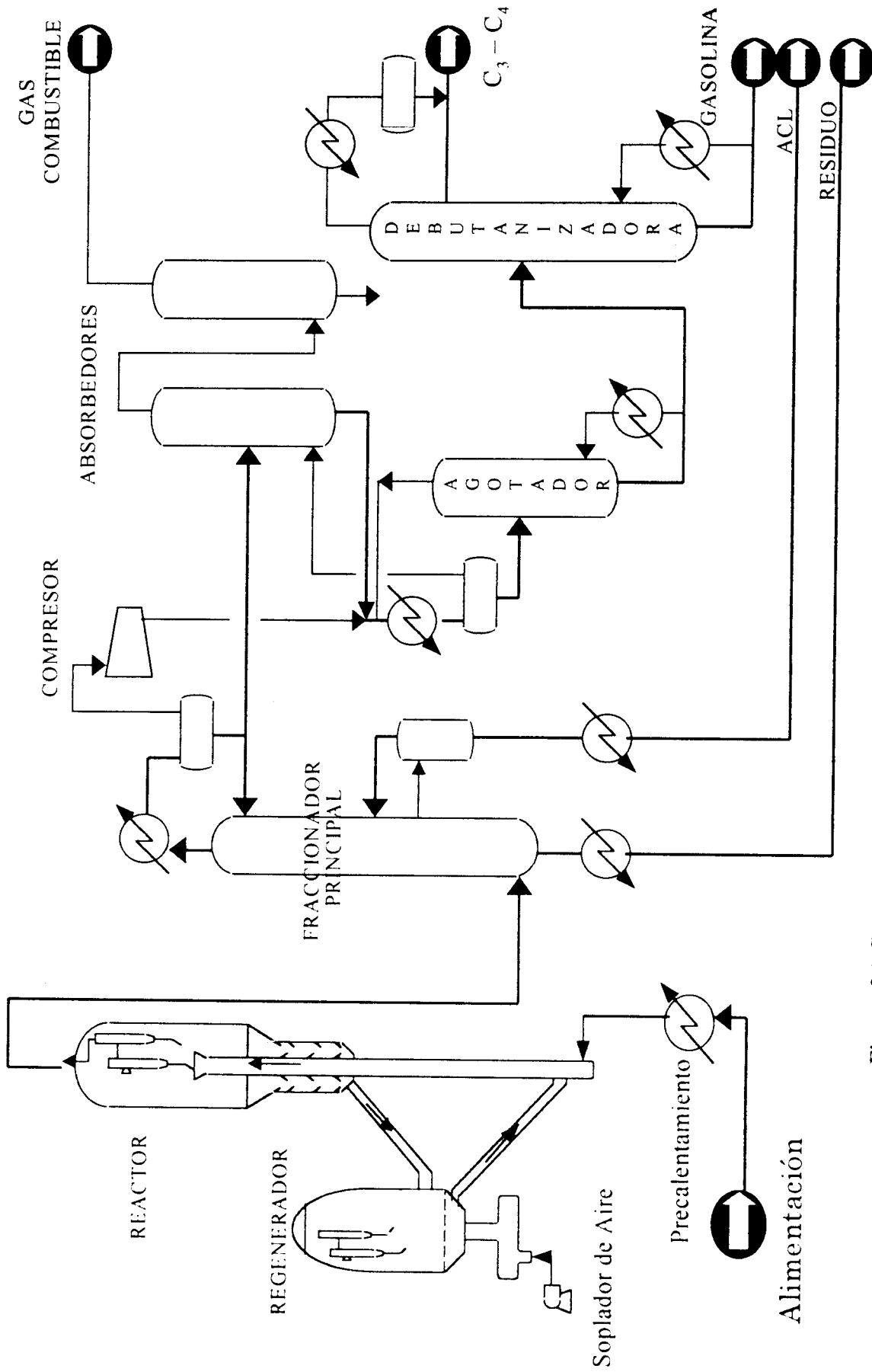


Figura I.1. Diagrama de Flujo del Proceso de Desintegración Catalítica.

B.1. Separación del catalizador.

Al momento de salir del reactor, el catalizador entra al *separador*. Hoy en día, el separador sirve básicamente para dos propósitos: como zona de liberación para la separación del catalizador y el vapor, y como alojamiento para los ciclones del mismo.

La mayoría de las unidades usan un dispositivo deflector para cambiar la dirección del catalizador hacia abajo. En algunas otras, el riser está conectado directamente a un conjunto de ciclones. Este tipo de esquemas separan aproximadamente 75%-99% del catalizador de los vapores producto.

Actualmente, las unidades de FCC emplean ciclones de una o dos etapas para separar el catalizador remanente de los vapores. La eficiencia de los sistemas de doble etapa es de 99.995+%.

La importancia de incorporar sistemas de separación tan pronto como entra al separador la mezcla de reacción radica en que un extenso contacto de los vapores con el catalizador permitirá que las reacciones de desintegración continúen, así como promoverá la desintegración térmica de los productos deseados.

B.2. Sección de Agotamiento.

Conforme el catalizador desactivado entra en el agotador va cayendo dentro de la cama de catalizador y entonces vapor de agotamiento es usado para separar estos hidrocarburos del catalizador.

El flujo del catalizador desactivado hacia el regenerador es normalmente controlado por el uso de una válvula corrediza que se mueve hacia delante y atrás, y que sirve para controlar el nivel del catalizador en el agotador. Este nivel provee la cabeza de presión que permite al catalizador fluir hacia el regenerador. La superficie expuesta de la válvula es usualmente recubierta con un material refractario para resistir la erosión.

C. Sección de Regeneración.

En el regenerador se restaura la actividad del catalizador, el cual sirve como suministro de calor para que se lleven a cabo las reacciones endotérmicas en el reactor. El catalizador desactivado entra al regenerador conteniendo entre 0.8 y 2.5%p de coque, dependiendo de la calidad de la carga de alimentación. Los componentes del coque son carbono, hidrógeno, y trazas de azufre y nitrógeno.

El aire, el cual es suministrado por un soplador, es la fuente de oxígeno para la combustión del coque. El soplador de aire provee la suficiente velocidad y presión para mantener la cama de catalizador en estado fluidizado.

El aire entra al regenerador a través de un distribuidor localizador cerca de la base del recipiente. Generalmente, estos distribuidores están diseñados para dar una caída de presión de 0.07-0.14 atm para así asegurar un flujo de aire a través de todas las boquillas.

Existen dos regiones en el regenerador: la *fase densa* y la *fase diluida*. La mayor concentración de partículas de catalizador está localizada en la fase densa inmediatamente arriba del distribuidor de aire. La fase diluida se encuentra por encima de la fase densa cerca de la entrada de los ciclones y posee sustancialmente una menor cantidad de catalizador.

Dos métodos pueden ser utilizados para la regeneración del catalizador: *combustión parcial* o *combustión total*. Los dos métodos de regeneración se diferencian uno del otro por la temperatura de operación y por la eliminación de coque de las partículas de catalizador.

En la combustión parcial una parte del coque depositado sobre el catalizador se quema en forma incompleta hacia monóxido de carbono. La oxidación de CO a CO₂ genera 2.5 veces más calor que la combustión de C a CO. En la práctica algunos regeneradores se operan en combustión parcial para no exceder la temperatura límite de las partes internas del regenerador. Además cambiar al modo de combustión parcial puede permitir a los operadores procesar cargas más pesadas y permanecer dentro de los límites de temperatura del regenerador. En este sentido, la temperatura del regenerador es controlada regulando el flujo de combustión de aire.

Por otro lado, al procurar una combustión total, el nivel de carbón en el catalizador regenerado se reduce, incrementando la actividad del catalizador y su selectividad. La combustión total puede ser lograda ya sea térmicamente o con la ayuda de un promotor. Este proceso tiene sus ventajas así como desventajas:

Tabla I.2. Ventajas y Desventajas del proceso de combustión total.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • Mayor selectividad del catalizador debido a menor cantidad de carbono en el catalizador regenerado. • Menor contenido de CO en los gases de chimenea, permitiendo que sean liberados a la atmósfera. • Mayor liberación de calor en el regenerador el cual puede ser benéfico cuando se pretenda tratar con cargas hidrotratadas que no producen suficiente coque para el mantener el balance de calor. 	<ul style="list-style-type: none"> • Menor relación catalizador/aceite debido a una mayor temperatura del regenerador. • Mayor impacto en la actividad del catalizador debido a la desactivación térmica. • Mayor requerimiento de aire para la combustión. • Materiales más caros en la construcción del regenerador a causa de la temperatura de operación.

D. Sección de Fraccionamiento.

El propósito del fraccionador principal es la de enfriar y recuperar productos líquidos de los vapores del reactor, los cuales entran cerca de la base de la columna. La principal función del fraccionador es la de condensar y separar los productos de reacción. El fraccionamiento se logra por la condensación y revaporización de los componentes conforme el vapor fluye hacia arriba a través de los platos de la torre.

A diferencia de las torres primarias de destilación, el efluente de vapores debe ser primero enfriado antes de que cualquier fraccionamiento comience, además una gran cantidad de gases irán a los domos con la gasolina para posterior separación.

El calor recuperado de los fondos del fraccionador principal es usado para precalentar la carga fresca, generar vapor, servir como medio de calentamiento para los rehervidores de la planta de gas, o alguna combinación de estas corrientes. El producto más pesado de la columna principal es comúnmente llamado aceite decantado y sirve para preparar aceite combustible.

El aceite cíclico pesado, naftas pesadas, y otras corrientes de reflujo laterales son usadas para remover calor del fraccionador, así como para suministrarlo a la sección de recuperación de gases. La cantidad de calor removido en cualquier punto de reflujo por bombeo circular ("pumparound") es arreglado para ser igualmente distribuido en cargas de vapor y líquido a lo largo de la columna y para proveer el reflujo interno necesario.

E. Planta de Gas.

El objetivo de una planta de gas es el de separar la gasolina no-estabilizada y gases ligeros en gas combustible, C₃ y C₄ y gasolina. C₃'s y C₄'s incluyen propano, propileno, n-butano, isobutano, y butileno. El propileno y butileno son generalmente alquilados en una unidad de alquilación sulfúrica o hidrofluórica para producir gasolina de alto octanaje. Adicionalmente la mayoría de las plantas de gas incluyen también instalaciones de tratamiento para eliminar azufre de estos productos. La planta de gas suele constar de las siguientes secciones: circuito de compresión de gases, absorbedora-desetanizadora, debutanizadora y despropanizadora.

En el circuito de compresión de gases se reciben las corrientes que serán procesadas en esta sección. El hidrocarburo líquido (naftas) es separado en un acumulador y se alimenta a la Torre Absorbedora, y constituye una de las dos alimentaciones que tiene la torre. La descarga del compresor se condensa parcialmente en un enfriador de gases húmedos y representa la otra alimentación a la torre.

La torre Absorbedora-Desetanizadora consta de dos secciones. En la sección inferior se procesan las corrientes de Nafta ligera y la mezcla de licuables para obtener como producto una corriente de gasolina libre de etano y ligeros. Esta gasolina desetanizada se manda a la Debutanizadora. Con el fin de reducir la pérdida de propileno y más pesados, se alimenta a la torre una corriente de gasolina debutanizada que actúa como aceite de absorción. Por el domo se obtiene etano y más ligeros.

La Debutanizadora tiene como finalidad estabilizar la corriente de gasolina obtenida en el fondo de la Absorbedora. Los domos son enviados a la Despropanizadora y los fondos son enfriados y divididos en dos corrientes: una como Gasolina debutanizada y la otra se utiliza como fluido de absorción en la Absorbedora.

La Depropanizadora cumple la función de fraccionar la corriente de gas L.P. que se obtiene como destilado líquido en la Debutanizadora. Los productos de la torre son propano-propileno en domos y butano-butilenos en fondos.

F. Instalaciones de Tratamiento.

Los productos de la planta de gas, principalmente el gas combustible, C₃'s, C₄'s y gasolina contienen diversos compuestos de azufre que requieren tratamiento. Las impurezas en los productos de dicha planta son por naturaleza ácidos. Ejemplos de estas impurezas son el sulfuro de hidrógeno (H₂S), bióxido de carbono (CO₂), mercaptanos (R-SH), fenol (ArOH), y ácidos nafténicos (R-COOH).

En las refinerías se utilizan aminas y soluciones cáusticas para eliminar tales impurezas. Los solventes de aminas conocidos como alcanolaminas eliminan tanto H₂S como CO₂, aunque no son efectivos para eliminar los mercaptanos, por lo que, si además se requiere eliminar una mayor cantidad de sulfuro de hidrógeno, se utilizan los tratamientos cáusticos corriente abajo como etapa de pulimento en las unidades de amina.

I.1.2. Catalizadores de desintegración catalítica.

Los sistemas de catalizadores de desintegración han estado continuamente evolucionando por 50 años. La función de los catalizadores es de vital importancia en el proceso de FCC para lograr:

- Bajos rendimientos de coque. (Los desintegradores térmicos pueden producir más del 30%p de coque, mientras que la desintegración catalítica produce menos del 10%p de coque).
- Alta selectividad para los productos deseados (olefinas ligeras y gasolina).
- Mejoramiento de propiedades deseadas, tales como octano.
- Control *in situ* de emisiones, tales como SO_x.

La producción mundial de catalizadores de FCC fue de más de 1,100 ton/día en 1990 con ventas de más \$500 MMUSD/año. En 1990 la capacidad estimada era de 1,750 ton/día. La sobrecapacidad ha mantenido los precios bajos y la competencia bastante fuerte.

Los catalizadores de FCC y los aditivos son considerados especialidades químicas, y su costo no representa una gran fracción del total del proceso (Amos, 1992).

Los catalizadores de desintegración han experimentado muchos cambios evolutivos y a su vez revolucionarios, algunos de ellos se muestran en la Tabla I.3.

Tabla I.3. Hitos en el desarrollo de catalizadores de cracking (Avidan, 1992)

Año	Desarrollo
1942	Arcillas naturales
1948	Catalizadores microesféricos (bajos en alúmina)
1955	Catalizadores sintéticos (altos en alúmina)
1961	Catalizadores en perlas para TCC (zeolita REX)
1964	Spray-dried fluid X and Y Zeolites
1974	Promotores de combustión de CO (Pt)
1975	Aditivo para la pasivación de Ni (Sb)
1980	Re-H-Y selectivo de coque
1983	Aditivos para la transferencia de SO _x
1984	Aditivos para octano (ZSM-5)
1985	Mejoras en la zeolita Y para baja selectividad de coque y mayor octano.

Hoy en día los sistemas catalizadores de FCC son una compleja mezcla de componentes funcionales. El principal, es el catalizador en sí, conteniendo zeolita Y, la cual provee la función primaria de desintegración. Otros componentes actualmente incluyen:

- Promotores de combustión: Los promotores de combustión son usados para reducir las emisiones de CO y el quemado posterior (*afterburn*) en los regeneradores de FCC.
- Aditivo ZSM-5: El ZSM-5 incrementa los rendimientos de octano y olefinas ligeras. Existen más de 50 unidades comerciales de FCC usando ZSM-5, y se estima que este número aumente considerablemente conforme la demanda de olefinas ligeras continúe.

Las olefinas ligeras son usadas para producir alquilados y éteres como por ejemplo el MTBE, aunque en la actualidad éste último esté en desuso. Un reciente desarrollo en la tecnología de ZSM-5 es el uso de aditivos de alta actividad, los cuales han disminuido la compensación de catalizador (*makeup*) en al menos a la mitad.

Otro desarrollo en dicha tecnología son los aditivos ZSM-5 de alta selectividad, que desintegran menos gasolina y producen menos gas licuado de petróleo (LPG), para lograr el mismo incremento en octano. Este incremento es obtenido principalmente por una isomerización mejorada, de aquí que el octano aumenta más con ZSM-5 de alta selectividad que con ZSM-5 de alta actividad.

- Aditivos de desulfuración: Los aditivos de desulfuración promueven la oxidación de SO₂ a SO₃ en el regenerador, y la adsorción de SO₃ en alúmina, que es entonces transferido al riser. El SO₃ es reducido en el riser y en el agotador de catalizador a H₂S, para luego ser recuperado en la planta de gas.

Las emisiones de SO_x son reducidas arriba del 70% en la combustión total de CO, y por arriba del 50% en la combustión parcial de CO.

El catalizador es fabricado de acuerdo a las necesidades del cliente, lo que explica el que existan tantos "tipos" de catalizador como unidades de FCC. Las mayores modificaciones en la formulación de catalizadores incluyen a la zeolita y a la matriz.

- Contenido de zeolita: Ha habido un incremento constante en el contenido de zeolita en los catalizadores de FCC –desde un 10% en los años 60's hasta un 35% en la actualidad. Algunos de los catalizadores actuales contienen arriba del 50% de zeolitas.
- Tipo de zeolita: Hay muchos derivados de zeolita Y –básicamente son $\text{Na}_{56}[\text{SiO}_2]_{136}[\text{AlO}_2]_{56} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$. Estas variedades son hechas a través de cambiar las condiciones de síntesis, los pasos en el tratamiento e intercambio de agentes.

Mientras que la selectividad de coque, rendimientos y el octano son típicamente una simple función de la relación zeolita sílica-alúmina (o el tamaño de la celda unitaria (UCS)) y de la relación tierras raras-zeolita, hay catalizadores que ofrecen mejores resultados que la correlación promedio.

Los catalizadores de FCC pueden contener aditivos tales como ZSM-5, promotores de combustión, trampas de vanadio, agentes de transferencia de SO_x y algunos otros ingredientes. Alternativamente, estos agentes pueden ser usados como aditivos en partículas separadas. Sílica-alúmina, relleno de arcilla, o arcilla natural son usados para ayudar a mantener la partícula entera unida.

En la actualidad, uno de los mayores problemas cuando se procesan cargas de residuos es el de manejar una gran cantidad de carbón Conradson de residuo (CCR) y el nivel de metales en la alimentación. El CCR contribuye a la producción de coque (arriba del 75% del CCR se va a coque), de aquí la necesidad de mejores catalizadores para la selectividad de coque.

De los metales de alimentación, el níquel y el vanadio son los más problemáticos. El níquel cataliza reacciones laterales no deseadas para formar coque y gases secos, especialmente H_2 . El vanadio causa la destrucción irreversible del catalizador de FCC.

Existen dos líneas de desarrollo en el diseño de catalizadores comerciales para FCC de residuos (RFCC, por sus siglas en inglés), que no son necesariamente contradictorias.

El primer enfoque centra su importancia en una cuidadosa manufactura de la relación zeolita-actividad de la matriz. Al incrementar la actividad de la matriz se incrementa la conversión de los pesados pero hasta cierto punto; efectos no deseados, tales como mayor coque y gas seco, son predominantes.

La segunda línea se enfoca en la importancia en la manufactura del tipo de matriz de alúmina y la distribución del tamaño de poro, los cuales están relacionados con funciones específicas, como por ejemplo la reducción de cargas con importante contenido de parafinas asociadas a poros pequeños, etc.

Con la creciente importancia del tratamiento de cargas de residuos, materiales con poros más grandes han sido propuestos como catalizadores, mas ninguno de éstos con aperturas de poro más grandes que las zeolitas Y han mostrado hasta ahora una actividad de desintegración significativa o buena estabilidad hidrotérmica.

La tecnología en las matrices continúa mejorándose en términos de tolerancia a metales, mayor selectividad de desintegración de pesados y propiedades físicas.

I.1.3. La Vaporización de la carga de alimentación.

El proceso sucede de la siguiente forma. La carga precalentada es inyectada en la zona de la alimentación junto con el catalizador caliente proveniente del regenerador. Alrededor del 5%p de vapor de agua, el cual sirve como medio de atomización, también es inyectado en dicha zona junto con la carga precalentada. Para un diseño típico de un inyector de alimentación, el catalizador que fluye con una alta densidad entra en contacto con la carga a través del sistema de inyección de alta penetración. Las partículas de catalizador son recubiertas con una delgada capa del aceite y simultáneamente enfriadas conforme van fluyendo junto con la carga atomizada. Mientras tanto, la carga atomizada se vaporiza rápidamente debido al íntimo contacto con las partículas de catalizador caliente. El aumento en los vapores, por reacción y por vaporización, incluyendo el vapor de atomización, incrementa la velocidad y disminuye la densidad del sistema de flujo (Murphy, 1992).

El proceso inicial que ocurre en el fondo del reactor se convierte en un paso importante en la determinación del desempeño de la unidad, aún dominando la distribución y calidad de los productos (Mauleon y Corcelle, 1985, Murphy, 1992). Por lo que se deben considerar los efectos de la atomización de la alimentación, el patrón de flujo de la alimentación, y la vaporización de la carga. Una vaporización parcial de la carga genera un flujo en tres fases (catalizador, hidrocarburos líquidos, vapores de los hidrocarburos y vapor de agua) a la entrada de la región de la zona de inyección del riser de FCC y por alrededor de 3 a 4 m. Conforme la mezcla se mueve a lo largo del riser, la completa vaporización de la alimentación resulta en un flujo en dos fases (catalizador, vapores de los hidrocarburos y vapor de agua), que comienza a partir de los 3 a 4 m de la altura del riser.

La completa vaporización de la carga de alimentación en la unidad de FCC es importante por varias razones, entre las que se incluyen, el contacto eficiente entre el catalizador y el gasóleo, así como la minimización en el depósito de coque en algunas zonas del reactor. Toma mayor importancia cuando se procesan mayores cantidades de residuo, o las cargas se vuelven más pesadas.

Básicamente, el catalizador proveniente del regenerador es quien provee la totalidad del calor en la zona de reacción distribuyéndose en la siguiente forma (Mauleon, 1995):

- Calentar y vaporizar la carga líquida; 60-85% del total del calor suministrado,
- Calor de desintegración (endotérmico); 10-35%,
- Pérdidas de calor; 5%.

Convencionalmente, las unidades de FCC procesan alimentaciones de gasóleo de vacío, lo cual resulta en un balance calor que es “cómodo” desde el punto de vista del catalizador y metalúrgico. Pero, la inclusión de cargas más pesadas generalmente produce una cantidad en exceso de calor, que puede llevar a un pobre desempeño, a menos que el que operador tenga un cuidadoso entendimiento del balance de calor de la unidad.

Una rápida y completa vaporización muestra la ventaja de reducir drásticamente los riesgos de tener partículas de catalizador arrastradas con la carga, y tener rompimiento de la fase líquida a través de la suspensión en el reactor y provocar ensuciamiento y problemas de depósito de coque (McPherson, 1984). Una pobre atomización de la carga trae como consecuencia que la formación de gotas de líquido muy pesadas, esto es, de diámetros muy grandes (aprox. 80-150 μm) puedan ser levantadas y con esto causar la rápida desactivación del catalizador debido al depósito de coque, ya que al contacto con la superficie aquella gota que no se vaporizó, es muy difícil que logre hacerlo y por ello rápidamente se carbonizará para formar coque de duro grafito.

Una inyección adecuada de la alimentación resulta esencial para controlar el balance de calor en la unidad de FCC, es por ello que el perfeccionamiento en dicha tecnología debe dirigirse hacia aumentar la probabilidad de colisión entre el catalizador y las gotas de gasóleo, la vaporización instantánea de la alimentación finamente atomizada y el tiempo de residencia del catalizador.

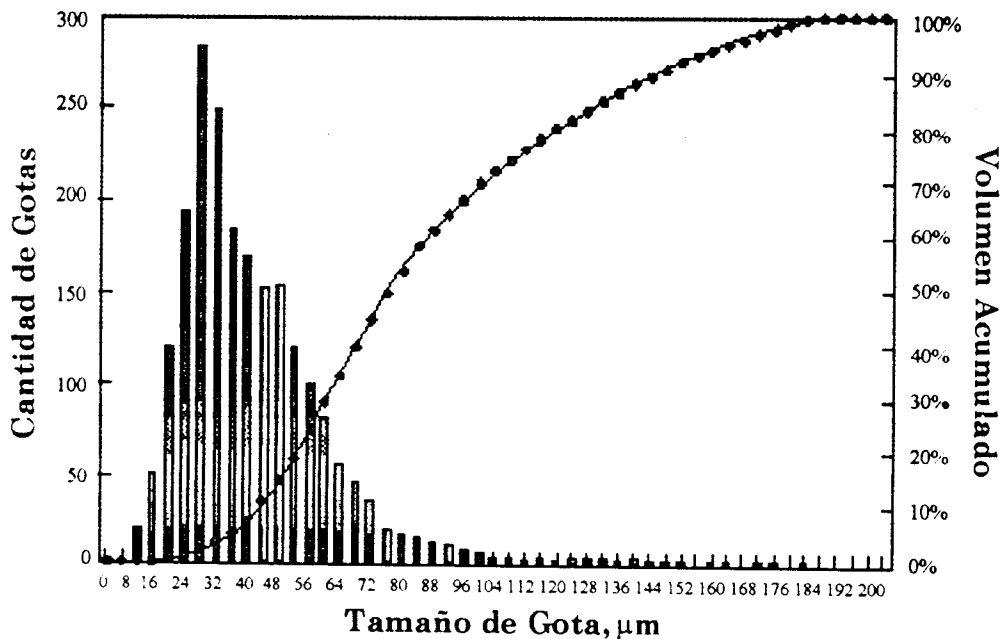


Figura I.2. Cantidad y volumen acumulado de gotas vs. Diámetro de gota (Welander, 2001).

Es en este mismo sentido que se busca que en los sistemas de inyección se logren diámetros de gotas cada vez más pequeños para que con ello se aumente el número de las mismas (ver Fig. I.2) y como consecuencia aumentar el área superficial de intercambio de calor para mejorar la vaporización, disminuir el número de partículas de catalizador requeridas para llevar a cabo este intercambio, disminuir el

tiempo necesario para completar la vaporización, además de disponer de una temperatura más uniforme que permita que los componentes vaporizados estén sometidos a la misma severidad de desintegración (Mauleon, 1989).

La inyección de la alimentación debe llevarse a cabo preferentemente bajo un régimen de flujo tapón en una fase diluida con una determinada aceleración para minimizar el retromezclado del catalizador y reducir la presencia de reacciones laterales no deseadas.

Este tipo de arreglo de flujo disminuye el tiempo de residencia del catalizador en la zona de inyección y facilita grandemente el mezclado homogéneo de las tres fases: gas-líquido-sólido. Cabría hacer mención que el retromezclado se debe a la transición entre flujo de fase densa a flujo de fase diluida transportada. Ahora bien, dicho arreglo también disminuye la producción de coque y gases ligeros para así beneficiar la de gasolina, además de que atenúa las perjudiciales propiedades de deshidrogenación de algunos metales pesados (v.g. Ni).

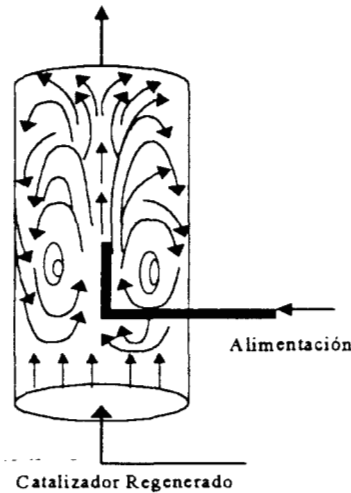


Figura I.3. Retromezclado en la zona de inyección.

Esta sola característica forma de inyección ha tenido como resultado la reducción de coque en el rango de 0.05 a 0.20 %p.

Así también, la rápida vaporización de la alimentación líquida produce efectos similares al reducir y distribuir más uniformemente el coque generado. Por otro lado, un sistema de menor presión y la adición masiva de vapor de agua tienen una influencia positiva. Una mayor temperatura en el catalizador es también deseable, pero puede resultar en desintegración por efecto térmico de los vapores, si la vaporización de la alimentación y el proceso de mitigación ("apagado") del catalizador son lentos.

Como ya se mencionó, una inadecuada vaporización conduce a la formación de gotas de líquido pesado, las cuales entrarán a otras partes del reactor de FCC. En el caso de los sistemas de "cama", la incompleta vaporización no es crítica desde el punto de vista operacional, ya que las gotas de líquido tienen oportunidad de reaccionar o absorberse en el catalizador, tanto en la fase densa como en la diluida una vez que salen del reactor.

Sin embargo, en unidades del tipo *riser*, oportunidades adicionales de contacto con el catalizador son minimizadas por diseño. Por lo tanto, cualquiera de las gotas de líquido formadas como resultado de una mala vaporización de la alimentación condensará en varias partes corriente abajo del reactor o del sistema de fraccionamiento. La condensación a coque en puntos lo suficientemente fríos de la línea de transferencia o en las superficies de metal enfriadas por vapor húmedo es común.

I.2. Definición del Problema.

Los esfuerzos que se encuentran en la literatura para tratar el problema de la vaporización de la carga de alimentación no son muchos (Mauleon, 1985, McClung, 1999, Theologos, 1997, Gao, 2001), además de ser muy específicos.

Si bien el trabajo de dichos autores es interesante, el enfoque con el cual se realiza la investigación es más hacia el aspecto hidrodinámico, analizando los efectos de la configuración y número de las boquillas de inyección (Theologos, 1993), el tamaño de la gota de líquido y concentración de la misma a lo largo de la zona de reacción (Gao, 2001). También existen algunos trabajos (Yang, 1998 y Arandes, 2000) sobre todo en control de procesos, en los cuales el proceso de la vaporización está incluido pero sin tratarse a detalle.

Es de esperarse que los parámetros, tanto de transporte como termodinámicos, puedan tener injerencia en el desarrollo de un modelo que pretenda simular los diversos procesos que se estén llevando al cabo dentro del reactor de FCC. El problema es por sí mismo complejo, ya que se tienen tres fases (gas-líquido-sólido) que en un momento, aunque por un muy corto intervalo de tiempo (entre 8 a 20 microsegundos; Mauleon, 1995) están en contacto, y en donde los fenómenos de transporte y termodinámicos son determinantes para lograr los requerimientos que la producción demanda.

Surge entonces la necesidad de conocer y comprender los efectos de dichos parámetros, que desde el punto de vista operacional también pueden tener algún impacto para el desempeño de las unidades de desintegración catalítica y en este caso en particular afectar al proceso de vaporización, el cual, como se ha mencionado tiene un lugar importante sobre todo en el balance de calor de la unidad de FCC.

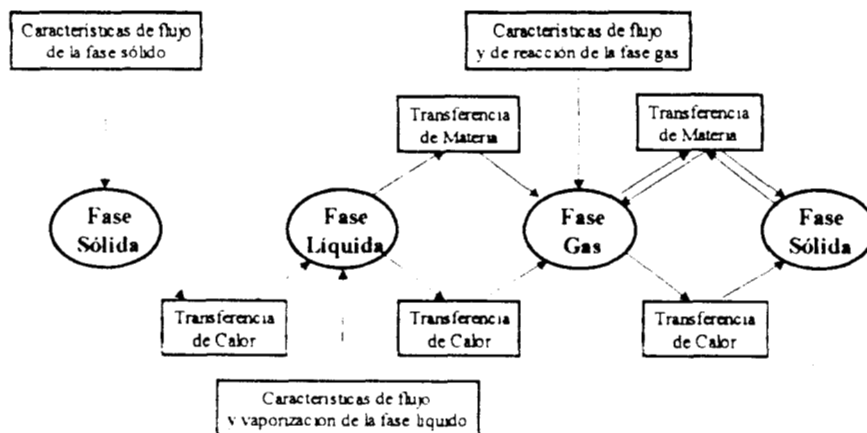


Figura I.4. Consideraciones en el modelamiento del riser de FCC.

Con relación a lo anterior, el modelo a desarrollar debe contener las siguientes interacciones: la interacción gas-líquido por transferencia de materia debida al proceso de vaporización que incluye el efecto termodinámico del equilibrio interfacial y, por otro lado, también el transporte de calor que se tiene por la acción principalmente del calor latente de vaporización. Se supone además que la interacción entre el sólido y el líquido es básicamente por transferencia de calor, en donde el primero suministra

calor sensible para elevar la temperatura del líquido hasta su punto de ebullición para posteriormente ceder calor latente que permita la vaporización de la alimentación. Finalmente, entre el gas y el sólido se tendrá la interacción dada por un calor sensible además de por un calor de reacción; el transporte de materia no se toma en cuenta, ya que se utilizará un modelo pseudohomogéneo.

I.3. Objetivos del Trabajo.

Partiendo de los motivos del trabajo y dados los antecedentes presentados, se pueden establecer tanto el objetivo general, así como los particulares:

I.3.1. Objetivo General.

Modelar y simular el estado estacionario de un reactor de desintegración catalítica considerando el Proceso de Vaporización de la carga de alimentación.

I.3.1.1 Objetivo(s) Particular(es).

- Realizar un análisis de las variables que pueden afectar al proceso de vaporización de la carga de alimentación, tales como: parámetros de transporte (coeficientes de transferencia de masa y calor), así como termodinámicos (constante de equilibrio interfacial y calor latente de vaporización).

Capítulo II

EL MODELO MATEMÁTICO

Una vez presentados los fundamentos en los cuales está enmarcado este trabajo, el siguiente paso será establecer las bases de modelación matemática para simular el comportamiento de la mezcla de flujo en el reactor de la unidad de FCC.

La descripción del sistema se realizará contemplando únicamente el reactor de desintegración catalítica de la unidad de FCC en estado estacionario. El esquema de la Fig. II.1 remarcado en línea punteada detalla la región de modelación.

A continuación se presentan los balances de materia y energía que describen el desempeño del proceso.

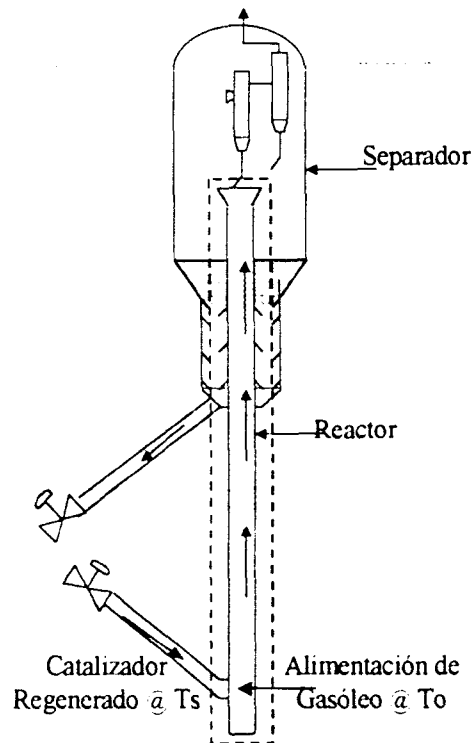


Figura II.1. Esquema del sistema a modelar.

II.1. Los Balances de Masa y Energía.

II.1.1. Modelo Cinético.

El proceso de desintegración catalítica consiste en un gran número de reacciones dado el gran número de especies reactivas. Para lograr una descripción que

resulte en cierta medida fácil de manejar en términos de productos que reflejen un interés comercial, se utiliza la técnica del agrupamiento en pseudocomponentes (*lumps*). Para el establecimiento de tales agrupamientos generalmente se toma como criterio la ebullición en un determinado rango de temperaturas de algún corte o fracción de petróleo. Los factores que se consideran al seleccionar el esquema de agrupamientos para describir un sistema reaccionante, de acuerdo a los trabajos realizados por Sapre y Krambeck (1991), son:

- a) Capacidad analítica: Lo cual, implica considerar agrupamientos que puedan ser medidos a costos razonables y con suficiente detalle para determinar su composición,
- b) Número de agrupamientos: Se deben seleccionar los productos de interés para así predecir su comportamiento en el proceso (rendimientos y propiedades).

Por otro lado, dicha selección también se puede hacer en términos de los cortes que comúnmente son manejados en las refinerías.

El modelo cinético empleado entonces, está basado en el trabajo de Araujo (2000) para la desintegración catalítica en un esquema de 6 lumps tomando en cuenta que las reacciones únicamente se llevan a cabo en la fase gas sobre la superficie del catalizador. Dicho esquema (Fig. II.2) resalta los cortes utilizados que a nivel industrial presentan gran importancia, ya sea como productos finales (gases ligeros, gasolina), o como aditivos o materia prima para la industria petroquímica (olefinas ligeras).

En este mecanismo se considera que tanto las reacciones del gasóleo como del aceite cíclico ligero (ACL) presentan una cinética de segundo orden (Blanding, 1953) y para el resto de los compuestos se tendrá una de primer orden, de acuerdo al trabajo de Weekman (1968).

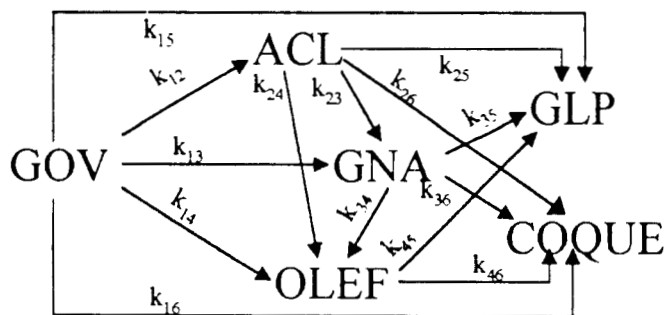


Figura II.2. Modelo cinético de 6 lumps.

En cuanto a la desactivación por depósito de coque (ϕ) se utilizará la expresión empírica derivada por Weekman y Nace (1979), la cual está basada en el trabajo realizado por Voorhies (1945). En dicha expresión, la desactivación se representa como una función exponencial que implica el tiempo de contacto entre la mezcla reaccionante y el catalizador, además depende también de un parámetro empírico α , el cual engloba la respuesta del catalizador y el tipo de alimentación de gasóleo. Esta expresión está dada en la ecuación II.1.

$$\varphi = e^{-\alpha t_c} \quad (\text{II.1})$$

donde φ = Función de desactivación,
 α = Parámetro empírico, s^{-1}
 t_c = Tiempo de contacto, s.

De esta forma, se pueden establecer las expresiones cinéticas que representen las velocidades de reacción de cada uno de los lumps considerados:

$$R_1 = -[k_{12} + k_{13} + k_{14} + k_{15} + k_{16}] \cdot C_1^{G^2} \cdot \varphi \quad (\text{II.2})$$

$$R_2 = [k_{12} C_1^{G^2} - (k_{23} + k_{24} + k_{25} + k_{26}) C_2^{G^2}] \cdot \varphi \quad (\text{II.3})$$

$$R_3 = \left[(k_{13} C_1^{G^2} + k_{23} C_2^{G^2}) - (k_{34} + k_{35} + k_{36}) C_3^G \right] \cdot \varphi \quad (\text{II.4})$$

$$R_4 = \left[(k_{14} C_1^{G^2} + k_{24} C_2^{G^2} + k_{34} C_3^G) - (k_{45} + k_{46}) C_4^G \right] \cdot \varphi \quad (\text{II.5})$$

$$R_5 = \left[(k_{15} C_1^{G^2} + k_{25} C_2^{G^2}) + k_{35} C_3^G + k_{45} C_4^G \right] \cdot \varphi \quad (\text{II.6})$$

$$R_6 = \left[(k_{16} C_1^{G^2} + k_{26} C_2^{G^2}) + k_{36} C_3^G + k_{46} C_4^G \right] \cdot \varphi \quad (\text{II.7})$$

Cabe recordar que en las anteriores expresiones se considera que la reacción únicamente se lleva a cabo en la fase gas sobre la superficie del catalizador, por ello es que las concentraciones másicas involucradas se expresan explícitamente en dicha fase, esto para evitar confusiones con la fase líquida. Las velocidades de reacción tienen como unidades $[\text{kg}_{\text{compuesto}} \cdot \text{kg}_{\text{catalizador}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$.

La constante de velocidad de reacción k_{ij} sigue la forma de la ecuación de Arrhenius:

$$k_{ij} = A_{ij} e^{-E_{a_{ij}} / R_G T}, \quad (\text{II.8})$$

siendo, obviamente, la temperatura del sólido una de las principales variables que determinan la velocidad con la que se estén efectuando las reacciones.

II.1.2. La Vaporización.

El problema de la vaporización es un fenómeno que ha representado bastantes dificultades, tanto en su comprensión como en su descripción matemática. En el presente caso, se tomaron los siguientes enfoques para lograr una representación adecuada.

Primeramente, se puede partir de la base que al momento que el líquido (gasóleo) es alimentado al reactor se forman pequeñas gotas (50-250 μm de diámetro) debido a la acción de las boquillas por las cuales es forzado a pasar, de esta forma y por la acción del calor proporcionado principalmente por el catalizador, una vez que ha alcanzado su temperatura de ebullición, la masa de líquido comienza a transferirse hacia la fase gas y por consiguiente el diámetro de la gota disminuye como función del tiempo. Lo anterior comúnmente se trabaja en teoría de combustión y ha sido descrito por Kuo (1986) y Glassman (1987), así como por Hayhurst y Nedderman (1987) de la siguiente forma:

$$\frac{dm_L}{dt} = -\dot{m} = 4\pi\rho_L r_d^2 \frac{dr_d}{dt} \quad (\text{II.9})$$

Además, como la gota de líquido está viajando a lo largo de la longitud del reactor, de la misma forma, el radio de la gota tendrá que disminuir debido a la evaporación de la misma, lo que se puede representar a través de la ecuación II.10.

$$\frac{dr_d}{dz} = \frac{dr_d}{dt} \frac{dt}{dz} = \frac{1}{u_L} \frac{dr_d}{dt} \quad (\text{II.10})$$

Ahora bien, ya se estableció que el cambio en la masa de la gota de líquido se debe principalmente al proceso de vaporización, esto a través de un flux másico del líquido hacia el gas; aunque es también posible pensar en que probables reacciones del líquido -el cual moja al catalizador-, se lleven a cabo sobre la superficie de éste. Un esquema de tales suposiciones se presenta en la Fig. II.3.

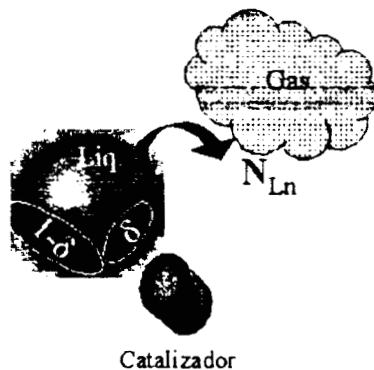


Figura II.3. Esquema de la vaporización.

Lo anterior, se puede representar matemáticamente como sigue,

$$-\frac{dm_L}{dt} = 4\pi r_d^2 \left[(1-\delta) N_{LT} + \frac{\delta}{a_v^{ls}} \sum_{k=1}^{NR_L} R_k^L \right] \quad (\text{II.11})$$

La variable δ , que representa una fracción de la superficie de la gota de líquido, es también una función de la posición. Como se observa en la Ecuación II.12 se asume que al ir variando, y en este caso decreciendo, la fracción volumétrica del líquido,

entonces la posibilidad para que se efectúen reacciones en la fase líquida también disminuye puesto que el diámetro de la gota de líquido es menor y por lo tanto la superficie disponible también lo será.

$$\delta(z) = \frac{\varepsilon_L(z)}{\varepsilon_L(z) + \varepsilon_g(z)} = \frac{\varepsilon_L(z)}{(1 - \varepsilon_s)} \quad (\text{II.12})$$

Por otro lado, al considerar la vaporización de la alimentación, esto hace que coexistan en un momento dado tres fases: gas-líquido-sólido, donde la fracción del sólido prácticamente se mantiene constante, mientras que la fracción volumétrica tanto del gas como del líquido estarán variando, lo que lleva a conocer la forma de tal variación.

La fracción del líquido está dada por la siguiente relación:

$$\varepsilon_L = \frac{V_L}{V_R} = \frac{N_d \frac{4}{3} \pi r_d^3}{V_R} \quad (\text{II.13})$$

Ya que básicamente se quiere determinar la variación de dicha fracción con respecto a la longitud, se tendrá entonces:

$$\frac{d\varepsilon_L}{dz} = \frac{N_d 4\pi r_d^2}{V_R} \frac{dr_d}{dz} \quad (\text{II.14})$$

sustituyendo la ecuación II.10 en II.14 se obtiene

$$\frac{d\varepsilon_L}{dz} = \frac{N_d \frac{4}{3} \pi r_d^3}{u_L V_R} \frac{3}{r_d} \frac{dr_d}{dt} \quad (\text{II.15})$$

reconociendo algunos términos, finalmente se llega a

$$\frac{d\varepsilon_L}{dz} = \frac{\varepsilon_L a_v^{lg}}{u_L} \frac{dr_d}{dt} \quad (\text{II.16})$$

Como la variación del radio de la gota de líquido está asociada al cambio de masa del mismo, se encuentra que es posible sustituir la ecuación II.11 en II.15, por lo tanto,

$$-\frac{d\varepsilon_L}{dz} = \frac{\varepsilon_L a_v^{lg}}{(\rho u)_L} \left[(1 - \delta) N_{LT} + \frac{\delta}{a_v^{ls}} \sum_{k=1}^{NR_i} R_k^L \right] \quad (\text{II.17})$$

La existencia de reacciones en la fase líquida es un fenómeno difícil de observar, no existiendo reportes en la literatura de mecanismos para establecer una cinética dada, aunque se supondría idéntica a la de la fase gas, sin embargo, para fines de este estudio se considerará que las reacciones en la fase líquida son despreciables ($\delta = 0$) y sólo ocurren entre el gas y el catalizador. De esta manera, la ecuación II.17 se simplifica para dar

$$-\frac{d\varepsilon_L}{dz} = \frac{\varepsilon_L a_v^k}{(\rho u)_L} [N_{LT}] \quad (II.18)$$

Por otro lado, la fracción volumétrica del líquido disminuye en la misma proporción que la fracción volumétrica del gas aumenta, así

$$-\frac{d\varepsilon_L}{dz} = \frac{d\varepsilon_g}{dz} \quad (II.19)$$

Establecidas las anteriores ecuaciones, es necesario expresar el flux de líquido debido a la vaporización. Para realizar esto, se empleará un procedimiento similar al seguido por Taylor y Krishna (1993), para la transferencia simultánea de masa y energía interfacial. Esquemáticamente se puede ver de la siguiente manera (Fig. II.4):

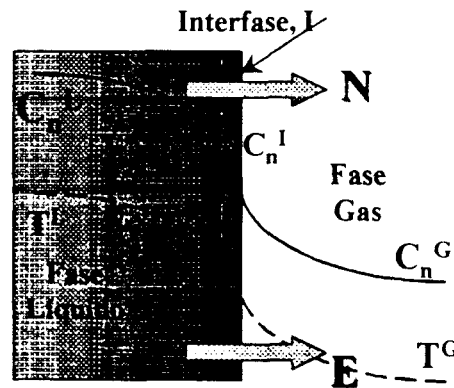


Figura II.4. Perfiles de transferencia de calor y masa interfaciales.

El flux de masa de líquido que se está evaporando sigue las siguientes expresiones:

$$N_{Ln} = k_L (C_n^L - C_n^I) + x_n N_{LT} \quad (II.20)$$

$$N_{Gn} = k_g (C_n^I - C_n^G) + y_n N_{GT} \quad (II.21)$$

en donde se pueden distinguir una parte difusiva y otra parte convectiva. Para la parte difusional se ha hecho uso de los coeficientes de transferencia de masa.

En la interfase líquido-vapor se tiene la continuidad de los fluxes de masa por componente

$$\mathbb{N}_{Ln} = \mathbb{N}_{In} = \mathbb{N}_{Gn} \quad (\text{II.22})$$

y de los fluxes de masa totales

$$\mathbb{N}_{LT} = \mathbb{N}_{IT} = \mathbb{N}_{GT} \quad (\text{II.23})$$

Ahora, para los fluxes de energía se tiene que

$$E_{LT} = q_L + \sum_{n=1}^{NC_L} H_n^L \mathbb{N}_{Ln} \quad (\text{II.24})$$

$$E_{GT} = q_G + \sum_{i=1}^{NC_G} H_n^G \mathbb{N}_{Gn} \quad (\text{II.25})$$

Los fluxes de calor en ambas fases están dados por

$$q_L = h_L (T_L - T_I) \quad (\text{II.26})$$

$$q_G = h_G (T_I - T_G) \quad (\text{II.27})$$

También se tendrá la continuidad de los fluxes de energía a lo largo de la interfase L-G

$$E_L = E_I = E_G \quad (\text{II.28})$$

De esta forma, cuando se igualan II.24 y II.25 se tiene que

$$q_L - q_G = \sum_{n=1}^{NC_L} \mathbb{N}_{Ln} (H_n^G - H_n^L) \quad (\text{II.29})$$

simplificando

$$h_{ig} (T_L - T_G) = \sum_{n=1}^{NC_L} \lambda_n \mathbb{N}_{Ln} \quad (\text{II.30})$$

Ahora, si se multiplica de ambos lados la ecuación II.20 por λ_n y se aplica la sumatoria, entonces

$$\sum_{n=1}^{NC_L} \lambda_n \mathbb{N}_{Ln} = K_L \sum_{n=1}^{NC_L} \lambda_n (k_n^{eq} C_n^L - C_n^G) + \mathbb{N}_{LT} \sum_{n=1}^{NC_L} \lambda_n x_n \quad (\text{II.31})$$

que al igualar con II.30 se obtiene

$$N_{LT} = \frac{1}{\sum_{n=1}^{NC_L} \lambda_n x_n} \left[h_{lg} (T_L - T_G) - K_L \sum_{n=1}^{NC_L} \lambda_n (k_n^{eq} C_n^L - C_n^G) \right] \quad (II.32)$$

Debe notarse que tanto en la ecuación II.31 como en la II.32 se ha hecho uso de un coeficiente de transferencia de masa global K_L , el cual queda definido por la siguiente relación:

$$K_L = \left(\frac{1}{k_G} + \frac{k^{eq}}{k_L} \right)^{-1} \quad (II.33)$$

asimismo se emplea una constante de equilibrio interfacial, la cual relaciona las concentraciones al equilibrio en la interfase (Ec. II.34), así como también se está haciendo uso de un coeficiente global de transferencia de calor.

$$k_n^{eq} = \frac{C_n^G}{C_n^L} \quad (II.34)$$

Con esto se obtiene una expresión que utiliza variables que son medibles y que no están en función de las condiciones interfaciales, que de otro modo tendría como consecuencia el uso de un algoritmo iterativo que permitiese estimar tales variables y que por tanto resultaría en un mayor consumo de tiempo de cómputo.

Se puede ver en la ecuación II.32, que el flux de líquido debido a la evaporación está involucrando a los balances de masa y energía en forma simultánea, lo cual tiene sentido debido a que las fuerzas motrices en tal proceso son, por un lado el gradiente de concentraciones entre las fases líquida y gas donde el líquido transfiere el calor latente hacia el gas, así como también el gradiente de temperaturas.

II.1.3. El Reactor de Desintegración Catalítica.

El modelo que se considera está basado en una operación adiabática del reactor de FCC, el cual se comporta como un lecho transportado, tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

- ♦ La mezcla de reacción que contiene a la mezcla vapor-líquido y al catalizador se comporta como un lecho transportado en flujo pistón,
- ♦ No existen pérdidas de calor y el reactor de FCC es adiabático,
- ♦ El tiempo de residencia de la mezcla está en el intervalo de 3-10 segundos,
- ♦ Las reacciones de desintegración llevadas a cabo sobre la superficie del catalizador son endotérmicas y se definen en la fase fluida siguiendo una descripción pseudohomogénea, excepto la formación y depósito de coque, que sí se da sobre el catalizador,

- ◆ Las fases fluida y sólida se mueven con diferente velocidad dentro del reactor,
- ◆ La transferencia de masa total del líquido hacia el gas está englobada dentro del proceso de vaporización.

En el presente caso, solamente se considerarán las variaciones en la dirección axial, tomando en cuenta que un régimen turbulento permite despreciar el transporte convectivo en las direcciones radial y angular, i.e. flujo unidireccional sin retromezclado.

II.1.3.1. Balances de Masa.

Los balances de materia que se desarrollan están dados en términos de concentraciones másicas de los componentes, de acuerdo a la fase que se esté considerando. Así entonces para la fase líquida

$$\frac{d}{dz}(\varepsilon_L u_L C_n^L) = -\varepsilon_L a_v^{lg} N_{Ln} \quad n=1 \quad (II.35)$$

y para la fase gas

$$\frac{d}{dz}(\varepsilon_G u_G C_n^G) = \varepsilon_G \rho_b R_{Gn} + \varepsilon_G a_v^{lg} N_{Ln} \quad n=1,2,3,4,5 \quad (II.36)$$

En las ecuaciones II.35 y II.36 se puede dar uno cuenta que lo que el líquido está perdiendo debido a la evaporación lo está ganando el gas, además de las reacciones que se están efectuando una vez que han aparecido los primeros vapores. En el líquido se hace la suposición de que únicamente el gasóleo (como único *lump*) es el componente que se evapora. Si se considera que la carga de alimentación está formada por más de un *lump* entonces su evaporación debe describirse como uno de los varios agrupamientos que componen a la carga.

Con respecto a la fase sólida (catalizador), la ecuación de continuidad que describe el depósito de coque sobre la superficie del catalizador será

$$\varepsilon_S u_S \frac{dC_6}{dz} = \varepsilon_G \rho_b R_6 \quad (II.37)$$

II.1.3.2. Balances de Energía.

En la misma forma, se plantea el balance de energía para cada fase considerada tomando en cuenta un comportamiento adiabático del reactor de desintegración. Para el líquido se tiene

$$\begin{aligned}
 Cp_L \frac{d}{dz} (\varepsilon_L \rho_L u_L T_L) = & \varepsilon_L h_s \alpha_v^s (T_S - T_L) - \varepsilon_L h_g \alpha_v^g (T_L - T_G) \\
 & - \varepsilon_L K_L \alpha_v^g \sum_{n=1}^{NC_L} \lambda_n (k_n^{eq} C_n^L - C_n^G)
 \end{aligned} \quad (II.38)$$

en la fase gas

$$\begin{aligned}
 Cp_G \frac{d}{dz} (\varepsilon_G \rho_G u_G T_G) = & \varepsilon_G h_g \alpha_v^s (T_S - T_G) + \varepsilon_G h_g \alpha_v^g (T_L - T_G) \\
 & + \varepsilon_L K_L \alpha_v^g \sum_{n=1}^{NC_L} \lambda_n (k_n^{eq} C_n^L - C_n^G)
 \end{aligned} \quad (II.39)$$

y en el sólido

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_S (\rho u)_S Cp_S \frac{dT_S}{dz} = & -\varepsilon_L h_s \alpha_v^s (T_S - T_L) - \varepsilon_G h_g \alpha_v^s (T_S - T_G) \\
 & - \varepsilon_L K_L \alpha_v^g \sum_{n=1}^{NC_L} \lambda_n (k_n^{eq} C_n^L - C_n^G) - \rho_b \sum_{i=1}^{NR} (\Delta H_r \cdot R)_i
 \end{aligned} \quad (II.40)$$

Para estimar la velocidad de la fase líquida a lo largo del reactor se emplea su ecuación de continuidad, en donde se ve que se hace necesario también calcular la densidad de dicha fase, teniendo entonces respectivamente

$$u_L = \frac{F_{GOL}}{\varepsilon_L \rho_L A_F} \quad (II.41)$$

$$\frac{1}{\rho_L} = \sum_{n=1}^{NC_L} \frac{x_n}{C_n^L} \quad (II.42)$$

Para el caso de la velocidad de la fase gaseosa se puede partir de la suposición de la existencia de una diferencia relativa de velocidades entre dicha fase y la fase líquida como resultado del proceso de evaporación mismo. Esta diferencia relativa de velocidades o "deslizamiento" (haciendo analogía con el deslizamiento de velocidades entre el gas y el sólido que se emplea en los reactores de FCC) hace que al momento de que se está formando el gas éste deje a la gota con una mayor velocidad con respecto al líquido debido a que posee una densidad menor. Además, este gas con mayor velocidad arrastra a la gota de líquido a lo largo del reactor mientras la vaporización prosigue. Por otro lado, algunos investigadores como Kim (1992) y Safoniuk (1999) si bien no trabajan con sistemas con las mismas características como el aquí utilizado sí lo hacen con sistemas de tres fases en lechos fluidizados empleando una diferencia de entre un 10% y un 40% más grande para la velocidad del gas sobre la del líquido para experimentos de análisis de coeficientes de dispersión así como de escalamiento hidrodinámico, respectivamente.

De acuerdo a lo anterior, se puede tener:

$$S_{LG} = \frac{u_L}{u_G} \quad (\text{II.43})$$

en donde S_{LG} es el factor de deslizamiento entre ambas fases, el cual como una de sus características puede ser función del diámetro de la gota de líquido, así como de la densidad y la fracción volumétrica de las fases. Como consecuencia también es útil calcular la densidad de la fase gaseosa para lo cual se emplea la siguiente expresión:

$$\rho_G = \sum_{n=1}^{NC} C_n^G \quad (\text{II.44})$$

Ahora bien, las ecuaciones II.35 a II.40 estarán sujetas a las siguientes condiciones de frontera:

$$C_{1L}(0) = C_{1L}^\circ \quad (\text{II.45})$$

$$C_n^G(0) = 0 \quad \text{para los } lumps: n = 2, 3, 4, 5, \dots \quad (\text{II.46})$$

$$C_6(0) = C_6^\circ \quad (\text{II.47})$$

$$T_L(0) = T_L^\circ \quad (\text{II.48})$$

$$T_S(0) = T_S^\circ \quad (\text{II.49})$$

En el momento en que inicia la vaporización del líquido, la temperatura del gas debe ser igual a la del líquido, esto es

$$T_G(z_{vap}) = T_L(z) \quad (\text{II.50})$$

donde z_{vap} es la distancia a la cual inicia la evaporación.

II.1.4. El Modelo Adimensional.

En la solución de las ecuaciones presentadas resulta más conveniente formularlas con respecto a variables de referencia, lo que hace que se obtengan expresiones con grupos adimensionales que conllevan un determinado significado físico, describiendo mecanismos de transporte y de reacción. De nueva cuenta se hace mención de que para el presente estudio se toma la suposición de que en el líquido únicamente el gasóleo es el componente que se evapora, de acuerdo a esto, las siguientes ecuaciones consideran ya tal suposición.

A continuación se definen las siguientes variables adimensionales:

Concentración másica adimensional en el líquido: $X_1 = \frac{C_1}{C_1^0}$, en el gas: $Y_n = \frac{C_n^G}{C_1^0}$,

Temperatura adimensional en el líquido: $\theta_L = \frac{T_L}{T_0}$, en el gas: $\theta_G = \frac{T_G}{T_0}$,

Longitud adimensional del reactor: $\xi = \frac{Z}{L_R}$,

Constantes cinéticas adimensionales: $\hat{k}_n = \frac{k_n}{k_{12}^0}$,

Velocidad adimensional en el líquido: $v_G = \frac{u_G}{u_{REF}}$, en el gas: $v_L = \frac{u_L}{u_{REF}}$,

De esta forma, al sustituir dichas variables en las ecuaciones obtenidas previamente se genera el modelo adimensional, el cual se presenta a continuación:

II.1.4.1. Balances de Masa Adimensionales.

En el líquido:

$$\frac{dX_1}{d\xi} = -\frac{X_1}{\varepsilon_L} \frac{d\varepsilon_L}{d\xi} - \frac{EVAP}{v_L} (k_1^{eq} X_1 - Y_1) \quad (II.51)$$

En el gas:

$$\frac{dY_1}{d\xi} = -\frac{Y_1}{\varepsilon_G} \frac{d\varepsilon_G}{d\xi} + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_G} \frac{EVAP}{v_G} (k_1^{eq} X_1 - Y_1) - \frac{Da_2}{v_G} [\hat{k}_{12} + \hat{k}_{13} + \hat{k}_{14} + \hat{k}_{15} + \hat{k}_{16}] \cdot Y_1^2 \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (II.52)$$

$$\frac{dY_2}{d\xi} = -\frac{Y_2}{\varepsilon_G} \frac{d\varepsilon_G}{d\xi} + \frac{Da_2}{v_G} [\hat{k}_{12} Y_1^2 - (\hat{k}_{23} + \hat{k}_{24} + \hat{k}_{25} + \hat{k}_{26}) Y_2^2] \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (II.53)$$

$$\frac{dY_3}{d\xi} = -\frac{Y_3}{\varepsilon_G} \frac{d\varepsilon_G}{d\xi} + \frac{1}{v_G} [Da_2 (\hat{k}_{13} Y_1^2 + \hat{k}_{23} Y_2^2) - Da_1 (\hat{k}_{34} + \hat{k}_{35} + \hat{k}_{36}) Y_3] \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (II.54)$$

$$\frac{dY_4}{d\xi} = -\frac{Y_4}{\varepsilon_G} \frac{d\varepsilon_G}{d\xi} + \frac{1}{v_G} [Da_2 (\hat{k}_{14} Y_1^2 + \hat{k}_{24} Y_2^2) + Da_1 (\hat{k}_{34} Y_3 - \{\hat{k}_{45} + \hat{k}_{46}\} Y_4)] \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (II.55)$$

$$\frac{dY_5}{d\xi} = -\frac{Y_5}{\varepsilon_G} \frac{d\varepsilon_G}{d\xi} + \frac{1}{v_G} [Da_2 (\hat{k}_{15} Y_1^2 + \hat{k}_{25} Y_2^2) + Da_1 (\hat{k}_{35} Y_3 + \hat{k}_{45} Y_4)] \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (II.56)$$

En el sólido:

$$\frac{dY_6}{d\xi} = \frac{\varepsilon_G}{\varepsilon_S} [Da_2 (\hat{k}_{16} Y_1^2 + \hat{k}_{26} Y_2^2) + Da_1 (\hat{k}_{36} Y_3 + \hat{k}_{46} Y_4)] \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (II.57)$$

El cambio en la fracción volumétrica queda como sigue

$$-\frac{d\varepsilon_L}{d\xi} = \varepsilon_L \left[Q_{LG} \cdot R_{QL} \cdot (\theta_L - \theta_G) - Q_{EVL} \cdot R_{QL} \cdot (k_1^{eq} X_1 - Y_1) \right] \quad (II.58)$$

II.1.4.2. Balances de Energía Adimensionales.

En el líquido:

$$\frac{d\theta_L}{d\xi} = -\frac{\theta_L}{\varepsilon_L} \frac{d\varepsilon_L}{d\xi} + Q_{SL} (\theta_S - \theta_L) - Q_{LG} (\theta_L - \theta_G) - Q_{EVL} (k_1^{eq} X_1 - Y_1) \quad (II.59)$$

En el gas:

$$\frac{d\theta_G}{d\xi} = -\frac{\theta_G}{\varepsilon_G} \frac{d\varepsilon_G}{d\xi} + Q_{SG} (\theta_S - \theta_G) + Q_{GL} (\theta_L - \theta_G) + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_G} Q_{EVG} (k_1^{eq} X_1 - Y_1) \quad (II.60)$$

En el sólido:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_S}{d\xi} = & -\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_S} Q_{LS} (\theta_S - \theta_L) - \frac{\varepsilon_G}{\varepsilon_S} Q_{GS} (\theta_S - \theta_G) - \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_S} Q_{EVS} (k_1^{eq} X_1 - Y_1) \\ & - \frac{\varepsilon_G}{\varepsilon_S} \left[\begin{aligned} & (\beta_{12} \hat{k}_{12} + \beta_{13} \hat{k}_{13} + \beta_{14} \hat{k}_{14} + \beta_{15} \hat{k}_{15} + \beta_{16} \hat{k}_{16}) Y_1^2 + \\ & (\beta_{23} \hat{k}_{23} + \beta_{24} \hat{k}_{24} + \beta_{25} \hat{k}_{25} + \beta_{26} \hat{k}_{26}) Y_2^2 \\ & + (\beta_{34} \hat{k}_{34} + \beta_{35} \hat{k}_{35} + \beta_{36} \hat{k}_{36}) Y_3 + (\beta_{45} \hat{k}_{45} + \beta_{46} \hat{k}_{46}) Y_4 \end{aligned} \right] \end{aligned} \quad (II.61)$$

En la siguiente tabla se definen los grupos adimensionales utilizados en las ecuaciones anteriores

Tabla II.1. Grupos Adimensionales

Números de Damköhler			
$Da_2 = \frac{L_R \rho_b C_1^0 k_{12}^0}{u_{REF}}$	$Da_1 = \frac{L_R \rho_b k_{12}^0}{u_{REF}}$	$Da_2^* = \frac{L_R \rho_b C_1^0 k_{12}^0}{u_S}$	$Da_1^* = \frac{L_R \rho_b k_{12}^0}{u_S}$
Relaciones de Calor			
$R_{QL} = \frac{C_{PL} T_0}{\lambda_1}$	$Q_{SL} = \frac{h_{Ls} a_v^L L_R}{(\rho u)_L C_{PL}}$	$Q_{LG} = \frac{h_{Lg} a_v^L L_R}{(\rho u)_L C_{PL}}$	$Q_{EVL} = \frac{K_L a_v^L C_1^0 \lambda_1 L_R}{(\rho u)_L C_{PL} T_0}$
Relación de Masa	$Q_{SG} = \frac{h_{Gs} a_v^S L_R}{(\rho u)_G C_{PG}}$	$Q_{GL} = \frac{h_{Lg} a_v^L L_R}{(\rho u)_G C_{PG}}$	$Q_{EVG} = \frac{K_L a_v^L C_1^0 \lambda_1 L_R}{(\rho u)_G C_{PG} T_0}$
$EVAP = \frac{\rho_b K_L a_v^L L_R}{u_{REF}}$	$Q_{LS} = \frac{h_{Ls} a_v^L L_R}{(\rho u)_S C_{PS}}$	$Q_{GS} = \frac{h_{Gs} a_v^S L_R}{(\rho u)_S C_{PS}}$	$Q_{EVS} = \frac{K_L a_v^L C_1^0 \lambda_1 L_R}{(\rho u)_S C_{PS} T_0}$
Calor por Reacción			
$\psi = \frac{\Delta H r_m C_1^0}{\rho_S C_{PS} T_0} \quad \beta_i = [Da_2^* \text{ o } Da_1^*] \cdot \psi_i$			

Una vez obtenido el modelo en su forma adimensional y al haber reconocido grupos de parámetros que determinan relaciones de transporte, es posible proceder a su solución numérica.

II.2. Solución Numérica.

La solución analítica de las ecuaciones II.51 a II.61 resulta una tarea bastante complicada de emprender, por lo que es necesario utilizar algún método numérico. En el presente caso, para la solución del conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias no-lineales se empleó el Método de Runge-Kutta de 4to. orden (Finalyson, 1980).

Dicho método suele ser muy confiable sobre todo para funciones que son bien comportadas. En este estudio se demuestra que el proceso que se pretende simular, presenta cambios abruptos, de lo cual se desprende la probable existencia de problemas de rigidez, sin embargo no se realizó ningún estudio en esta dirección.

II.3. Efectos de los Parámetros de Transporte y Termodinámicos.

Se sabe que el desempeño de las unidades de FCC depende en gran parte de la transferencia de calor, así como de la de materia, es por ello el interés de conocer los

efectos de los coeficientes de transferencia de calor entre las distintas fases, a saber sólido-líquido, líquido-gas, y sólido-gas; el coeficiente de transferencia de materia y la constante de equilibrio entre el líquido y el gas, y finalmente el calor latente de vaporización de la carga de alimentación.

En la Figura II.5 se hace una representación esquemática de la interacción entre las distintas fases:

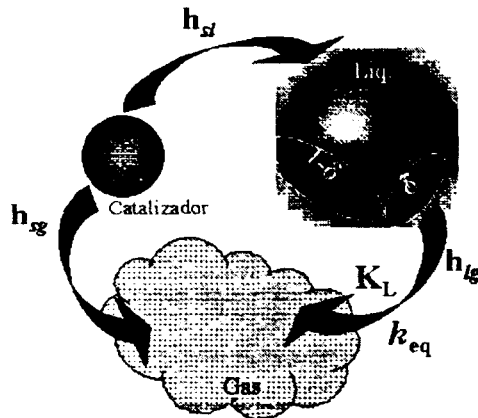


Fig. II.5. Interacción entre los parámetros de transporte.

Ahora bien, esta descripción se puede realizar por separado para cada uno de los coeficientes, pero sin hacer a un lado el efecto que traen consigo el resto de los parámetros, esto es, sin perder de vista el efecto global. A continuación se mencionan los efectos esperados para cada uno de los parámetros a estudiar.

II.3.1. Coeficiente de Transferencia de Calor Sólido-Líquido.

Al variar dicho parámetro se podrían esperar los siguientes comportamientos:

- Si h_{sl} aumenta, asimismo lo hará la tasa con la que se transfiere el calor del sólido hacia el líquido, de aquí que la gota de líquido incremente su temperatura con mayor rapidez y con ello se iguale en la misma forma la presión de vapor del líquido hasta el punto en que comienza la vaporización. Como consecuencia la formación de vapores se produce en una posición más próxima a la entrada de la alimentación aumentando con esto el tiempo de contacto entre las fases gas y sólida lo que promovería una mayor formación de productos.
- Por el otro lado, se esperaría el efecto contrario al utilizar coeficientes de transferencia pequeños, puesto que la velocidad de transferencia es más lenta lo que finalmente podría llevar a tener rendimientos menores en los productos de reacción.

II.3.2. Coeficiente de Transferencia de Calor Líquido-Gas.

Cuando la tasa con la que se transfiere el calor desde el líquido hacia el gas se realiza en forma lenta, esto es, a bajos coeficientes, el aumento en la temperatura del

gas a través del líquido también es lento, sin embargo, debido a la presencia del catalizador el gas puede incrementar su temperatura y con ello promover el fraccionamiento hacia más productos.

Para el caso contrario, con coeficientes más grandes la transferencia de calor entre las fases puede ser tan rápida que desde el momento en que se alcanza el punto de ebullición del líquido inmediatamente la mayor parte del contenido calorífico pasa hacia el gas, además de que la temperatura entre ambas fases debería ser similar, lo cual no permitiría un mayor calentamiento de la fase gaseosa haciendo que la distribución de productos pueda ser menor ya que el sólido en cierta forma tenderá a igualar tales niveles de temperatura.

II.3.3. Coeficiente de Transferencia de Calor Sólido-Gas.

Una variación en este coeficiente se vería reflejada en el perfil de rendimiento de los productos, ya que, por ejemplo, al transferir con mayor rapidez el calor que el sólido provee para que se efectúen las reacciones de desintegración, para el caso del gasóleo se estaría favoreciendo su fraccionamiento hacia los demás productos puesto que la cantidad de calor en un determinado tiempo es mayor (i.e. a los primeros metros del reactor), lo que además traería como consecuencia que se produzcan también más productos ligeros, puesto que al haber en un principio más productos el tiempo de contacto para éstos crecería y así conducir la desintegración hacia fracciones más ligeras. Lo que para el caso de tasas de transferencia más bajas implicaría que al ser más lento dicho proceso la formación de productos más ligeros, por ejemplo, LPG, y coque se esperarían menores rendimientos debido precisamente a dicho efecto.

II.3.4. Coeficiente de Transferencia de Materia.

El coeficiente de transferencia de materia será una medida por medio de la cual la velocidad con la que se transfiere el líquido hacia el gas puede ser regulada una vez que ha comenzado la vaporización.

Si la velocidad de transferencia enfrenta una resistencia a su paso, esto es, el transporte del líquido hacia el gas se realiza a una baja velocidad, recordando además que se cuenta con la presencia del catalizador, puede llegar a suceder que ese líquido adquiera una mayor cantidad de energía dado precisamente la baja tasa de transporte y con ello mejorar en un momento dado la vaporización. Por el contrario, al utilizar altas tasas de transferencia de materia se tiene que tan rápido como se alcanza la temperatura de ebullición el líquido pasa hacia el gas sin ninguna restricción, no permitiendo efectos caloríficos adicionales como los antes mencionados, por ende el nivel de temperaturas que se lograría no daría lugar a la formación de productos de desintegración más ligeros y por lo tanto, bajos rendimientos.

II.3.5. Constante de Equilibrio Interfacial.

La constante de equilibrio al ser una función de la composición y de la temperatura del gasóleo líquido, obviamente cambiará cuando alguna de dichas variables lo hagan.

La constante de equilibrio también indica la tendencia con la cual el líquido pasa hacia el gas, por lo que al aumentar dicha tendencia, lo que se traduce en un valor más grande de la constante se esperaría que la concentración del gasóleo líquido descienda con mayor rapidez y por lo tanto se consuma en un intervalo de longitud más corto, así como también que el equilibrio entre ambas fases se logre más rápidamente.

Si como en los casos anteriores la transferencia se da en forma muy rápida entonces es probable que la temperatura de los gases de salida descienda provocando que la distribución de productos también lo haga, ya que no habría el nivel de temperatura necesario que permita un mayor fraccionamiento, principalmente del gasóleo producto de la vaporización.

II.3.6. Calor Latente de Vaporización.

El calor latente de vaporización es una propiedad de la carga de alimentación, ya que al ser ésta más pesada, como está siendo la tendencia de los crudos mexicanos, por ende requerirá de una mayor cantidad de calor para lograr que se vaporice. Ahora bien, hay que recordar que el catalizador es el medio por el cual se suministra calor a todo el proceso y, por ejemplo, si se incrementa el calor-necesario para la vaporización de la alimentación, necesariamente tiene que disminuir la cantidad de calor para las reacciones de desintegración, de aquí que se espere que la formación de gases ligeros ($C_1 - C_4$) y coque pueda ser menor.

De lo anterior, se puede intuir que al tratar cargas más pesadas, la distribución de productos como ACL y gasolina aumentará, sin embargo, no se debe olvidar que al requerir más calor para la vaporización, éste de alguna forma redundará en las condiciones de operación del proceso que puedan ser más severas.

En el Apéndice B se presentan los resultados obtenidos de las simulaciones al variar cada uno de los parámetros anteriores.

Capítulo III

SIMULACIÓN DEL REACTOR DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la simulación del reactor de desintegración catalítica en estado estacionario. Primeramente, se verán los comportamientos derivados de un caso base, en donde se utiliza la información de las condiciones de operación de una refinería de PEMEX en particular.

Posteriormente, un análisis de las variables de operación más importantes permitirá esclarecer la sensibilidad del modelo al cambio de éstas determinando el desempeño de la unidad de desintegración.

III.1. Simulación del Caso Base.

A continuación se presentan los resultados del caso base, el cual cuenta con los siguientes parámetros (Tabla III.1):

Tabla III.1. Parámetros empleados en la simulación del caso base.

Reacción	Cinética			Parámetros de Transporte
	Aa*	Ea, kcal/kg	ΔH_r , kcal/kg	
GOV-ACL	7.863E-03	1.050E+04	8.00E-01	$K_L = 4.00E-02 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$
GOV-GNA	9.080E-02	1.190E+04	6.00E-01	$h_{sl} = 1.00E-03 \text{ kcalm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$
GOV-OLEF	1.000E-02	1.290E+04	5.50E-01	$h_{lg} = 8.32E-01 \text{ kcalm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$
GOV-C ₄ ⁻	1.000E-01	1.500E+04	4.00E-01	$h_{gs} = 1.18E-00 \text{ kcalm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$
GOV-COQUE	2.300E-03	1.750E+04	5.00E-01	$d_{gota} = 6.00E-05 \text{ m}$
ACL-GNA	1.850E+00	1.290E+04	7.00E-01	
ACL-OLEF	1.000E-01	1.350E+04	6.50E-01	
ACL-C ₄ ⁻	7.500E-01	1.470E+04	5.80E-01	
ACL-COQUE	4.660E-02	1.500E+04	4.40E-01	
GNA-OLEF	1.005E+00	1.060E+04	6.40E-01	
GNA-C ₄ ⁻	3.500E-01	1.320E+04	5.90E-01	
GNA-COQUE	2.050E-02	1.620E+04	5.20E-01	
OLEF-C ₄ ⁻	3.550E-02	1.150E+04	5.00E-01	
OLEF-COQUE	5.100E-03	1.200E+04	4.50E-01	
				Parámetros Termodinámicos
				$k_{eq} = 0.72$
				$\Delta H_v^{GOV} = 61.17 \text{ kcal/kg}$

* $(\text{m}^3)/\text{kg}\cdot\text{cat}\cdot\text{kg}_a\cdot\text{s}$ ó $\text{m}^3/\text{kg}_a\cdot\text{s}$

Los coeficientes de transferencia de masa y de calor entre las distintas fases fueron obtenidos a través del uso de correlaciones adecuadas a las condiciones de operación del proceso, dichas correlaciones se encuentran en el Apéndice A. El calor de vaporización para el gasóleo, así como la constante de equilibrio fueron obtenidas de Nelson (1958) según las propiedades características de la alimentación empleada.

De acuerdo con estos parámetros se obtuvieron los siguientes perfiles de concentración de productos (en fracción peso) en la fase gas (Fig. III.1). De donde se puede apreciar que es en los primeros metros del reactor en donde se están llevando a cabo la mayor parte de las reacciones, ya que después de 10 metros la variación de la concentración de los productos no es muy significativa. De la misma forma se puede ver cómo es que la concentración del gasóleo en la fase vapor debido a su vaporización aumenta rápidamente en los primeros centímetros para posteriormente comenzar a desaparecer debido a las reacciones de desintegración. Lo primero es debido al proceso de vaporización, puesto que si bien las reacciones comienzan una vez que existe la presencia de la fase gas, el proceso de vaporización se lleva a cabo de una forma muy drástica, de aquí que aún en un corto intervalo de longitud se pueda decir que hay preferencia por la formación de vapores de gasóleo.

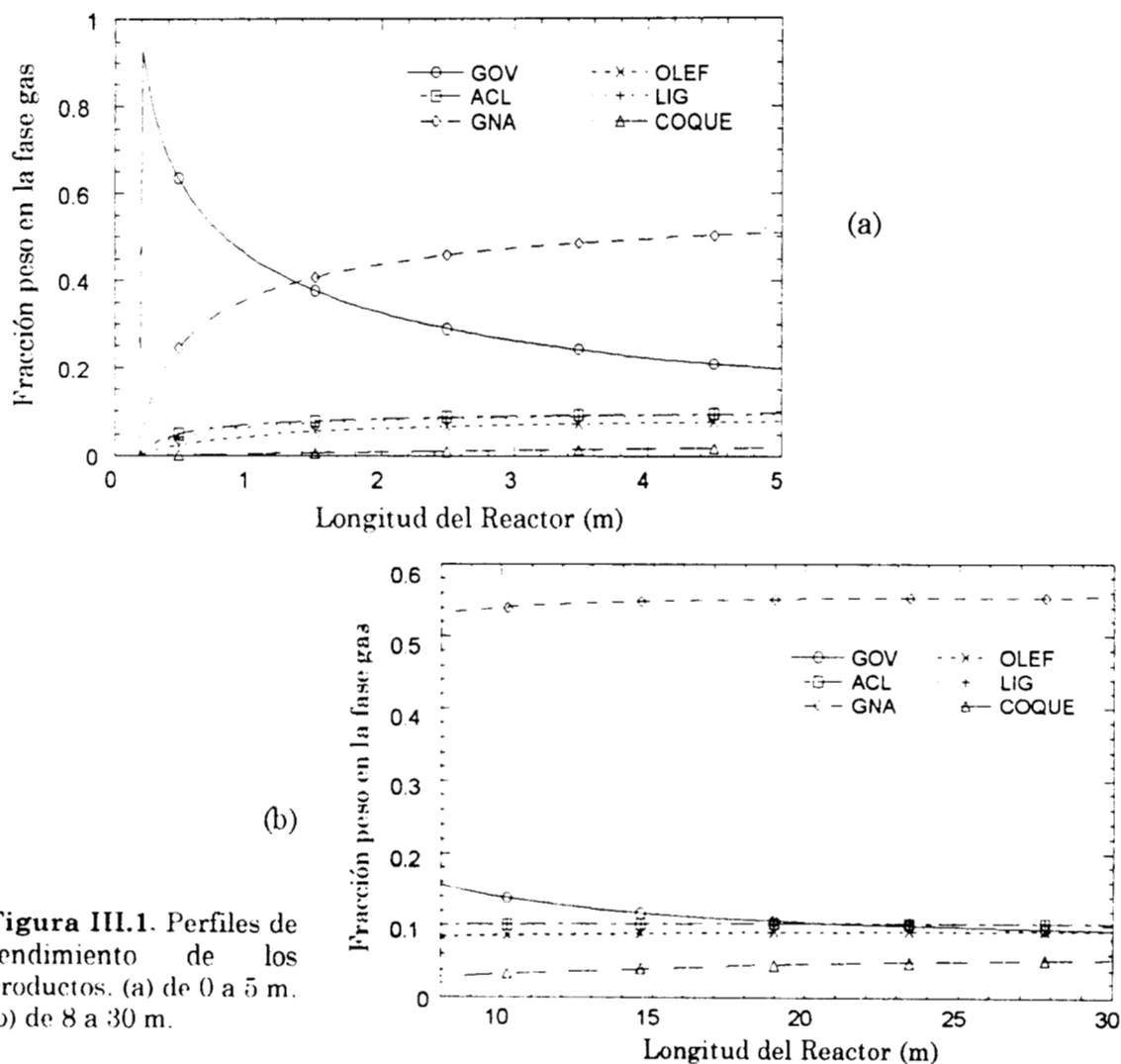


Figura III.1. Perfiles de rendimiento de los productos. (a) de 0 a 5 m. (b) de 8 a 30 m.

En la Fig. III.1a se resalta el hecho de que es en los primeros metros del reactor en donde se llevan a cabo la mayor parte de las reacciones de desintegración, y por consiguiente se alcanza casi la totalidad de la conversión requerida, utilizándose prácticamente la segunda mitad para efectos hidrodinámicos (Araujo, 2000).

Con el fin de determinar la representatividad del modelo propuesto de las condiciones reales de operación de una unidad FCC, se puede observar la Tabla III.2, la cual muestra que la predicción de la temperatura de los gases de salida se mejora con respecto a aquella del modelo sin vaporización. A su vez, existe buena concordancia entre este último y el modelo propuesto. Las diferencias pueden atribuirse principalmente a que como el nivel de temperatura del sólido se mantiene sin gran variación por un mayor periodo de tiempo, entonces las reacciones de desintegración hacia productos más ligeros no se ven favorecidas, de ahí que la predicción de coque y gases ligeros sea menor en el modelo propuesto.

Tabla III.2. Comparación de Rendimientos y Temperaturas a la salida del Reactor

	Tsalida (°C)	Gasóleo (%p)	ACL (%p)	Gasolina (%p)	Olefinas (%p)	G.Ligeros (%p)	Coque (%p)
Salamanca	520.0	9.61	10.11	55.31	9.07	10.49	5.41
Modelo s/vaporización ¹	522.9	9.23	10.30	55.30	9.13	10.40	5.41
Modelo c/vaporización	520.1	9.37	10.28	55.36	9.25	10.41	5.34

¹Araujo (2000)

Es importante resaltar que durante los primeros metros del reactor (aprox. 2 m) el cambio en la temperatura, así como en las concentraciones de los productos son rápidos, siendo este proceso combinado con el de la vaporización (principalmente este último), los que están determinando el desempeño de la unidad. Nuevamente cabe hacer mención, que puede ocurrir que hasta un 80% del calor total que ingresa al reactor puede consumirse por el proceso de vaporización (Mauleon, 1995).

En los estudios publicados que han incorporado el proceso de vaporización de la carga de alimentación (Theologos, 1997; Gao, 2001) se menciona que alrededor de 3 a 5 metros desde la boquilla de alimentación, es la distancia que le toma a la carga para ser completamente vaporizada. En el presente estudio se obtiene que aproximadamente después de 5 m la vaporización ha finalizado. Lo anterior se muestra en la Fig. III.2, la cual presenta tanto la concentración del gasóleo en la fase líquida, así como la concentración de éste pero en la fase gas, demostrándose que más allá de 5 m en la longitud del reactor, la concentración del gasóleo líquido no es significativa. Por otro lado, la disminución de la concentración de gasóleo en la fase gas es debido a las reacciones de desintegración.

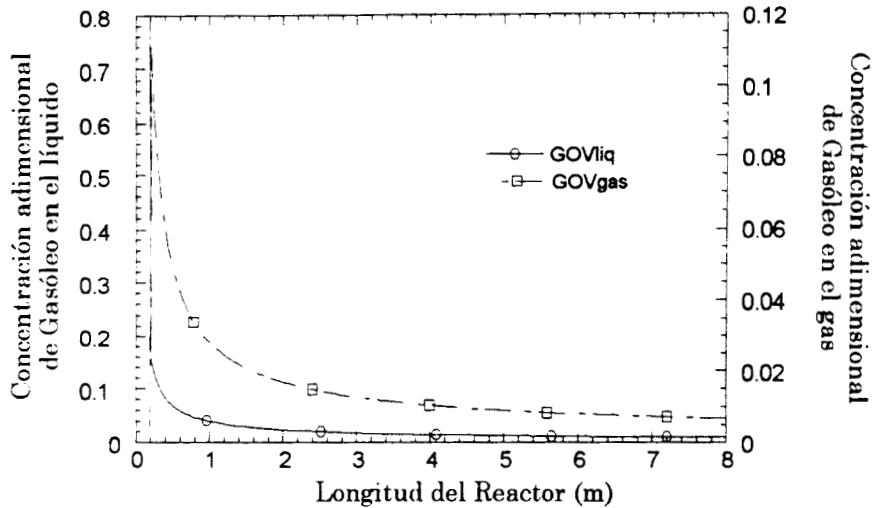


Figura III.2. Perfiles de concentración de gasóleo en la fase líquida y gas para el caso base.

Por consiguiente, este comportamiento también se ve reflejado en el perfil de temperaturas de la fase gas y líquido (Fig. III.3), viéndose que posterior a los 5 m la fase líquida, para fines de cálculo, ya no es considerada, de aquí que se muestre como una línea constante. Estas mismas observaciones se pueden hacer para los perfiles de las fracciones volumétricas del líquido y el gas (Fig. III.4).

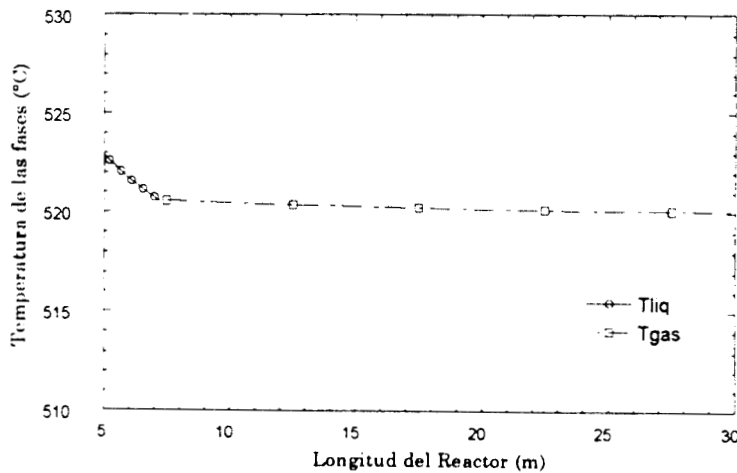


Figura III.3. Perfiles de temperatura para el líquido y gas para el caso base.

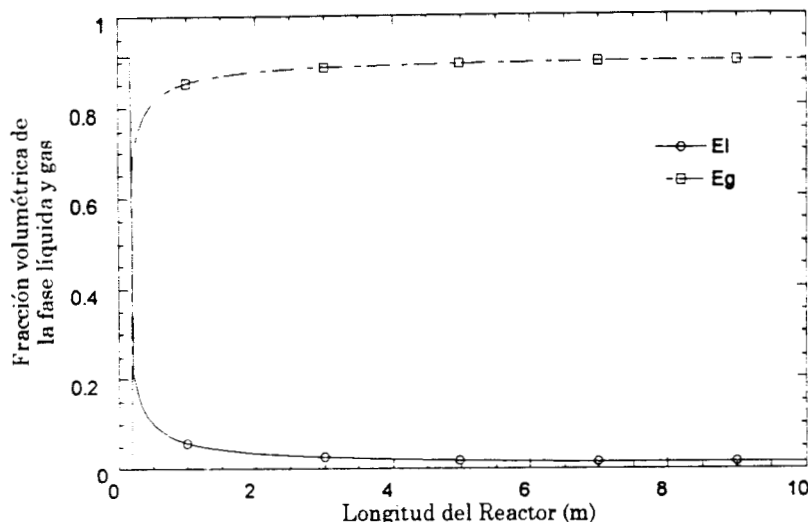


Figura III.4. Perfil de las fracciones volumétricas para el gas y el líquido.

Hay que recordar que la fracción volumétrica del gas no alcanza la unidad, puesto que la fracción restante está ocupada por el catalizador. Para corroborar que las tendencias son correctas, en la Figura III.5 se presentan los resultados obtenidos por Theologos, et.al. (1999) que realiza un modelo el cual incorpora la vaporización de alimentación; aunque en dicha gráfica se emplea la fracción vaporizada de la alimentación en fracción peso, la tendencia es adecuada en términos de este estudio, ya que se observa cómo aumenta dicha fracción conforme se avanza sobre el reactor.

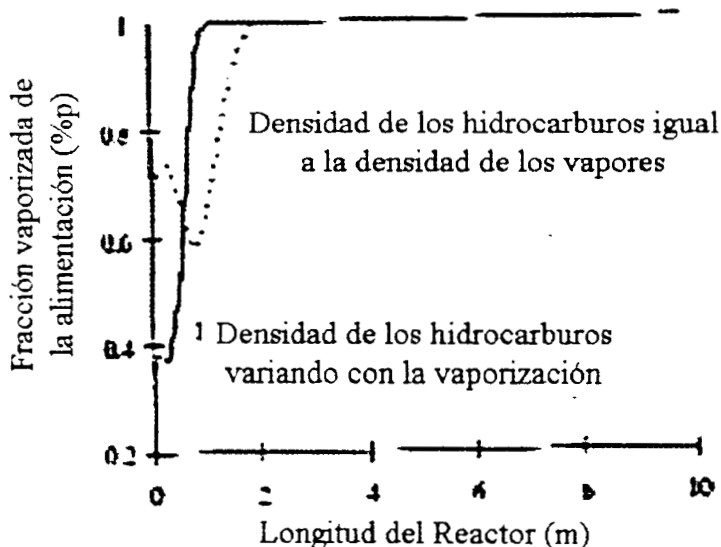


Figura III.5. Variación de la fracción vaporizada de la alimentación respecto a la longitud del Reactor, (Theologos, 1997).

En la Figura III.6 se puede ver que existe un cambio en la pendiente de la temperatura del sólido, esto se debe a que hasta en ese momento se alcanza la temperatura de ebullición del líquido, y comienza entonces la formación de vapores, por consiguiente la fracción volumétrica de los mismos comienza a aumentar; todo esto se da en fracción de segundos.

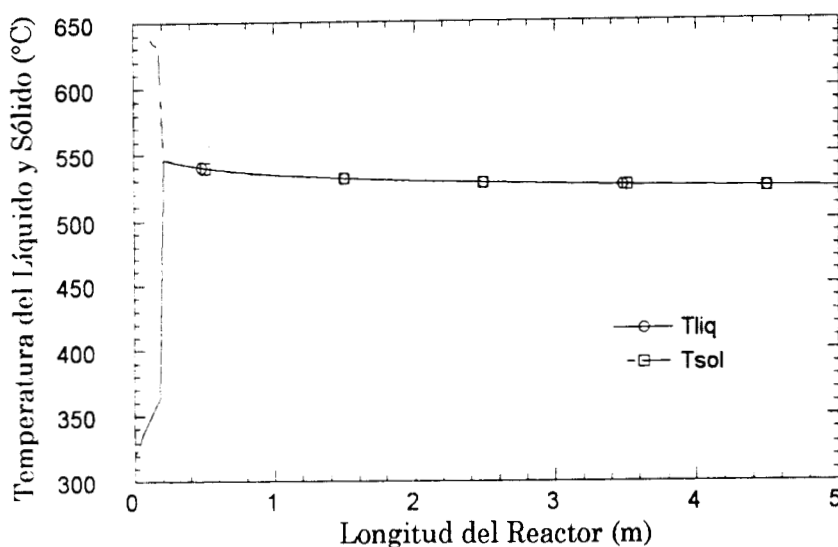


Figura III.6. Perfil de temperaturas para la fase líquida y sólida.

III.2. Análisis de las Variables de Operación.

Para el presente análisis se verán principalmente los efectos sobre los rendimientos en la gasolina, así como en la formación de coque, ya que dichos productos son los que suelen tener la mayor importancia en la operación. Desde luego, la temperatura de salida del reactor también es un factor determinante para delimitar el rango de variación de los parámetros a analizar.

III.2.1. Diámetro de la gota de líquido.

El diámetro con el que sale de las boquillas de alimentación la gota de líquido es también un importante parámetro a simular, ya que de ello depende que haya una buena vaporización, y por consiguiente un mayor rendimiento de los productos deseados. Fueron tres casos los analizados: 50 μm , 60 μm (caso base) y 80 μm . Dichos valores están de acuerdo a trabajos previamente realizados (Gao, 2001), así como también con los sistemas actuales de inyección en donde se busca que entre menor el tamaño de la gota se mejore el área superficial de calentamiento, se aumente el número de gotas, etc. (ver Tabla III.3). Así entonces, algunos de los perfiles obtenidos en la simulación se presentan en la Fig. III.7.

Tabla III.3. Comparación de sistemas de inyección de la alimentación (Mauleon, 1989).

	Convencional	Actuales
• Tamaño de la gota de alimentación, μm	250	60
• Número relativo de gotas en la alimentación	1	72
• Número de partículas de catalizador requeridas para intercambio de calor por gota de alimentación	180	2.5
• Área superficial disponible de alimentación para intercambio de calor. m^2/kg de alim.	26	107

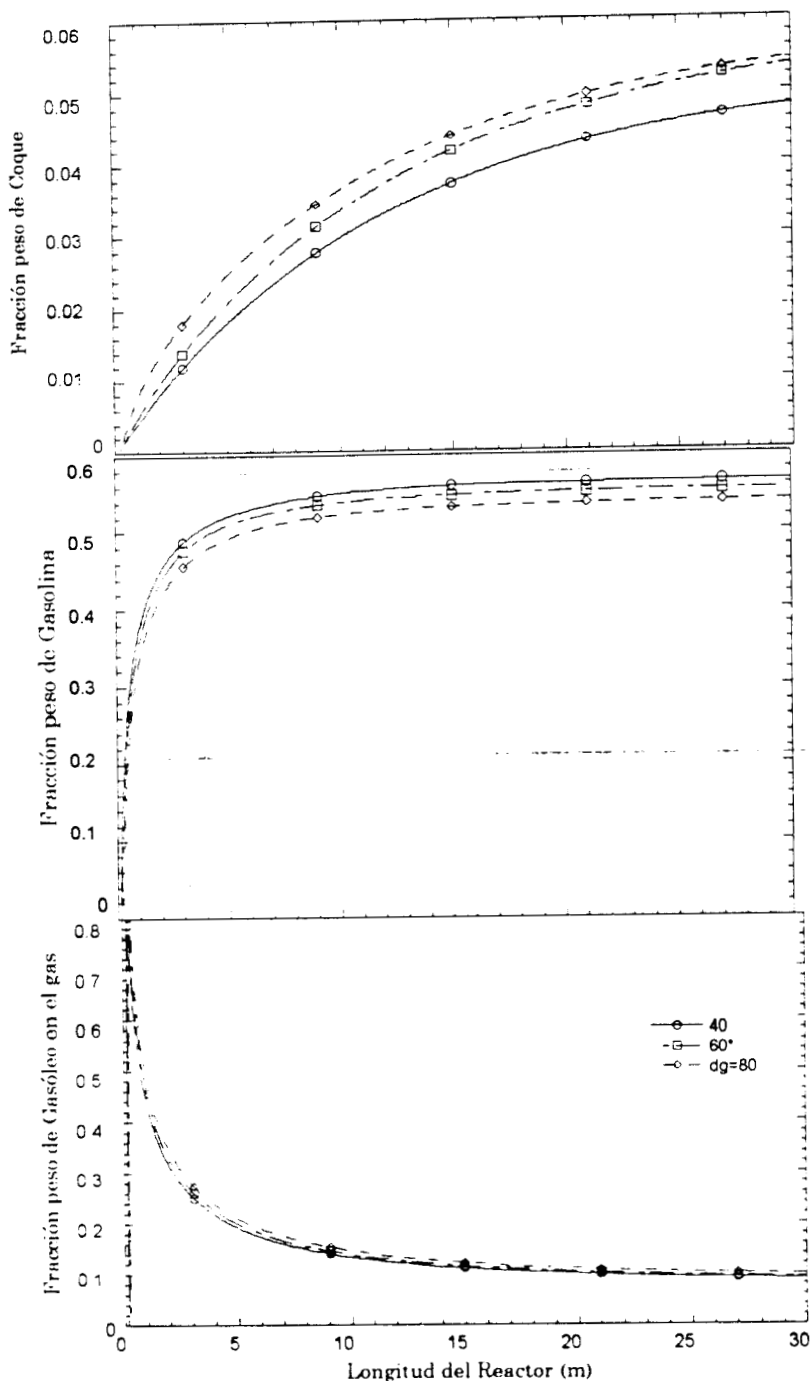


Figura III.7. Perfiles de rendimiento para la gasolina, gases ligeros y coque a diferentes diámetros de la gota de líquido.

De esta forma se observa que al disminuir el tamaño de la gota de líquido, el rendimiento de gasolina se ve favorecido aproximadamente en un 2.0% en peso con respecto al rendimiento del caso base, por el otro lado, los productos más ligeros como LPG y coque disminuyeron en un 5% y 10% respectivamente, asimismo tomando como referencia el caso base. También se tiene que al variar las dimensiones de la gota se modifican algunos de los parámetros de transporte, por ejemplo, en la Tabla III.4 se muestra la forma en que se afectaron tales parámetros.

Con fines únicamente de comparación se presentan los resultados obtenidos por Gao (2001) para los mismos tamaños de diámetro de la gota de líquido utilizados en este trabajo (Fig. III.8).

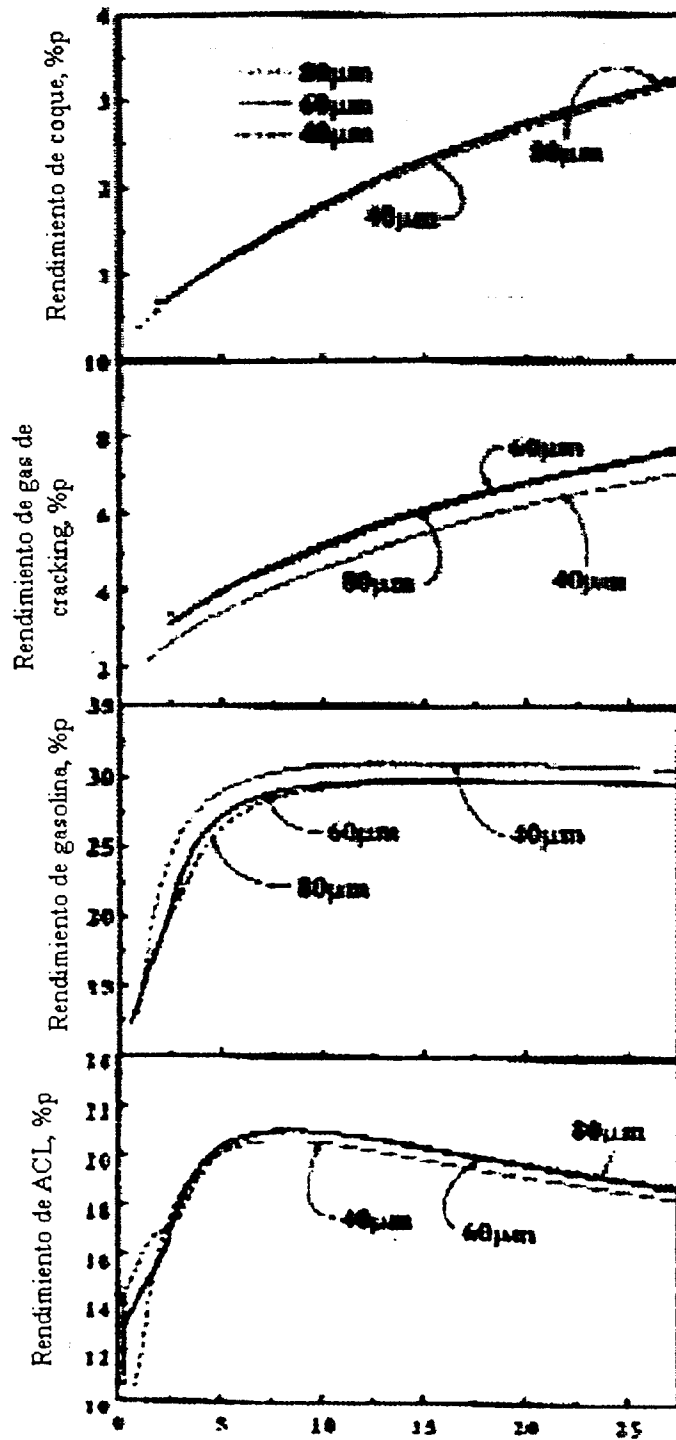


Figura III.8. Rendimiento de productos variando el diámetro de la gota de líquido (Gao, 2001).

En donde al comparar con la Figura III.7 se puede encontrar que hay concordancia entre Gao y el presente estudio, ya que al disminuir el tamaño de la gota de líquido se mejora el rendimiento de productos tales como la gasolina principalmente y se reduce la generación de coque aunque en una mínima cantidad.

Tabla III.4. Variación de parámetros de transporte con respecto al diámetro de la gota de líquido.

Diámetro de la gota de líquido (μm)	$h_{sl} \cdot a_v^{sl}$ ($\text{kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$h_{lg} \cdot a_v^{lg}$ ($\text{kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$K_L \cdot a_v^{lg}$ (s^{-1})
50	150	171,076.85	3,525
60 (Base)	100	83,191.75	4,000
80	75	50,189.56	4,125

Estas variaciones, en lo general, están acordes con los efectos previamente descritos para cada uno de los parámetros en lo individual, aunque a excepción del coeficiente de transferencia de calor sólido-líquido, en donde, según lo explicado anteriormente, se esperaría un efecto contrario, sin embargo, debido a que las condiciones del sistema son distintas se esperaría que al aumentar el tamaño de la gota se requiera más tiempo para que ésta se vaporice completamente, además de que también se requiera más tiempo para que la gota se caliente lo suficiente para que comience a vaporizarse, lo cual se puede ver en la Figura III.9 al realizar un acercamiento sobre la longitud. También es importante remarcar que estos efectos son debidos principalmente al cambio en el área superficial por unidad de volumen, pues como se observa en la ecuación III.1 un incremento en el tamaño de la gota conlleva una disminución en el área superficial por unidad de volumen y por ende la tasa con la que se transfiere el calor de la fase sólida hacia el líquido, así como de la fase líquida hacia el gas es más lenta.

$$a_v^{sl,lg} = \frac{6}{d_{gota}} \tag{III.1}$$

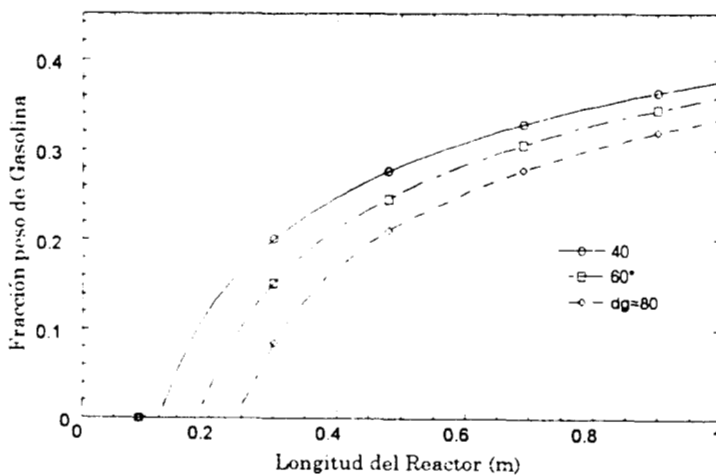


Figura III.9. Perfiles de rendimiento de gasolina hasta 1 m para diferentes diámetros de la gota de líquido.

Una de las principales ventajas que se esperan obtener al disminuir el tamaño de la gota, obviamente, es la de mejorar la vaporización, Mauleon (1985) explica que al tener gotas de líquido de menor tamaño, se da paso a una vaporización instantánea de la alimentación y que todos los componentes en la fase gas estén sujetos esencialmente a la misma temperatura de mezclado. Los resultados obtenidos en el presente trabajo (Fig. III.10), demuestran que con un tamaño de gota menor, se mejora el nivel de vaporización de la alimentación aproximadamente en un 1% con respecto a la del caso base, aunque se disminuye en 1°C aproximadamente la temperatura de salida.

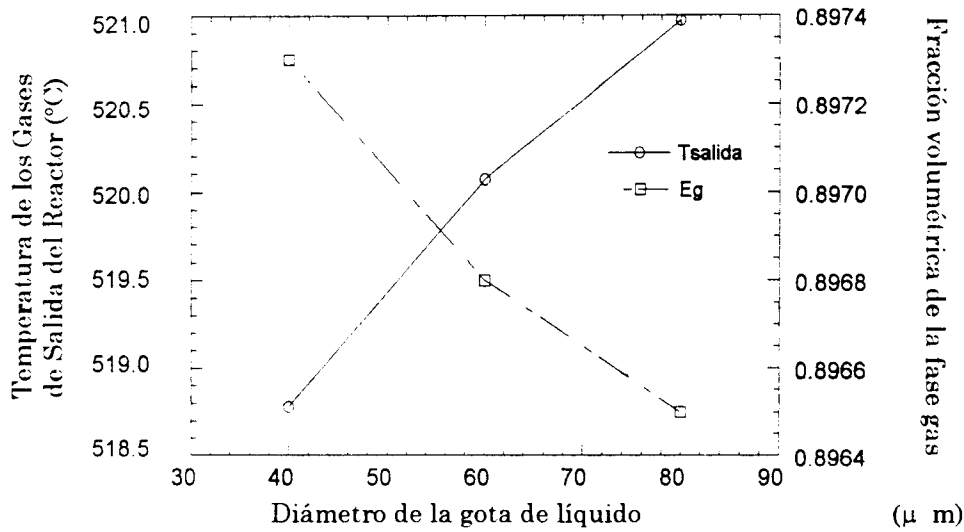


Figura III.10. Temperatura de salida del reactor y fracción volumétrica de la fase gas vs. diámetro de la gota de líquido.

Como consecuencia de una mejor vaporización de la carga de alimentación, se reduce el depósito de coque y los depósitos de material pesado sobre el catalizador, y también se reduce la producción de gases ligeros y se mejora la de gasolina (Sadeghbeigi, 1995). En la Tabla III.5 se puede observar que la gasolina aumenta de 55.36%p para un diámetro de 60 μm a 56.49%p para un diámetro de 40 μm, en tanto que para el coque, con un diámetro de 60 μm se tiene 5.34%p y con 80 μm se obtiene 5.42%p. Estos resultados están de acuerdo a las tendencias reportadas por Gao, et.al. (2001) de igual forma para la gasolina, el coque y los gases ligeros.

Tabla III.5. Comparación de variables con respecto al diámetro de la gota de líquido.

Diámetro gota (μm)	Tsal (°C)	Rendimiento (%p)					
		GOV	ACL	Gasolina	Olefinas Ligeras	Gases Ligeros	Coque
40	518.78	9.04	10.37	56.49	9.52	9.79	4.79
60	520.07	9.37	10.28	55.36	9.25	10.41	5.34
80	520.97	9.95	10.07	53.97	9.20	11.40	5.42

Estos resultados demuestran que una mejor atomización de la alimentación puede mejorar la distribución de los productos deseados.

III.2.2. Temperatura del Regenerador.

Se esperaría necesariamente que al realizar variaciones sobre la temperatura con la cual el sólido es alimentado hacia el reactor tenga algún efecto sobre el rendimiento de los productos así como de la vaporización.

Lo anterior se puede comprobar en la Figura III.11, en donde se aprecia que si el sólido es alimentado a una mayor temperatura, se esperaría que la carga de alimentación sea vaporizada con mayor rapidez.

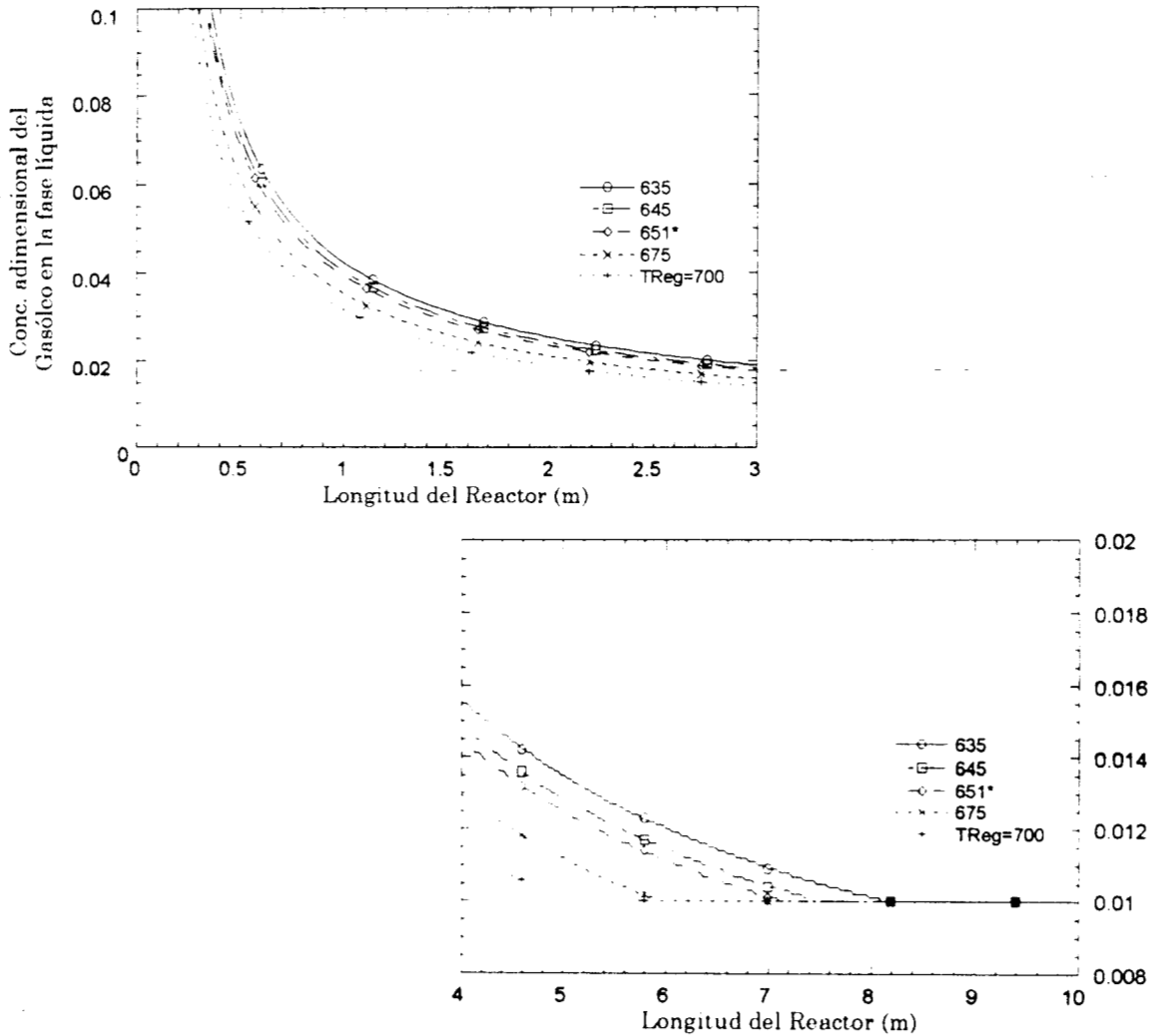


Fig. III.11. Variación de la concentración de gasóleo en la fase líquida a diferentes temperaturas de entrada del catalizador.

Ahora bien, de acuerdo con esto la producción de gasolina tendería a aumentar, sin embargo, al manejar niveles más grandes de temperatura, éstos se verán reflejados en la promoción de productos más ligeros y/o coque, además de que se mejoraría en cierta forma la vaporización de la carga líquida de alimentación, para ello se debe ver la Tabla III.6.

Tabla III.6. Variación de parámetros respecto a la temperatura de entrada del catalizador.

Temperatura del sólido en la alimentación	Fracción volumétrica de la fase gas	Gasolina (%p)	Coque (%p)
635	0.8965	55.40	4.81
645	0.8967	55.40	5.14
651 (Base)	0.8968	55.40	5.34
675	0.8972	55.20	6.20
700	0.8976	54.80	7.19

Si bien, las diferencias no parecen ser muy sustanciales en cuanto a la producción de gasolina, sí lo son para la de coque, reportándose una variación del 34.6%p con respecto del rendimiento del caso base cuando la temperatura de entrada del sólido es de 700°C y de un 9.9%p cuando es de 635°C (ver Fig. III.12).

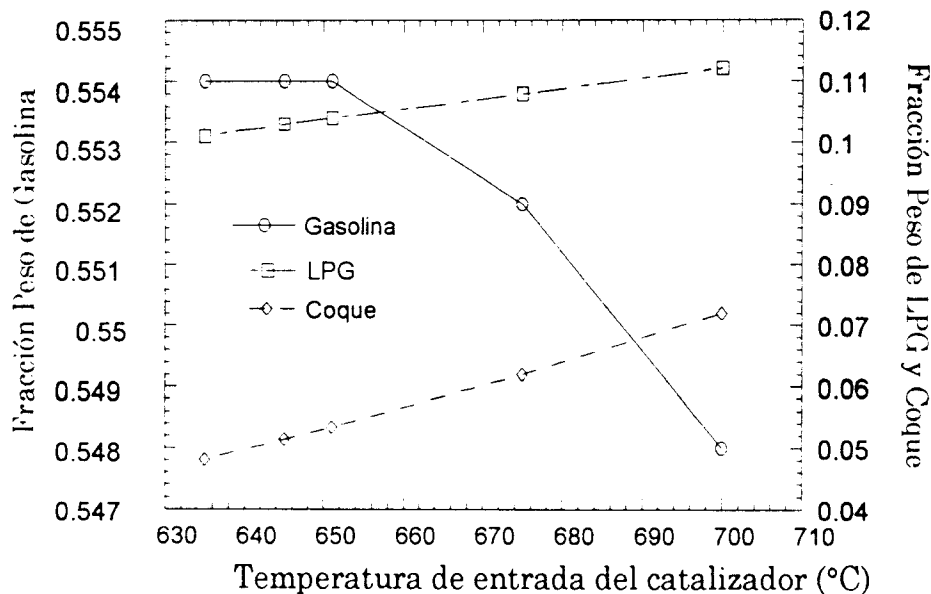


Figura III.12. Variación de los rendimientos de gasolina, gases ligeros y coque a diferentes temperaturas de entrada del catalizador.

Lo anterior se explica teniendo en cuenta que al variar la temperatura en la zona de mezclado, y en el caso concreto, al aumentar dicha temperatura, las reacciones de desintegración hacia productos tales como gasolina se ven favorecidas en un inicio pero al tener tales temperaturas se promueve la formación de productos más ligeros y coque, lo cual se comprueba en la Figura III.13.

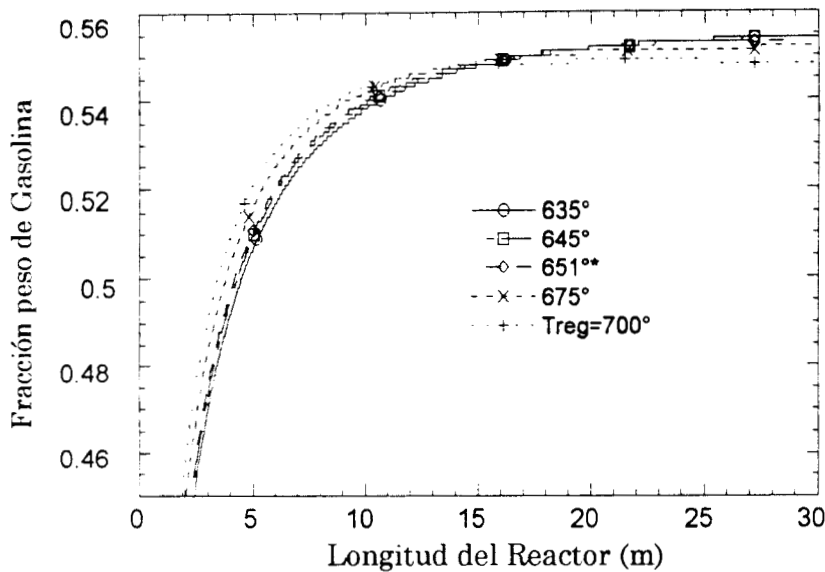


Figura III.13. Rendimiento de la gasolina a diferentes temperaturas de entrada del catalizador.

Como consecuencia de tener mayores temperaturas de alimentación, la temperatura de los gases de salida también incrementará su valor, aunque el modelo supone una respuesta no-lineal, la variación resultante es lo contrario, probablemente debido a que no se esté considerando la dinámica del regenerador, de aquí que se obtengan tales valores (Fig. III.14).

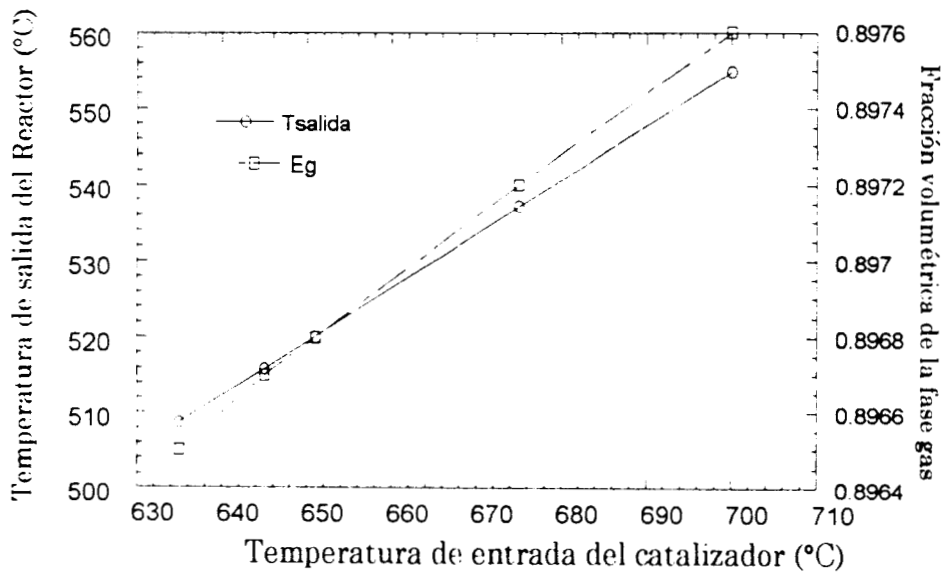


Figura III.14. Temperatura de salida del reactor vs. temperatura de alimentación del catalizador.

III.2.3. Relación C/O.

La relación catalizador-aceite es también una variable importante dentro de la operación de la unidad de FCC puesto que indica la cantidad de catalizador alimentado por gasóleo alimentado, que determina, en parte, el grado de conversión.

Por ello, al haber una mayor cantidad de catalizador, la energía con la que se cuenta para el proceso de vaporización también se incrementa, de esta manera también se esperaría que la conversión de los productos aumente. En la Figura III.15 se puede apreciar que al graficar el rendimiento de gasolina contra la relación C/O, ésta tiende a aumentar y, por el otro lado, el rendimiento del coque tiende a ser menor. Los resultados conseguidos en la simulación no están de acuerdo a los obtenidos a escala industrial, sin embargo, Sugungun, et.al. (1998) reportan un comportamiento similar al del presente trabajo. Lo anterior se puede explicar argumentando que al aumentar la relación catalizador-aceite el tiempo de residencia del catalizador en la zona de reacción disminuye provocando un decremento del coque depositado.

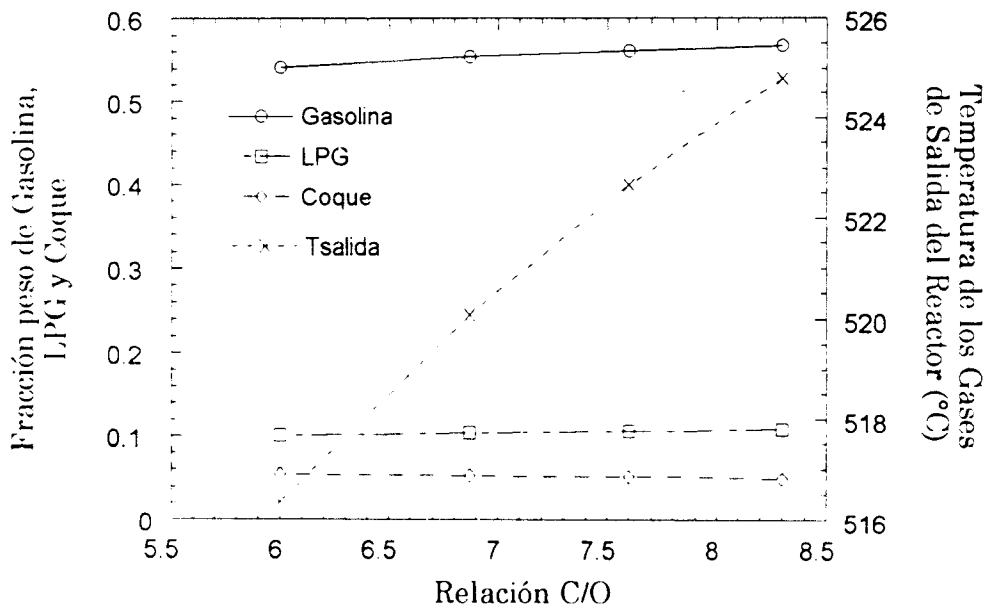


Figura III.15. Rendimiento de la gasolina y coque y de la temperatura de salida del reactor vs. la relación C/O.

De acuerdo con estos resultados, si el coque disminuye y la gasolina aumenta conforme la relación C/O aumenta, entonces, podría esperarse que la fracción de gasóleo en el gas también disminuya, pues al ser menor el tiempo de residencia en la zona de mezclado se da preferencia hacia la formación de productos intermedios (e.g. gasolina, ACL) en vez de los ligeros (ver Fig. III.16).

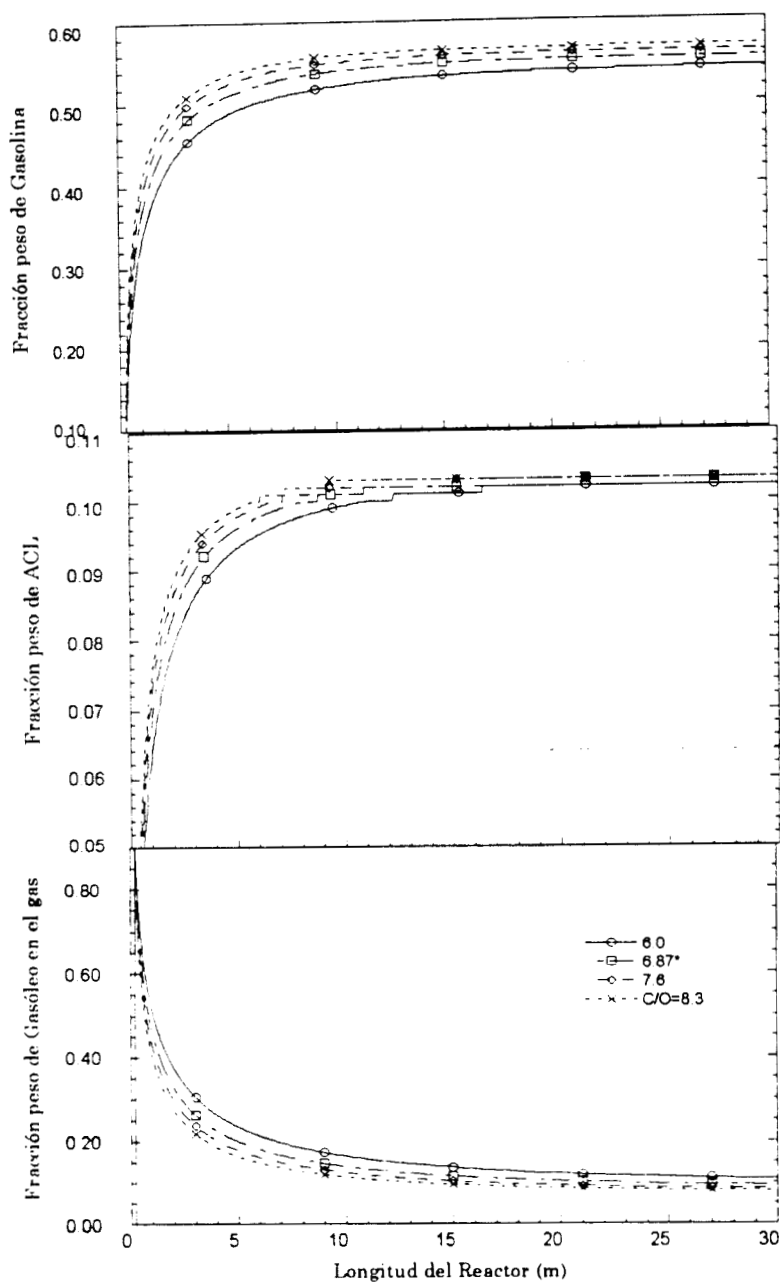


Figura III.16. Rendimientos de ACL, gasolina y conversión de gasóleo a diferentes relaciones C/O.

III.2.4. Temperatura de Alimentación.

El hecho de analizar el efecto de la temperatura de la carga de alimentación se asocia regularmente con la relación catalizador/aceite, debido a que al disminuir el precalentamiento de la carga se aumenta dicha relación favoreciéndose los rendimientos de algunos productos.

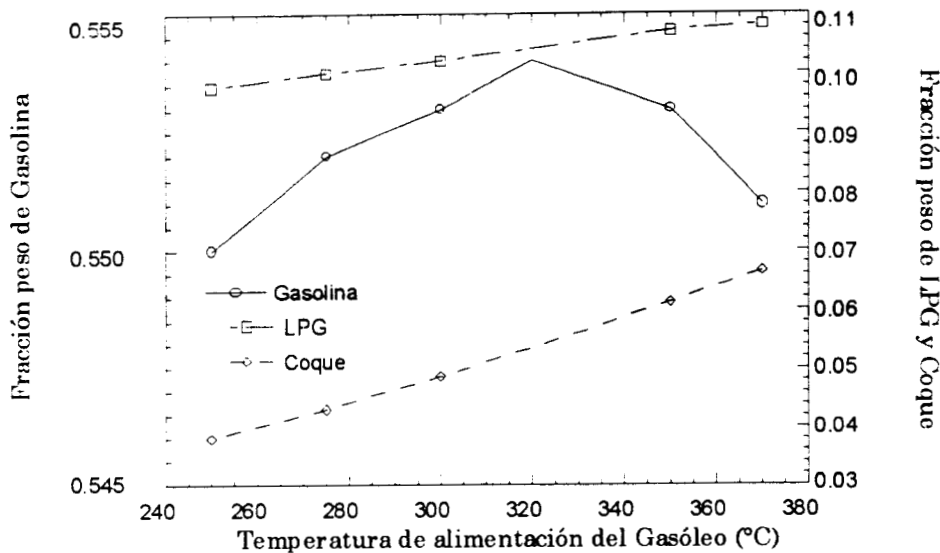


Figura III.17. Rendimiento de gasolina, gases ligeros y coque vs. Temperatura de la carga de alimentación.

Lo anterior se comprueba en la Figura III.17 donde se aprecia que al disminuir la temperatura de la carga de alimentación, el rendimiento de gasolina aumenta en forma mínima, el caso contrario se presenta cuando pasando de 300°C si se sigue disminuyendo la temperatura de alimentación, observándose que los rendimientos tienden a bajar. En lo que respecta al coque y a los gases ligeros, si bien siempre presentan una tendencia creciente, dicho incremento se ve favorecido pasando de los 320°C, lo que estaría relacionado al descenso en el rendimiento de gasolina mostrado debido al aumento en la temperatura del reactor como se muestra en la Tabla III.7. Comportamientos similares son obtenidos por Araujo (2000), además es también sabido que al aumentar la temperatura dentro del reactor, la producción de gasolina se incrementa hasta un punto en el cual las reacciones de desintegración hacia productos más ligeros son predominantes (Venuto, 1979). Si bien, como ya se mencionó el efecto en gasolina no es significativo sí lo es para el LPG y el coque en donde se ve que los incrementos sí son de consideración.

Tabla III.7. Variación de la temperatura de salida con respecto a la de alimentación.

Temperatura de alimentación (°C)	Temperatura de salida del Reactor (°C)
250	497.95
275	505.79
300	513.70
320	520.07
350	529.71
370	535.91

Se comprueba también que cuanto más fría entre la carga de alimentación, más tiempo le tomará alcanzar su temperatura de ebullición, aunque esto es relativo, ya que los cambios de temperatura en la zona de alimentación son tan drásticos que en no más de 50 cm puede haber una diferencia de hasta 200°C (Gao, 2001), para ello hay que ver la Fig. III.18 en donde la carga que entra lo más cercana a la temperatura de ebullición es la que primero comienza el proceso de vaporización, alcanzando además

la más alta temperatura dentro del reactor porque la energía empleada que se necesita para completar la vaporización es mínima, así que el sólido no tiene que ceder una gran cantidad de ésta.

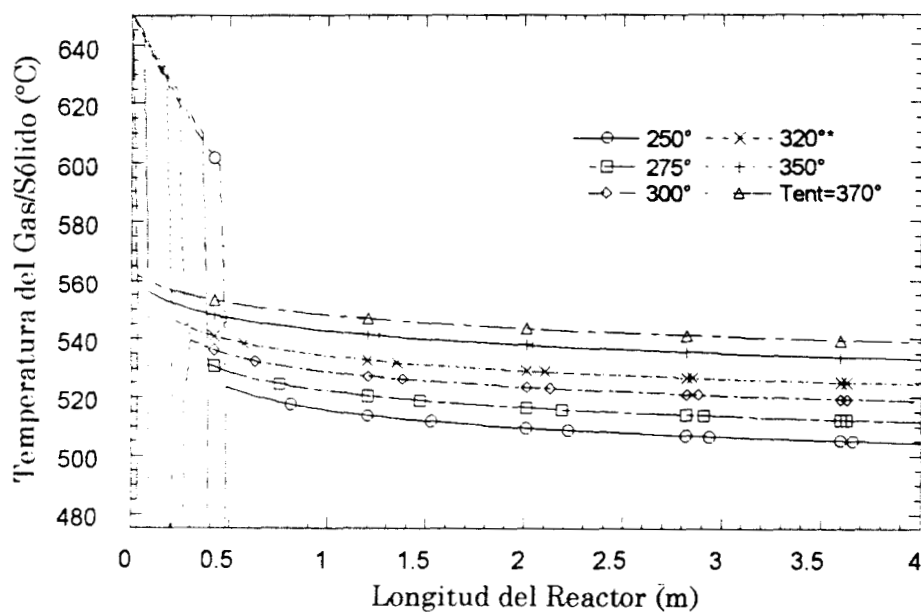


Figura III.18. Perfil de temperaturas del gas y el sólido hasta 4 m a diferentes temperaturas de entrada de la carga de alimentación.

Capítulo IV

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

IV.1. Conclusiones.

En el presente trabajo se estudió la incorporación del fenómeno de la vaporización de la carga de alimentación al reactor de desintegración catalítica. A través de un caso base se lograron obtener, para el estado estacionario, comportamientos muy similares para un reactor industrial en cuanto a rendimiento de productos, así como de temperaturas a la salida del mismo.

Asimismo, se analizaron variables operacionales como las temperaturas de entrada del catalizador proveniente del regenerador, la temperatura de entrada de la carga y el diámetro de la gota de líquido que sale de las boquillas de alimentación del riser, además de la relación catalizador-aceite; también se estudiaron los efectos de las variaciones en los parámetros de transporte como en el caso de los coeficientes de transferencia de calor y masa, así como también parámetros de tipo termodinámico como la constante de equilibrio interfacial y el calor de vaporización de la alimentación.

En lo que respecta al proceso de vaporización, las predicciones del modelo mostraron concordancia con los estudios de Theologos (1997) y Gao (2001), ya que según sus resultados, la vaporización se completa alrededor de 1.5 a 3.0 m sobre la longitud del reactor, y para el presente trabajo se completaba en la mayoría de los casos analizados alrededor de los 5 m. En este sentido, cabe mencionar que en el estudio de Gao se presentan termogramas en los que las diferencias de temperatura entre la boquilla de inyección y unos cuantos centímetros lejos de ella son de aproximadamente 100°C, lo cual comprueba que la vaporización se presenta de una forma violenta y un tanto repentina, esto es, ya que la temperatura de ebullición de la alimentación se alcanza rápidamente no puede pensarse que la vaporización se dé en una forma paulatina puesto que el intercambio de calor en la zona de mezclado es muy grande debido en parte a la diferencia de temperaturas entre el sólido y el gasóleo líquido (aprox. 250°C-300°C) y a la característica de flujo del sistema que favorece dicho intercambio, haciendo entonces que los cambios en las temperaturas y concentraciones presenten cambios abruptos en dicha región.

Por otro lado, dadas las condiciones en las que se lleva a cabo la vaporización, se presentaron problemas de rigidez de las ecuaciones diferenciales ordinarias al momento de implementar el modelo matemático en el método numérico, lo que puede traer como consecuencia pérdida de exactitud al ir siguiendo los cambios de la fase líquida hacia el gas, pero para salvar en cierta medida este impedimento se utilizó un tamaño de paso muy pequeño (1×10^{-6}), aunque por consecuencia se sacrificó tiempo de cómputo.

En el análisis de las variables de operación, se encontró que, en cuanto a la temperatura de alimentación de la carga, o también temperatura de precalentamiento, los resultados corroboran la información de Araujo (2000) en el sentido de que al aumentar la temperatura de precalentamiento se mejora el rendimiento de gasolina hasta un determinado punto máximo después del cual comienza a disminuir dicho rendimiento al seguir aumentando el precalentamiento. En lo referente a la temperatura de entrada del sólido proveniente del regenerador, la variación en el grado de vaporización no es de consideración, debido a que el nivel de temperaturas utilizado es suficiente para vaporizar toda la carga, aunque ciertamente sí repercute en el rendimiento de los productos, además de que pues se comprueba que al ingresar con mayor temperatura el sólido, la concentración del gasóleo líquido que al final se logra (la cual es insignificante) va disminuyendo, así como también se comprueba que al ingresar el sólido con una mayor temperatura las reacciones de desintegración se favorecen hacia los productos más ligeros, como el coque y gases ligeros caso contrario con la gasolina que cada vez su rendimiento es menor.

Otro parámetro de importancia en la actualidad es el tamaño de la gota de líquido con el que sale de las boquillas de alimentación. Estudios previos (Mauleon, 1995 y Gao, 2001) demuestran que al disminuir el tamaño de la gota aumenta el rendimiento de productos deseados debido a que la vaporización mejora y existe una mayor uniformidad en la temperatura del reactor por más tiempo. En el presente caso, también se mejoraron los rendimientos de gasolina hasta en un 2% en peso con respecto al caso base para un tamaño de gota de 40 μm , por el otro lado, la conversión de gasóleo disminuyó al aumentar el tamaño de la gota, debido principalmente a una lenta transferencia de calor. Un aspecto interesante observado es precisamente el efecto que las transferencias de calor y masa sufren como consecuencia de la variación del tamaño de gota, lo cual se observa principalmente en el área superficial, siendo ésta una función del diámetro de la gota de líquido. Así, cuando el diámetro aumenta, el área superficial disponible se hace más pequeña, por ende, las transferencias de calor y masa son más lentas, obteniéndose finalmente menores conversiones de gasóleo y rendimientos de gasolina. El caso contrario se obtiene con tamaños de gota más pequeños, ya que el área superficial se incrementa y como consecuencia la transferencia de calor y masa. De aquí que se deban de considerar no solamente los aspectos hidrodinámicos, sino también los fenómenos de transporte que toman especial relevancia, y que también afectarán el desempeño de la unidad de FCC.

Ahora bien, el estudio demostró que, aunque las variaciones de los parámetros de transferencia de calor y masa se realizaron individualmente, los efectos no se pueden analizar en forma independiente. Por ejemplo, en el caso del coeficiente de transferencia de calor líquido-gas se observó que conforme éste se incrementaba el rendimiento de los productos en el gas disminuía como consecuencia de una menor conversión del gasóleo debido a que al ser más rápida la transferencia de calor de una fase hacia la otra, el tiempo de contacto entre ambas es corto lo que no permite que se logre un nivel de temperatura adecuado que favorezca la desintegración del gasóleo que se está transfiriendo hacia el gas.

En este mismo sentido, la transferencia de masa está determinada tanto por el coeficiente de transferencia de materia como por la constante de equilibrio, siendo el

primero quien determina la rapidez de dicha transferencia mientras que el segundo dictará el equilibrio que se alcance entre las fases. Se observaron comportamientos similares en ambos parámetros obteniéndose que al incrementar el valor del coeficiente o de la constante se lograba una baja en el rendimiento de los productos, ya sea como en el caso del coeficiente de transferencia de materia que al inicio la fracción volumétrica en el gas, si bien es más grande debido precisamente a esta alta velocidad de transferencia pero que conlleva a que una vez que inicia la vaporización el paso hacia la otra fase es tan rápido que no da tiempo a un mayor calentamiento de la fase gas por parte del líquido, además de que como en los casos anteriores el nivel de temperatura no es suficiente para que procedan más las reacciones de desintegración.

También se examinó que el calor de vaporización tiene un efecto importante en el balance de calor y por consiguiente en el rendimiento de los productos, pues debido a que el catalizador es la fuente de energía tanto para la vaporización como para las reacciones de desintegración, la distribución de ésta necesariamente repercutirá en ambos balances.

Con base en lo anterior, se puede establecer que:

- El modelo predice en forma razonablemente adecuada el comportamiento del riser de una unidad de FCC de operación industrial, excepto cuando varía la relación C/O,
- La vaporización es un fenómeno que se presenta en forma drástica y que por consiguiente puede acarrear problemas de rigidez en la solución numérica,
- Los fenómenos de transporte, esto es, las transferencias de calor y masa entre las distintas fases involucradas influyen grandemente en el desenvolvimiento de todo el proceso en general,
- La falta de precisión que en un momento puede incurrir el modelo se puede deber a problemas con la solución numérica, lo cual ya se mencionó, así como a la sensibilidad del mismo por la importancia que toman los fenómenos involucrados.

IV.2. Trabajo Futuro.

Con este estudio se ha puesto de manifiesto la importancia que tiene el proceso de vaporización en el desempeño del riser de la unidad de FCC, siendo un paso determinante en el balance de calor y por ende repercutirá en el rendimiento de los productos a obtener.

Los resultados obtenidos muestran que el modelo se ajusta a la información de salida de un reactor industrial, sin embargo, lo que sucede en el interior del mismo no se tiene del todo bien conocido, por lo cual surge la necesidad de buscar técnicas experimentales que, a lo largo del reactor, permitan “rastrear” el comportamiento principalmente de la temperatura y de la concentración de las especies reactivas, para así validar cualquier estudio e incrementar su conocimiento.

Para mejorar el nivel de descripción de la unidad de FCC, las futuras propuestas de estudio deberán poseer las siguientes características:

- Que los parámetros cinéticos estén respaldados por información experimental, lo que hará que se pueda diferenciar adecuadamente la influencia que tiene la cinética de reacción y el fenómeno de la vaporización en el sistema,
- La incorporación en el modelo del proceso de regeneración del catalizador, permitiendo que el análisis sea de una forma global de la unidad de FCC y así conocer los efectos de cada una de las variables en su conjunto,
- Contar con correlaciones para los parámetros de transporte que permitan una estimación de mayor precisión de los mismos, ya que como se demostró, variaciones pequeñas en algunos pueden derivar en cambios de interés en el resultado de la simulación,
- Un análisis más detallado de los componentes de la carga de alimentación, así como de los productos de su desintegración conducirá a una descripción más real de la cinética de reacción,
- Un método numérico que sea capaz de resolver las particularidades de este sistema, como lo fue la probable rigidez debido a lo abrupto del proceso de vaporización,
- La incorporación del estado dinámico del reactor y así determinar la sensibilidad del sistema, en especial la vaporización, para cuando haya variaciones del tipo temporal en el proceso,
- Una descripción hidrodinámica más detallada que permita subsanar las suposiciones hechas en el modelo, como por ejemplo, la consideración únicamente de las variaciones en la dirección axial, permitiendo conocer cómo se da la transferencia de calor y masa en las otras coordenadas y su influencia en los balances respectivos.

Capítulo V

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMOS, A.A., "FCC is far from being a mature technology", *Oil & Gas Journal*, 90 [20], 59-67, (1992).
- ARANDES, J.M., MIREN, J.A., BILBAO, J. y DE LASA, H.I., "Modelling FCCU Units under Steady and Unsteady State Conditions", *Can. J. Chem. Eng.*, 78, Febrero, 111-123, (2000).
- ARAUJO, C.M., "Modelamiento y Simulación del Estado Estacionario de un Reactor de Desintegración Catalítica", Tesis de Maestría, UAM-I, (2000).
- BIRD, R.B., STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E.N., "Fenómenos de Transporte", Reverté, México, 21-13, (1992).
- BLANDING, "Reaction Rates in Catalytic Cracking of Petroleum", *Ind. Eng. Chem.*, 45 [6], 1186-1197, (1953).
- FORSTER, y ZUBER, *J. Appl. Phys.*, 25, 474, (1954).
- FINLAYSON, B.A., "Nonlinear Analysis in Chemical Engineering", McGraw-Hill, USA, (1980).
- FRANTZ, *Chem. Eng.*, 69 [20], 89, (1962).
- GAO, J., CHUNMING X, SHIXIONG, L., GUANGHUA Y., y GUO, Y., "Simulations of Gas-Liquid-Solid 3-Phase Flow and Reaction in FCC Riser Reactor", *AIChE Journal*, 47 [3], 677-692, (2001).
- GLASSMAN, I., "Combustion", Academic Press, USA, (1987).
- GRACE, J.R., "High-velocity fluidized bed reactor", *Chem. Eng. Sc.*, 45 [8], 1953-1966, (1990).
- HAYHURST, A.N., y NEDDERMAN, R.M., "The burning of a liquid oil droplet", *Chemical Engineering Education*, Verano, 126-151, (1987).
- Kim, S.D., Kim, H.S., y Han, J.H., "Axial dispersion characteristics in three-phase fluidized beds", *Chem. Eng. Sc.*, 47 [13/14], 3419-3426, (1992).

- KUNII, D., y LEVENSPIEL, O., "Fluidization Engineering", Wiley, USA, 217, (1969).
- KUO, K.K., "Principles of Combustion", John Wiley, USA, (1986).
- MAULEON, J.L., "Revamping FCC Units", Engelhard FCC Seminar, Brugge, Belgium, (1989).
- MAULEON, J.L., y COURCELLE, J.C., "FCC heat balance critical for heavy fuels", *Oil & Gas Journal*, Octubre, 64-70, (1995).
- MCCLUNG, R.G., "Monitoring FCCU Feed Vaporization", Reporte Técnico Engelhard Co., (1999).
- MCPHERSON, L.J., "Causes of FCC reactor coke deposits identified", *Oil & Gas Journal*, Septiembre, 139-143, (1984).
- MORENO, M.M. "Comportamiento de catalizadores de FCC en un reactor de microactividad", Tesis de Maestría, UAM-I, (2000).
- MURPHY, J.R. "Evolutionary design changes mark FCC process", *Oil & Gas Journal*, 90 [20], 49-58, (1992).
- NELSON, W.L., "Petroleum Refinery Engineering", McGraw-Hill, USA, (1958).
- SADEGHBEIGI, R., "Fluid Catalytic Cracking Handbook", Gulf Publishing Co., USA, (1995).
- SAFONIUK, M., GRACE, J.R., HACKMAN, L., MCKNIGHT, C.A., "Use of dimensional similitude for scale-up of hydrodynamics in three-phase fluidized beds", *Chem. Eng. Sc.*, 54, 4961-4966, (1999).
- SAPRE, A.V. y KRAMBECK, F.J., "Chemical reactions in complex mixtures", van Nostrand Reinhold, N.York, (1991).
- SCHWEITZER, J.M., GALTIER, P., SCHWEICH, D., "A single events kinetic model for the hydrocracking of paraffins in a three-phase reactor", *Chem. Eng. Sc.*, 54, 2441-2452, (1999).
- TAYLOR, R. y KRISHNA, R., "Multicomponent Mass Transfer", John Wiley, The Netherlands, (1993).
- THEOLOGOS, K.N., y MARKATOS, N.C., "Advanced Modeling of Fluid Catalytic Cracking Riser-Type Reactors", *AIChE Journal*, 39 [6], 1007-1017, (1993).
- THEOLOGOS, K.N., NIKOU, I.D., LYGEROS, A.I. y MARKATOS, N.C., "Simulation and Design of Fluid Catalytic-Cracking Riser-Type Reactors", *AIChE Journal*, 43 [2], 486-493, (1997).

- VENUTO, P.B., y HABIB, E.T., "Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts", Edit. Marcel Dekker Inc., N.York, (1979).
- VOORHIES, A., "Carbon formation in catalytic cracking", *Ind. Eng. Chem.*, 37 [4], 318-322, (1945).
- WEEKMAN, V.W., "A model of catalytic cracking conversion in fixed, moving, and fluid-bed reactors", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 7 [1], 90-95, (1968).
- WEEKMAN, V.W., y NACE, D.M., "Lumps, Models and kinetics in practice", *AIChE Journal*, 75, (1979).
- WELANDER, P., y VINCENT, T.L., "Select the Right Spray Nozzle", *Chem. Eng. Prog.*, Junio, 75-76, (2001).
- YANG, S.H., WANG, X.Z., MCGREAVY, C., y CHEN, Q.H., "Soft Sensor based predictive control of industrial fluid catalytic cracking processes", *Trans IChemE*, 76 Part A, Mayo, 499-508, (1998).

Apéndice A

CORRELACIONES UTILIZADAS

Para el cálculo de los parámetros de transporte se utilizaron correlaciones que se adecuaron a las condiciones de operación del proceso. A continuación se presentan dichas correlaciones y su rango de aplicación:

- *Coefficiente de Transferencia de Calor Sólido-Líquido*: Dado por Forster y Zuber (1954), siendo útil cuando existe, como es el caso la ebullición de líquidos

$$\frac{h_{sl}D_p}{k_L} = 0.0015 \left(\frac{D_p G}{\mu_L} \right)^{0.62} \left(\frac{Cp_L \mu_L}{k_L} \right)^{1/3} \quad (A.1)$$

en donde, todas son propiedades del líquido y G representa la masa velocidad.

- *Coefficiente de Transferencia de Calor Sólido-Gas*: El coeficiente interfacial, h_{sg} , es calculado a través de la siguiente correlación empírica (Kunii y Levenspiel, 1969):

$$Nu_p = 0.03 Re_p^{1.3} \quad 0.1 < Re_p < 100 \quad (A.2)$$

donde el número de Nusselt, Nu_p , es calculado por:

$$Nu_p = \frac{h_{gs} D_p}{k_g} \quad (A.3)$$

donde k_g es la conductividad térmica del gas y el número de Reynolds de partícula es calculado por

$$Re_p = \frac{\rho_g D_p}{\mu_g} (u_g - u_s) \quad (A.4)$$

para así tomar en cuenta el deslizamiento entre ambas fases.

- *Coefficiente de Transferencia de Calor Líquido-Gas*: Esta ecuación es aplicable para la superficie total de una esfera y representa al Nusselt en función del número de Reynolds y Prandtl (Ranz, y Marshall, 1952),

$$\frac{h_g D_{gola}}{k_g} = 2.0 + 0.60 \left(\frac{D_{gola} u_L \rho_g}{\mu_g} \right)^{1/2} \left(\frac{C p_g \mu_g}{k_g} \right)^{1/3} \quad (\text{A.5})$$

- *Coficiente de Transferencia de Materia entre el Líquido y el Gas:* Se puede emplear la misma configuración de la ecuación, únicamente cambiando las magnitudes correspondientes a través de las analogías de Chilton-Colburn, por lo que queda

$$\frac{K_L D_{gola}}{D_{EFF}} = 2.0 + 0.60 \left(\frac{D_{gola} u_L \rho_g}{\mu_g} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_g}{\rho_g D_{EFF}} \right)^{1/3} \quad (\text{A.6})$$

Las ecuaciones A.5 y A.6 son válidas para cuando hay transferencia simultánea de calor y materia, tal y como es el caso, de aquí su utilidad.

Apéndice B

ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD PARAMÉTRICA

A.1. Coeficiente de Transferencia de Calor Sólido-Líquido.

Quizás el efecto más importante con el coeficiente de transferencia de calor entre el sólido y el líquido es ver cómo el proceso de formación de vapores se va recorriendo sobre la longitud del reactor conforme el coeficiente de transferencia de calor disminuye como resultado de la vaporización de la carga de alimentación. Claramente se observa lo anterior en los perfiles de temperatura de la Fig. A.1,

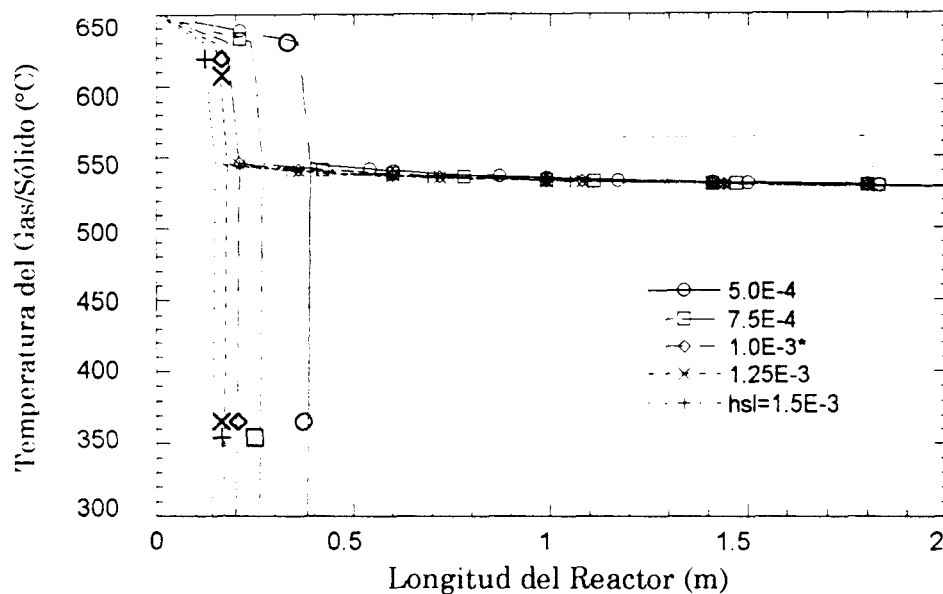
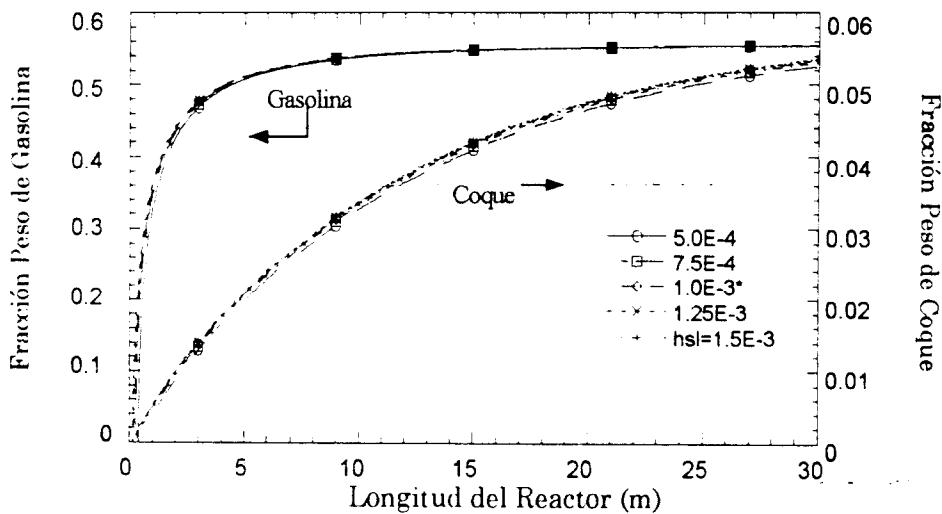


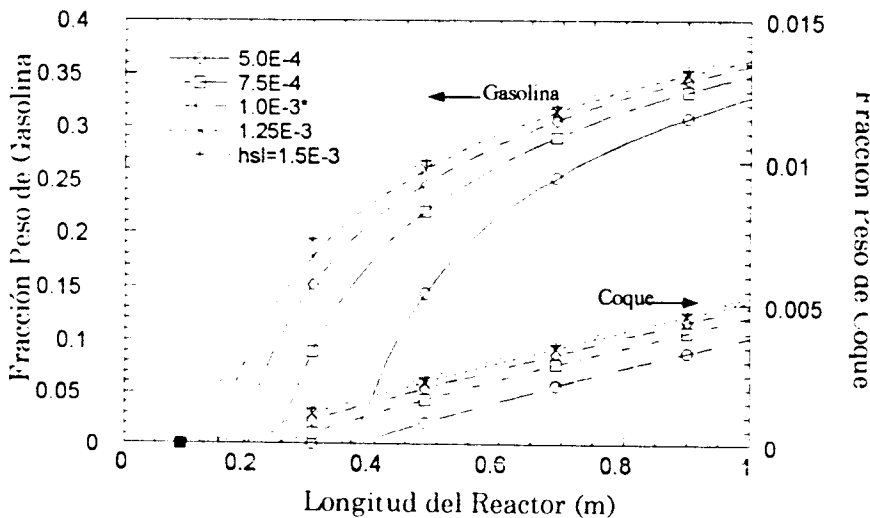
Figura A.1 Perfiles de temperatura para el sólido y el gas hasta 2 m.

en donde para un coeficiente de $5.0 \times 10^{-4} \text{ kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, lo cual representa un 50% por debajo del caso base ($=1.0 \times 10^{-3}$) se aprecia que la vaporización comienza aproximadamente a los 40 cm, entre tanto el líquido incrementa su temperatura y una vez que alcanza su punto de ebullición transfiere su contenido calorífico hacia la otra fase, i.e. hacia el gas. Por el otro lado, al utilizar un coeficiente 50% mayor al caso base, provoca que la transferencia de calor aumente y con ello se alcance la temperatura de ebullición del líquido más rápido. Ahora bien, no existe diferencia significativa entre las temperaturas de salida de los gases del caso base y los coeficientes utilizados lográndose en todos los casos la temperatura requerida de 520°C , probablemente esto debido a que como el proceso de vaporización es muy rápido y se presenta en un corto intervalo sobre la longitud del reactor, no existe un efecto neto importante sobre el desempeño del mismo.

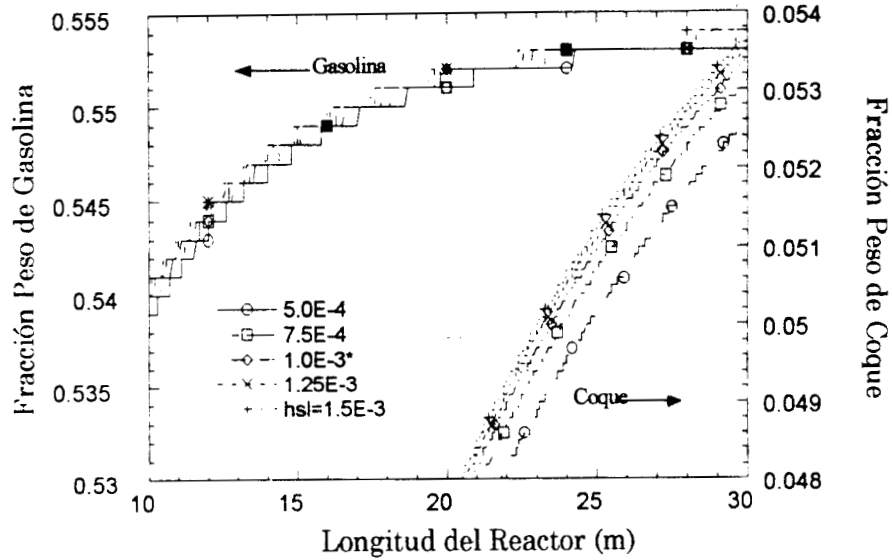
Como consecuencia del efecto de los coeficientes de transferencia de calor en el retardo o aceleramiento de la ebullición de la carga, este mismo efecto se observa en la aparición de los vapores, tal y como se muestra en la Figuras A.2. La producción de coque es siempre una función creciente y si bien no hay variación importante en cuanto a la formación de éste, con un coeficiente de $1.5 \times 10^{-3} \text{ kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (50% mayor al caso base) se alcanza a producir un 0.56% en peso más de coque, con respecto al caso base. Lo anterior se puede deber a que como la transferencia de calor es más rápida en un inicio, entonces la distribución de productos se ve favorecida, ya que el fraccionamiento se presenta antes y con ello la posibilidad de aumentar los productos. Por el contrario, al reducir un 50% el coeficiente de transferencia de calor, se reduce por ejemplo, la producción de coque en un 1.5%, entendiéndose en este sentido que el calor se transfiere con mayor lentitud y así también el aumento de temperatura, además como consecuencia el tiempo de contacto entre las fases gas y sólido disminuye, por ello la generación de productos más ligeros disminuye.



(a)



(b)



(c)

Figura A.2. Perfiles de rendimiento para Gasolina y Coque, (a) de 0 a 30 m. (b) de 0 a 1 m. (c) de 10 a 30 m.

La variación en este parámetro, de acuerdo al modelo utilizado, no repercute en el grado de vaporización (Fig. A.3), ya que para todos los coeficientes analizados siempre se obtuvo la misma fracción volumétrica en fase gas ($\epsilon_g = 0.8898$). Únicamente se confirma en la siguiente gráfica lo explicado previamente en cuanto al retraso en el proceso de vaporización.

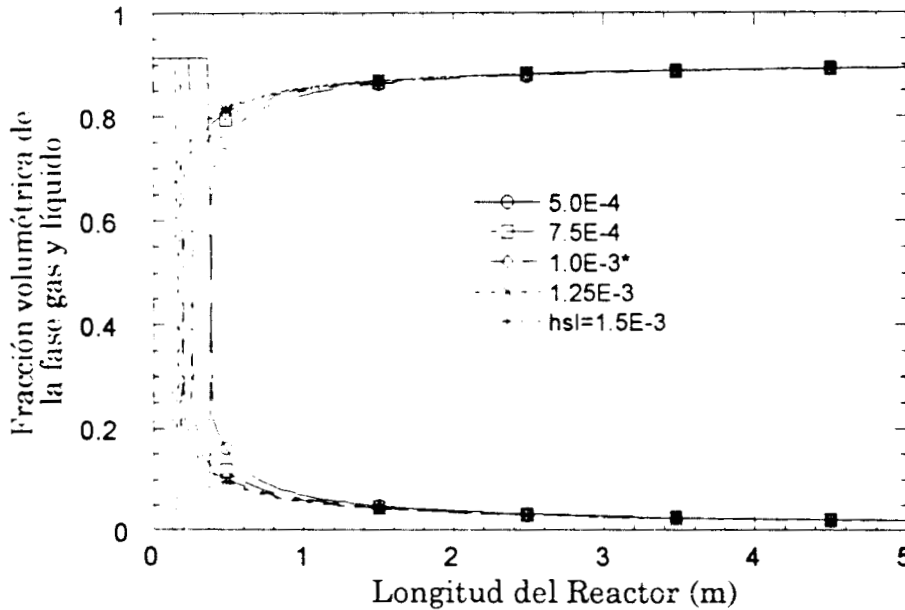


Figura A.3. Perfil de fracción volumétrica del gas a distintos coeficientes de transferencia de calor sólido-líquido.

A.2. Coeficiente de Transferencia de Calor Sólido-Gas.

El análisis de este coeficiente implica con qué facilidad se transfiere calor a la fase gas una vez que el proceso de vaporización ha comenzado, esto es, a menor resistencia al transporte de calor la fase gas verá incrementada su temperatura con mayor rapidez, y por el otro lado, cuando se disminuye la tasa con la que el calor se transfiere hacia la fase gas, la rapidez con la que se caliente dicha fase será menor.

En la Figura A.4 se muestran los perfiles de temperatura para la fase gas y sólido en donde, cuando se utilizaron coeficientes de transferencia de calor menores con respecto al caso base (5% y 20%), al final del reactor se observa que la temperatura alcanzada es menor, aunque ciertamente no hay una diferencia significativa entre dichos resultados y el caso base, se comprueba que como la transferencia de calor de una fase (sólida) hacia la otra (gas) es más lenta, la temperatura que alcanzan los gases de salida es ligeramente más baja. El efecto contrario, por consiguiente, se obtiene al emplear coeficientes mayores al caso base (5% y 15%).

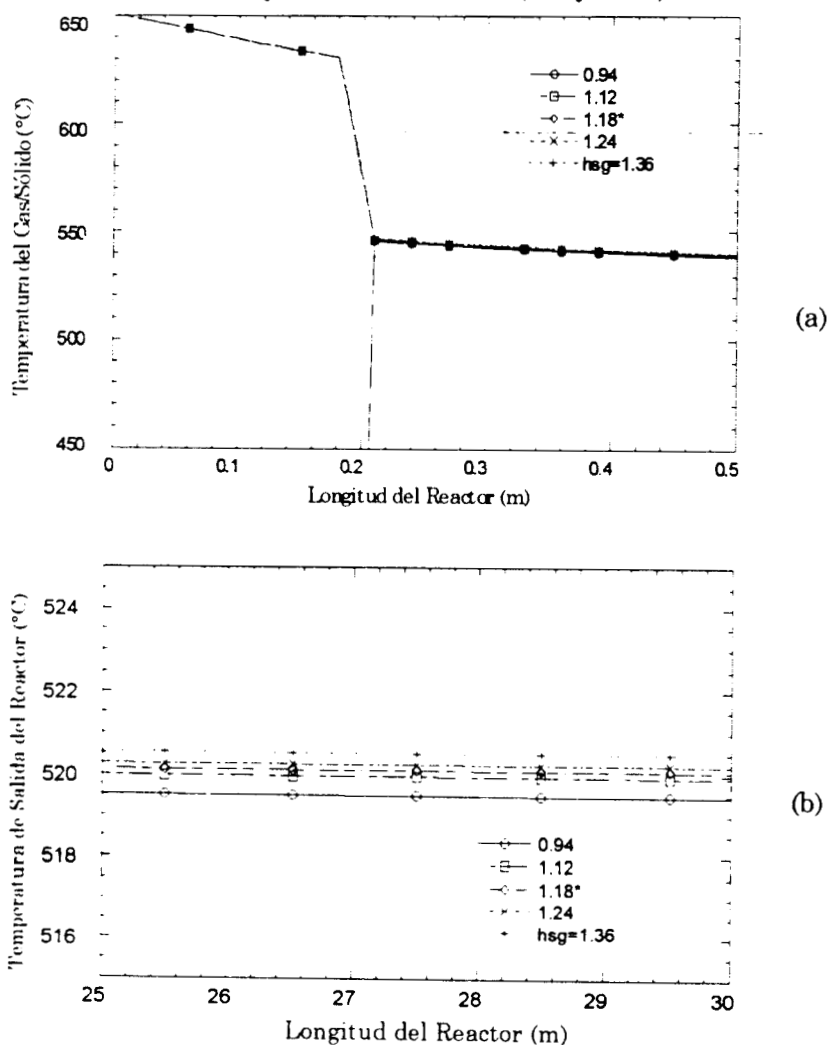


Figura A.4. Perfil de temperatura para el gas y el sólido a diferentes coeficientes de transferencia de calor sólido gas, (a) de 0 a 0.5 m, (b) de 25 a 30 m.

En el caso de los perfiles de concentración de los productos, al usar ya sea coeficientes mayores o menores, lo que como ya se mencionó, aumenta o disminuye la tasa de transferencia de calor entre las fases, asimismo, se esperaría que los rendimientos se logren más rápido o más lento, según sea el caso, tal y como se observa para la gasolina en la Figura A.5, aunque para el coque, siendo siempre una función creciente, estos efectos conllevan una mayor o menor generación del mismo, respectivamente, debido principalmente a una mayor o menor desintegración del gasóleo.

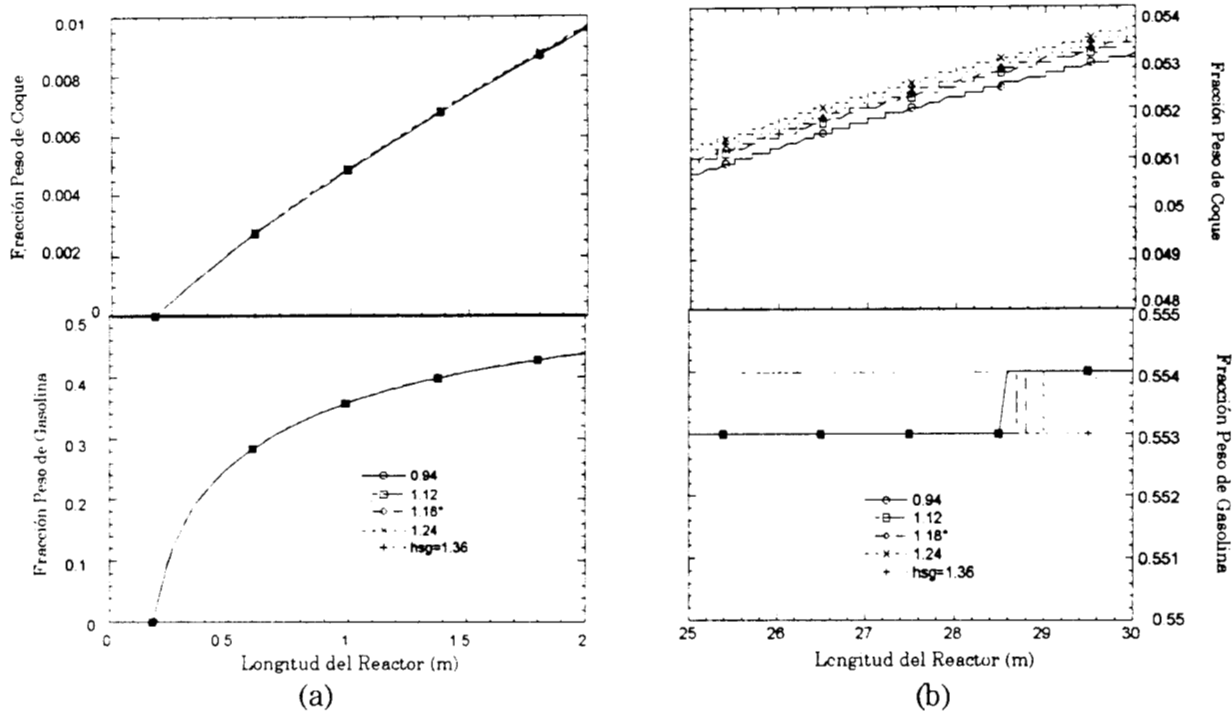


Figura A.5. Perfiles de rendimiento para la gasolina y el coque, (a) de 0 a 0.5 m, (b) de 25 a 30 m.

En lo que respecta a la fracción volumétrica del gas, ésta no presenta realmente variación, ya que viene como resultado del proceso de vaporización, siendo éste muy rápido, la interacción que se pueda presentar entre el sólido y el gas no representó un gran impacto.

A.3. Coeficiente de Transferencia de Calor Líquido-Gas.

El sentido físico de este parámetro se puede interpretar en la siguiente forma: conforme el coeficiente de transferencia sea mayor, la tasa (rapidez) con la que se transferirá calor de la fase líquida hacia la gaseosa será mayor, por el contrario, cuando disminuye el coeficiente la resistencia hacia la transferencia aumenta prolongando de alguna forma dicho proceso.

En la Figura A.6 se muestran los perfiles de temperaturas para las fases líquida y gas obtenidos con diferentes coeficientes de transferencia de calor, de donde se puede observar que a medida de que el coeficiente disminuye la temperatura de la

fase gas es mayor, lo cual se puede deber a que como la tasa con la que se transfiere el calor de la fase líquida hacia la fase gas es menor entonces el incremento en la temperatura de este último sería más lento, sin embargo, el catalizador comienza a calentar al gas desde el primer momento en que éste aparece promoviendo así que la temperatura del gas crezca debido al proceso de desintegración. Además un aumento en el coeficiente implicará que las temperaturas entre las fases líquida y gas tengan menores diferencias.

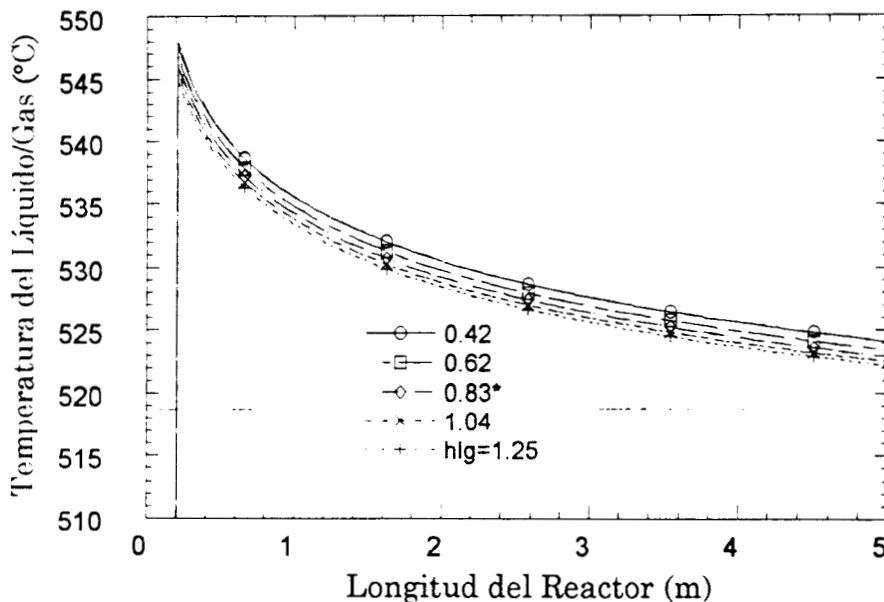


Figura A.6. Perfiles de temperatura para el gas y el sólido a diferentes coeficientes de transferencia de calor líquido-gas hasta 5-6 m.

Como consecuencia de lo anterior y en cuanto al rendimiento de los productos, se tiene que dadas las diferencias obtenidas en la temperatura de los gases de salida, el mayor impacto se ve reflejado en el rendimiento del coque, el cual reporta una diferencia de +1% en peso y -1% en peso con el valor más bajo y más alto respectivamente, de los coeficientes de transferencia empleados en la simulación, lo que representa un 15% y 20%, respectivamente respecto al valor del caso base (Fig. A.7). Estas diferencias son como resultado que al tener coeficientes de transferencia más pequeños la aparición de vapores también es más lenta, mas se promueve un mayor fraccionamiento porque en un momento dado habría una mayor cantidad de catalizador con respecto a la de gases presentes y con ello también la temperatura de éstos crecerá.

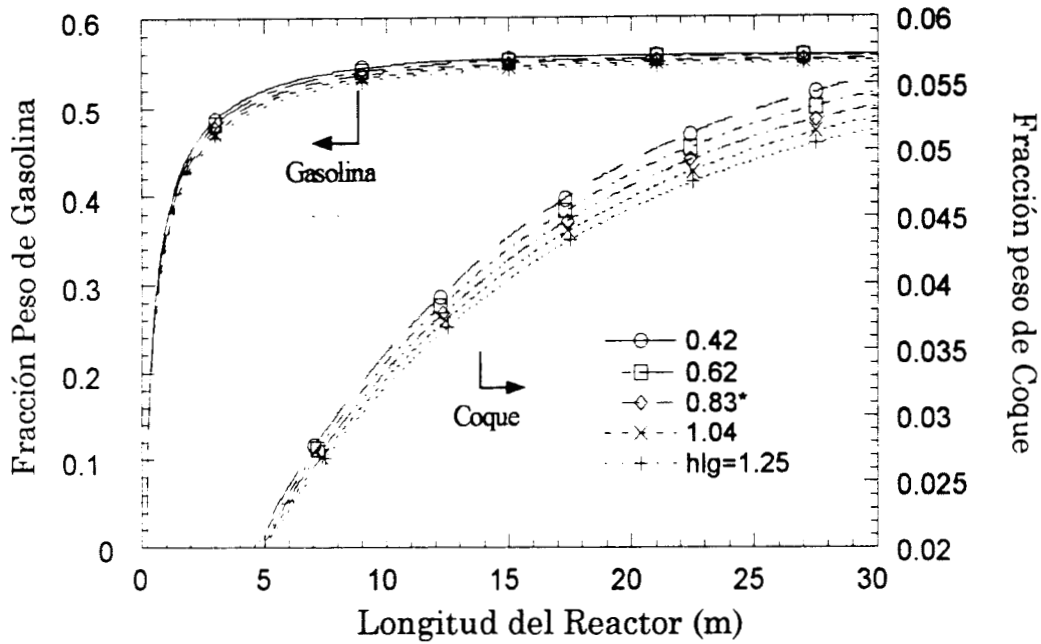


Figura A.7. Perfiles de concentración de la gasolina y coque a diferentes coeficientes de transferencia de calor líquido-gas.

También se puede argumentar que dichos comportamientos están en relación con la fracción volumétrica del gas obtenida, pues como se observa los valores más altos de dicha fracción son a coeficientes menores, ya que como la tasa con la que se está transfiriendo el calor de la fase líquida hacia la gaseosa es baja, la temperatura del líquido aumenta (ver Fig. A.8) por ende, siendo suficiente como para mejorar la vaporización de la carga.

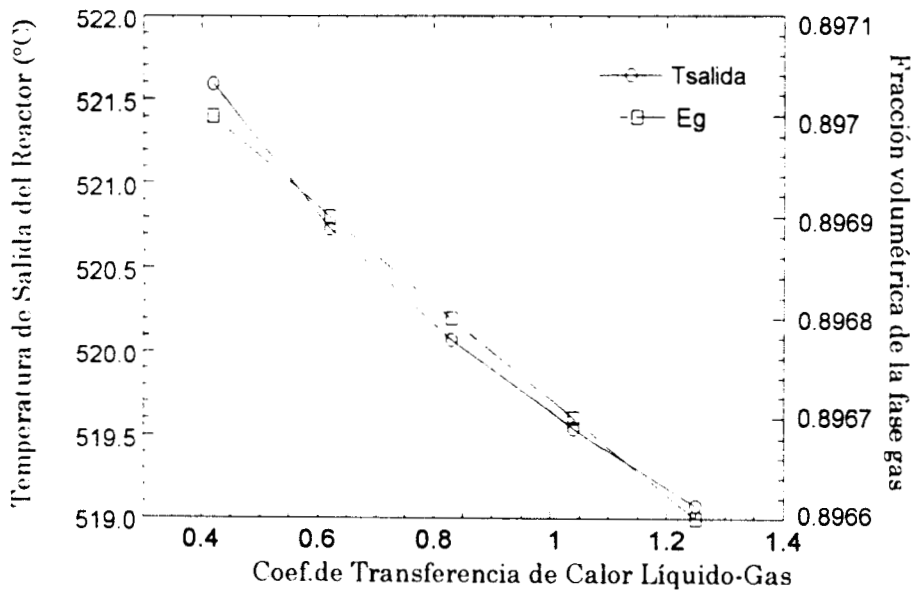


Figura A.8. Variación de la temperatura de los gases de salida del reactor y la fracción volumétrica de la fase gas con diferentes coeficientes de transferencia de calor líquido-gas.

Tabla A.1. Variación de parámetros con respecto a K_L

K_L (m^3/m^2s)	T_{salida} ($^{\circ}C$)	ϵ_g	GOV, (%p)	C_4 , (%p)	Coque, (%p)
3.0×10^{-2}	522.19	0.8999	3.16	11.13	7.60
3.6×10^{-2}	520.89	0.8980	6.26	10.77	6.13
2.0×10^{-2} (Base)	520.07	0.8968	9.37	10.41	5.34
4.4×10^{-2}	519.38	0.8951	13.68	9.90	4.64
5.0×10^{-2}	517.90	0.8902	29.09	8.08	3.35

A.5. Constante de Equilibrio.

La constante de equilibrio indica la tendencia con la cual la fase líquida pasa a la fase gas. Un efecto similar al del coeficiente de transferencia de materia se encuentra para el caso de la constante de equilibrio en cuanto al comportamiento de la concentración de gasóleo en la fase líquida (Fig. A.11), teniéndose de igual forma que al aumentar la constante, éste tiende en un inicio a transferirse con mayor rapidez hacia la fase gaseosa para después seguir su vaporización pero en forma paulatina.

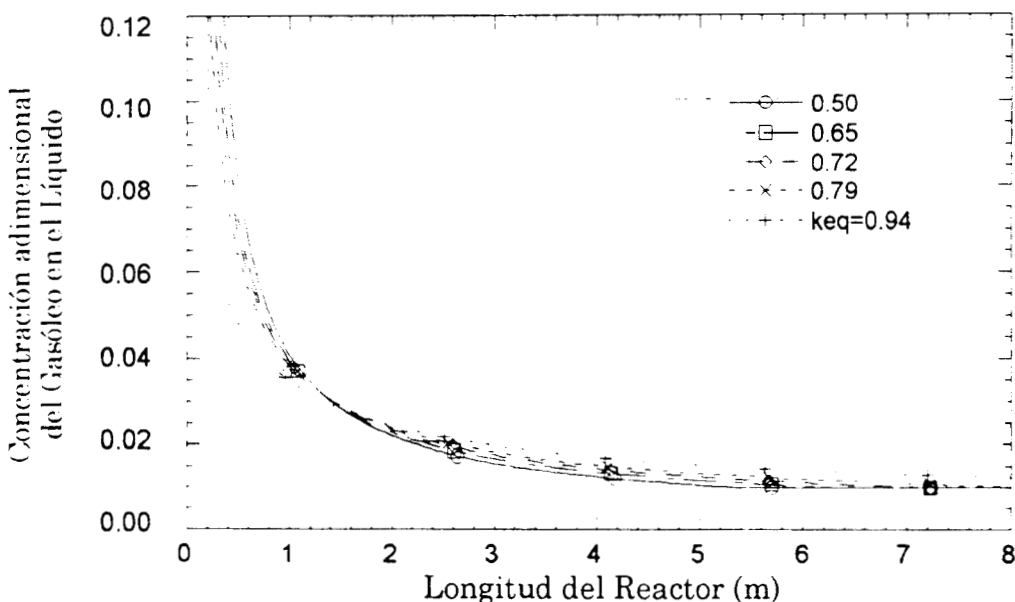


Figura A.11. Perfil de concentración del gasóleo en la fase líquida a diferentes constantes de equilibrio.

Tabla A.2. Variación de temperatura y concentraciones adimensionales con respecto a la constante de equilibrio

Keq	T_{sal} ($^{\circ}C$)	Concentración adimensional			
		Gasóleo gas, 10^3	Gasolina, 10^2	Gases Ligeros, 10^2	Coque, 10^2
0.50	524.10	2.03	4.95	0.98	6.08
0.65	521.33	3.10	3.08	0.58	3.29
0.72	520.07	3.87	2.29	0.43	2.21
0.79	518.96	4.81	1.64	0.30	1.43
0.94	516.47	7.63	5.39	0.09	0.04

En la Tabla A.2 se encuentra que en efecto al aumentar la constante de equilibrio la concentración del gasóleo en la fase gas aumenta, sin embargo, debido a que como el proceso de vaporización no ha finalizado completamente, entonces existe todavía un consumo de energía por un mayor tiempo lo que disminuye la posibilidad para una mayor conversión de productos. En la Figura A.12 los perfiles de temperatura para la fase líquida demuestran lo arriba mencionado, viéndose que como en el caso de $k_{f^{eq}} = 0.85$ (30% del caso base) la fase líquida desaparece poco antes de 10 m, argumentándose que como el equilibrio casi se alcanza muy rápido ($\approx 5-6$ m), la fracción restante a vaporizar lo hace en forma más lenta, de aquí que llegue hasta tal longitud en el reactor.

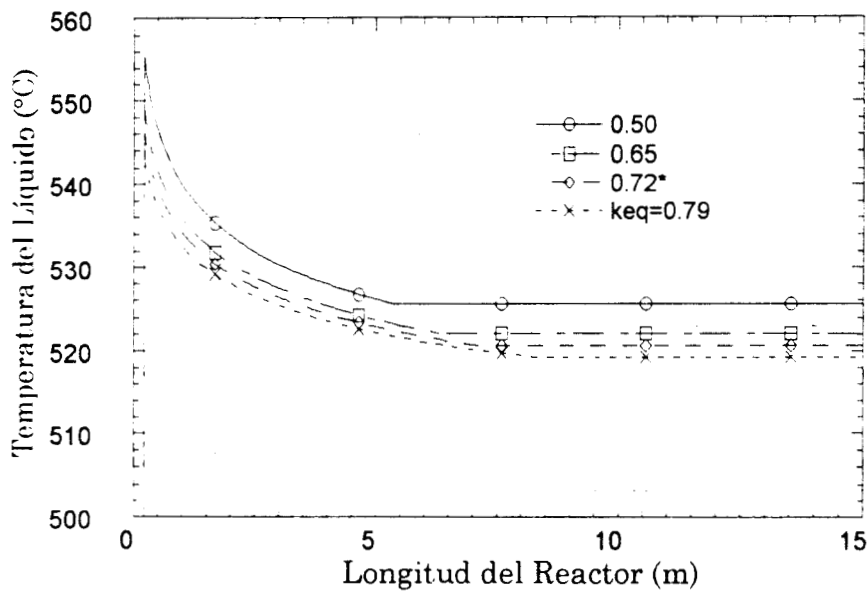


Figura A.12. Perfil de temperatura para la fase líquida utilizando diferentes constantes de equilibrio.

A.6. Calor latente de Vaporización.

Cuando en un proceso la distribución de calor es una magnitud importante por controlar, ya que de ello depende el desempeño del mismo, entonces es de interés conocer los efectos por sus variaciones. El calor de vaporización de la carga de alimentación toma relevante importancia, porque como se ha venido mencionando en los capítulos previos, éste llega a consumir hasta un 85% del calor total suministrado al proceso. Ahora bien, si por ejemplo se le pide al catalizador que ceda una menor cantidad de energía para el proceso de vaporización, esto provoca que la fase gas vea incrementada su temperatura de forma importante (ver Fig. A.13). Por el contrario, cuando el sólido provee más calor, en primer lugar para vaporizar la alimentación, se observa que el cambio de pendiente en el perfil de temperaturas es más rápido, una vez que se ha alcanzado la temperatura de ebullición, además de que la temperatura de equilibrio entre las fases (gas-sólido) es mucho menor, ya que gran parte del calor se ha empleado en la vaporización.

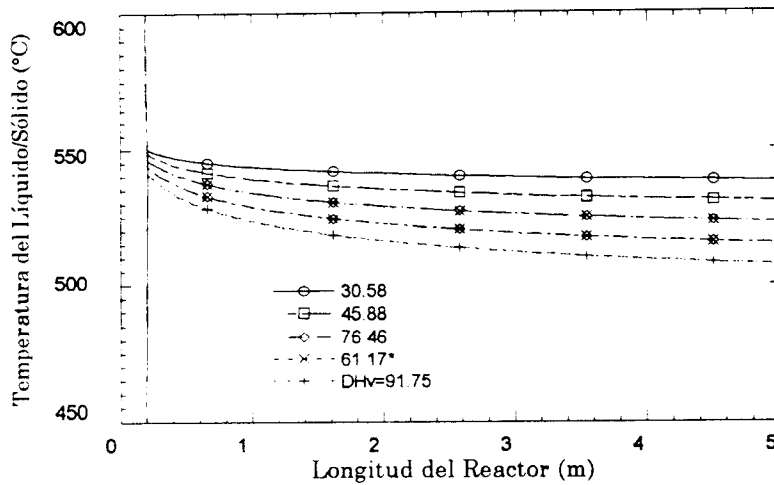
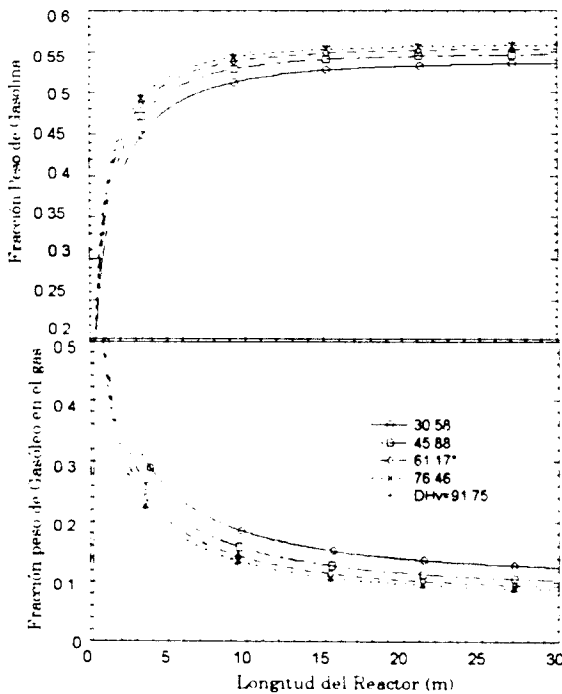
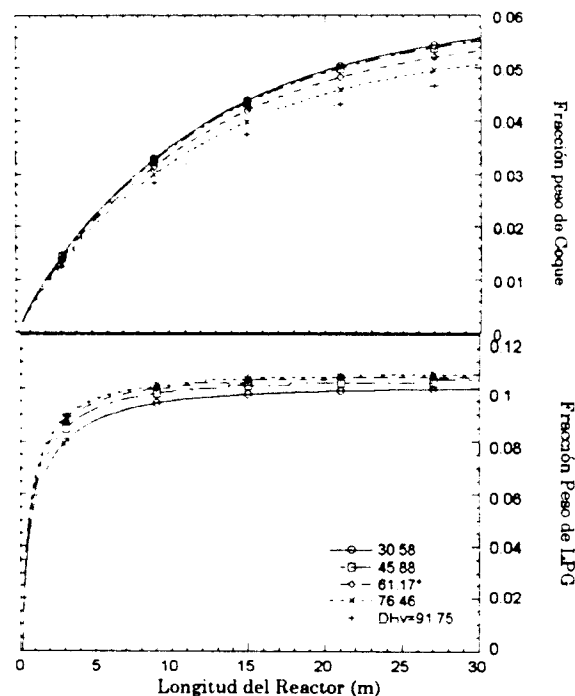


Figura A.13. Perfiles de temperatura para el gas y el sólido utilizando diferentes entalpías de vaporización de la carga de alimentación.

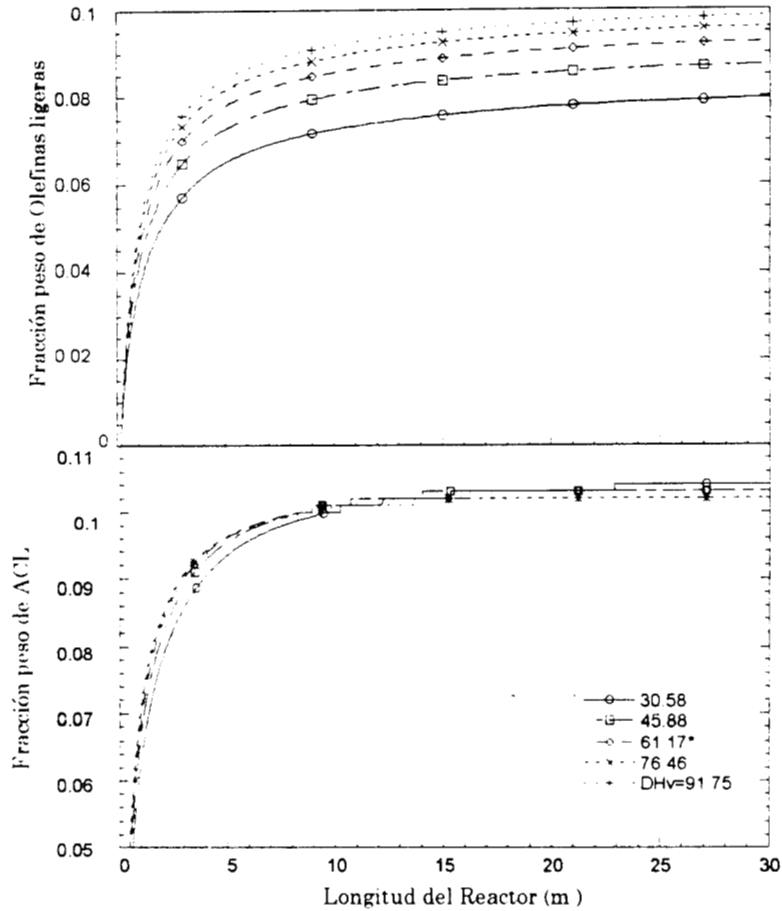
En este mismo sentido, en la Fig. A.14 se puede ver que al aumentar el calor de vaporización, la concentración de gases ligeros y coque disminuye, ya que la cantidad de calor para la desintegración que se suministra al reactor vía el catalizador es menor, no siendo suficiente para que se promuevan las reacciones de los productos más ligeros y como consecuencia se tiene una mayor producción de gasolina y olefinas ligeras. Cabe en este momento recordar que el catalizador es el que suministra todo el calor necesario para que se lleven a cabo, tanto el proceso de vaporización de la alimentación, como las reacciones de desintegración, y por lo tanto, en la medida en que sea distribuido dicho calor total es como se verán afectados finalmente los perfiles de los productos.



(a)



(b)



(c)

Figura A.14. Perfiles de rendimiento (a) para gasóleo y gasolina. (b) para gases ligeros y coque. (c) para ACL y olefinas ligeras.

Apéndice C

LISTADO DEL PROGRAMA

PROGRAM VAPORIZA

```

.....
*          Cálculo del Riser de FCC con Cinética de 6 lumps          *
*          en el Estado Estacionario, considerando el                *
*          proceso de la vaporización                                *
*
*          Autor      .- Edgar Ramírez Jiménez.                      *
*          División.- C.B.I.                                         *
*          Posgrado.- M. en Ing. Química.                            *
*          Lenguaje.- Fortran 90                                       *
*          Versión .- 1.00                                             *
.....

```

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
COMMON/AKAS/AK(14)
COMMON/EACTS/ AA(14),EA(14)
COMMON/DHS/DHR(14)
COMMON/BETAS/BETAL(14),BETAG(14)
COMMON/PSIS/PSI(14)
COMMON/PMOLS/PM(9)
COMMON/HVAPS/DHV(5)
COMMON/NUMS/DA2,DA1,DA2S,DA1S,EVL,EVG,QSL,QLG,QSG,QGL,QLS,
&          QGS,QEVL,QEVLG,QEVS,RQL,RQG
COMMON/REAC/BOL,RT0,ES,RESIDT
COMMON/DATS/CATOIL,CATR,PARAM,DHVO,TO,TREG,TREF,HR,SVEL,FGOL,
&          CG,CREF,X10,AF1,CPS,CPL,CPG,VL,VG,RV,PRT,US,UREF,
&          DENS,DENL,DENG,DENB,DENO,VELG,VELL,UDL,UDG,UDS,S,
&          AVSG,AVSL,AVLG,HSL,HSG,HLG,CML
COMMON/CORREL/BD,PD,BV,PV,BF,PF
COMMON/NREAC/NR
DIMENSION Y(14),YP(14),YT(14,1000001),Z(1000001)

CALL DATOS(NC,IPREAC,DZ)
!   Condiciones Iniciales:
AJJL = 1/DZ
JJL  = AJJL + 1

Y(1) = 917.639429312
CREF = Y(1)
Y(1) = Y(1)/CREF
Y(2) = 1.0E-08
Y(4) = 1.0E-08
Y(6) = 1.0E-08
Y(7) = 1.0E-08
Y(8) = 1.0E-08
Y(9) = 1.0E-08
Y(10) = TO/TREG
Y(11) = 1.0E-08

```



```

WRITE(6,120)NC,NR,IPREAC
DO 20 J=1,NR
20   WRITE(6,150) J,AA(J),EA(J),DHR(J)
CLOSE(5)
RETURN
100  FORMAT(A1)
120  FORMAT(1X,'No. Componentes:',I2,/1X,'No. Reacciones:',I3,3X,
&' ',' ' IPREAC = ',I6)
150  FORMAT(1X,'Reacción ',I6,' : ', 'AA = ',E10.4,' ', '1X,'Ea = ',
&E10.4,' ', '1X,'Dhr = ',E10.4)
END

SUBROUTINE PROPS
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
COMMON/DHS/DHR(14)
COMMON/PSIS/PSI(14)
COMMON/PMOLS/PM(9)
COMMON/HVAPS/DHV(5)
COMMON/REAC/BOL,RT0,ES,RESIDT
COMMON/DATS/CATOIL,CATR,PARAM,DHVO,T0,TREG,TREF,HR,SVEL,FGOL,
&          CG,CREF,X10,AF1,CPS,CPL,CPG,VL,VG,RV,PRT,US,UREF,
&          DENS,DENL,DENG,DENB,DENO,VELG,VELL,UDL,UDG,UDS,S,
&          AVSG,AVSL,AVLG,HSL,HSG,HLG,CML
COMMON/CORREL/BD,PD,BV,PV,BF,PF
COMMON/NREAC/NR
CG = 9.81           ! Constante de Gravedad (m/s^2):
SP = 0.917639429312 ! Peso Específico:
CATOIL = CATR/FGOL  ! Relación C/O
CREF = 917.639429312 ! Concentración de Referencia:
SUM = 917.639429312
X10 = 917.639429312/SUM ! Fracción de Referencia:
DT1 = 0.813         ! Diámetro del Riser(m):
AF1 = 0.7854*DT1**2 ! Area de Flujo:
PRES1 = 2.65        ! Presión del Sistema (atm):
CPS= 0.320         ! Cp del Sólido (kcal/kg°C):!CPS= 0.32D0
CPL= 0.920         ! Cp del Líquido (kcal/kg°C @ 520°C):
CPG= 0.590         ! Cp del Gas! CPG= 0.59D0
VL = 0.0078        ! Visc. de Ref. del Líquido (kg/ms):
VG = 1.5E-05
RG = 82.06E-03     ! Constante de los gases:
RT0= 1.987*T0
DENS=1380
DENL=917.639429312
DENG=PM(1)*PRES1/(RG*T0) ! Densidad del Gas:
DENO=DENS           ! Densidad de Referencia:
PRT= PRES1/(RG*TREF*DENO)
S = 1.0 - DENL/DENS
RV = (VG/(S*VL))**(1./3.)
BD = 999.*(SP + 0.01)/(0.854*DENO) ! Correl. de Dens. del Gasóleo:
PD = 0.58442*TREF/DENO
BV = 127.711956/DHVO           ! Correl. de Calor de Vaporiz'n:
PV = 0.10484631*TREF/DHVO
BF = 4.452233                 ! Correl. de Fracc. Vaporizada:
PF = 6.977843E-03*TREF
DP = 6.0E-05                 ! Diámetro de Partícula (m):
DG = 6.0E-05                 ! Diámetro de la Gota (m):
AVSG = 6./DP                 ! Area Interfacial Sólido -Gas (1/m):
AVLG = 6./DG                 ! Area Interfacial Líquido-Gas (1/m):
AVSL = AVLG
QT = CATR*(1./(CATOIL*DENG) + 1./DENS)
ES = (CATR/DENS)/(CATR/DENS+FGOL/DENG) ! Fracc. Volum. del Sólido:
DENB= DENS*(1.0-ES)           ! Densidad del Bulk (kg/m^3):
U = FGOL/(DENG*AF1*(1.0-ES)) ! Velocidad del Gas (m/s):

```

```

SUBROUTINE CALCBETA
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
COMMON/BETAS/BETAL(14),BETAG(14)
COMMON/PSIS/PSI(14)
COMMON/NUMS/DA2,DA1,DA2S,DA1S,EVL,EVG,QLS,QLG,QSG,QGL,QLS,
& QGS,QEVL,QEVG,QEVS,RQL,RQG
COMMON/NREAC/NR

DO 20 J=1,NR
  IF (J .LE. 9) THEN
    BETAG(J) = DA2S*PSI(J)
  ELSE
    BETAG(J) = DA1S*PSI(J)
  ENDIF
20 CONTINUE
RETURN
END

SUBROUTINE REACTOR(AJJL,JJL,NC,IPREAC,Y,YP,YT,DZ,Z,DUL)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
INTEGER FLAG,CONTA,IMP
REAL*8 DDENL,DUL,DDENG,DUG
COMMON/CORREL/BD,PD,BV,PV,BF,PF
COMMON/DATS/CATOIL,CATR,PARAM,DHVO,T0,TREG,TREF,HR,SVEL,FGOL,
& CG,CREF,X10,AF1,CPS,CPL,CPG,VL,VG,RV,PRT,US,UREF,
& DENS,DENL,DENG,DENB,DENO,VELG,VELL,UDL,UDG,UDS,S,
& AVSG,AVSL,AVLG,HSL,HSG,HLG,CML
DIMENSION Y(14),YP(14),YT(14,1000001),Z(1000001)
DIMENSION FPL(10),FPG(10)
FLAG = 0
CONTA = 0
! TIMP = 0.1/DZ(NPT)
DDENL = DENL/DENO
DDENG = 0.0
DUG = 0.0
ZREAC = Z(1)
DO 15 K=2, JJL
  Z(K) = Z(K-1) + DZ
  ZREAC= Z(K)
  ALFA= PF*Y(10)-BF
  IF (FLAG .EQ. 2) GOTO 5
  IF (ALFA .LE. 0.0) THEN
    FLAG = 0
  ELSE
    FLAG = 1
  ENDIF
  IF (FLAG .EQ. 1) THEN
    Y(11) = Y(10)
    DUG = DUL
    FLAG = 2
    CONTA = 1
  ENDIF
5 CALL RKREAC(Y,YP,NC,ZREAC,DZ,FLAG,CONTA,DUG,DUL)
DO 10 I=1, NC
  YT(I,K)=YP(I)
  Y(I)=YP(I)
10 IF (FLAG .EQ. 2) THEN
  CALL FRACLIQVEL(Y,FPL,DDENL,DUL)
  CALL FRACGASVEL(Y,FPG,DDENG,DUG)
ENDIF
CONTA = CONTA + 1

```

```

CALL CINET(Y)

CEQ(1) = 0.6571
TOL = 1.6E-02
DES = EXP(-BOL*ZREAC)
FR = 0.0

IF (FLAG .EQ. 0) THEN
  F(11) = 0.0
  F(13) = 0.0
  DTLG = 0.0
  DTGS = 0.0
  SUMCAL = 0.0
  SUMCALX= 1.0
  EGF13 = 0.0
  EG = 0.0
  DTLS = Y(12) - Y(10)
ELSE
  DTLS = Y(12) - Y(10)
  IF (FLAG .EQ. 2 .AND. CONTA .EQ. 1) THEN
    FPL(1) = 1.0
    GOTO 2
  ELSE
    CALL FRACLIQVEL(Y, FPL, DDENL, DUL)
  ENDIF
2  SUMX = 0.0
  SUMCAL = 0.0
  SUMCALX= 0.0
  DO 5 I=1,1,2
    SUMX = SUMX + Y(I)
    SUMCAL = SUMCAL + (DHV(I)/DHV0)*(CEQ(I)*Y(I)-Y(I+1))
    SUMCALX= SUMCALX + (DHV(I)/DHV0)*FPL(I)
5  CONTINUE
  IF (SUMX .LE. TOL) THEN
    DO 25 I=1,1,2
      Y(I) = 0.0
25  F(I) = 0.0
    F(10) = 0.0
    F(13) = 0.0
    EGF13 = 0.0
    SUMCAL = 0.0
    SUMCALX= 1.0
    DTLG = 0.0
    DTLS = 0.0
    DTGS = Y(12) - Y(11)
    BAN = 1
    GOTO 26
  ELSE
    DTLG = Y(10) - Y(11)
    DTGS = Y(12) - Y(11)
    F(13) = Y(13) * ((QLG*RQL*DTLG-QEVL*RQL*SUMCAL)/SUMCALX)*(1.-FR)
    F(1) = (Y(1)/Y(13))*F(13) - ((EVL/DUL)*(CEQ(1)*Y(1)-Y(2)))
    BAN = 0
  ENDIF
ENDIF
26 IF (FLAG .EQ. 2) THEN
  IF (CONTA .EQ. 1) THEN
    RELEP = 0.0
    EGF13 = 0.0
    EG = 0.0
    DUG = DUL

```

```

        A1(I) = AA(I)/AA(1)
        G(I) = EA(I)/RTO
10    CONTINUE
    DO 15 I=1, NR
        AK(I) = EXP(G(1)-G(I)/Y(12))*A1(I)
15    CONTINUE
    AK100 = EXP(-G(1))*AA(1)
    RETURN
    END

SUBROUTINE FRACLIQVEL(Y, FPL, DDENL, DUL)
    IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H, O-Z)
    REAL*8 INVDL, DDENL, DUL
    COMMON/DATS/CATOIL, CATR, PARAM, DHV0, T0, TREG, TREF, HR, SVEL, FGOL,
&          CG, CREF, X10, AF1, CPS, CPL, CPG, VL, VG, RV, PRT, US, UREF,
&          DENS, DENL, DENG, DENB, DENO, VELG, VELL, UDL, UDG, UDS, S,
&          AVSG, AVSL, AVLG, HSL, HSG, HLG, CML
    COMMON/CORREL/BD, PD, BV, PV, BF, PF
    DIMENSION Y(14), FPL(10)
    SUMCONL = 0.0
    SUMFPL = 0.0
    DO 5 I=1, 1, 2
5        SUMCONL = SUMCONL + Y(I)
    DO 10 I=1, 1, 2
10       FPL(I) = Y(I)/SUMCONL
        SUMFPL = SUMFPL + FPL(I)/Y(I)
    INVDL = (X10*DENO/CREF)*SUMFPL
    DDENL = 1.0/INVDL
    DUL = (1./ (Y(13)*DDENL)) * (FGOL/(UREF*DENO*AF1))
    RETURN
    END

SUBROUTINE FRACGASVEL(Y, FPG, DDENG, DUG)
    IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H, O-Z)
    COMMON/PMOLS/PM(9)
    COMMON/REAC/BOL, RTO, ES, RESIDT
    COMMON/DATS/CATOIL, CATR, PARAM, DHV0, T0, TREG, TREF, HR, SVEL, FGOL,
&          CG, CREF, X10, AF1, CPS, CPL, CPG, VL, VG, RV, PRT, US, UREF,
&          DENS, DENL, DENG, DENB, DENO, VELG, VELL, UDL, UDG, UDS, S,
&          AVSG, AVSL, AVLG, HSL, HSG, HLG, CML
    DIMENSION Y(14), FPG(10), FMG(10)
    SUMCONG = 0.0
    SUMFPG = 0.0
    SUMFMG = 0.0
    DO 5 I=2, 6, 2
5        SUMCONG = SUMCONG + Y(I)
        SUMCONG = SUMCONG + Y(7) + Y(8) + Y(9)
    DO 10 I=2, 6, 2
10       FPG(I) = Y(I)/SUMCONG
        SUMFPG = SUMFPG + FPG(I)/PM(I-1)
        FPG(7) = Y(7)/SUMCONG
        FPG(8) = Y(8)/SUMCONG
        FPG(9) = Y(9)/SUMCONG
        SUMFPG = SUMFPG + FPG(7)/PM(7) + FPG(8)/PM(8) + FPG(9)/PM(9)
    DENPROM = 0.0
    DO 12 I=2, 6, 2
12       DENPROM = DENPROM + FPG(I)*Y(I)
        DENPROM = DENPROM + FPG(7)*Y(7)
        DENPROM = DENPROM + FPG(7)*Y(7) + FPG(8)*Y(8) + FPG(9)*Y(9)
    DO 15 I=2, 6, 2
15       FMG(I) = (FPG(I)/PM(I-1))/SUMFPG
        SUMFMG = SUMFMG + FMG(I)*PM(I-1)
        SUMFMG = SUMFMG + FMG(7)*PM(7) + FMG(8)*PM(8) + FMG(9)*PM(9)

```

```
209  FORMAT(/,27X,'REACTOR',/)
210  FORMAT(5X,'Z(m)',9X,'DDENL',8X,'DUL',8X,'DDENG',8X,'DUG',8X,
&'Z(m)',8X,'FGOL',8X,'FACL',8X,'FGNA',8X,'FOLE',8X,'FLIG',8X,
&'FCOQUE')
211  FORMAT(3X,F7.4,4X,11E12.4)
212  FORMAT(5X,'Z(m)',11X,'GOLl',7X,'GOLg',8X,'ACLg',8X,'GNAg',6X,
&'OLEFINAS',6X,'C4-',8X,'COQUE')
213  FORMAT(3X,F7.4,5X,9E12.4)
214  FORMAT(5X,'Z(m)',9X,'Tliq,°C',3X,'Tgas,°C',3X,'Tsol,°C',7X,'El',
&7X,'Eg')
215  FORMAT(3X,F7.4,5X,6F10.4)
      RETURN
      END
```