



Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Estudio cinético de las reacciones
de desintegración catalítica de gasóleos**

T E S I S

que para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

Presenta

JORGE ANCHEYTA JUAREZ

Director de tesis

Dr. Felipe López Isunza

México D.F.

Octubre de 1998

This is not the end.

It is not even the beginning of the end.

But it is the end of the beginning.

Winston Churchill

Dedicatorias

Por su paciencia, apoyo, motivación y amor que me ha brindado, este trabajo se lo dedico a mi esposa y compañera de toda la vida, *Norma Cristina*.

A mis hijos *Jorge Antonio* y *Jorge Luis*, por las satisfacciones que me han dado, y por todos esos momentos de felicidad que hemos compartido juntos.

Agradecimientos

A las autoridades del **Instituto Mexicano del Petróleo** (Dirección General, Subdirección de Transformación Industrial y Coordinación de Investigación y Planeación), por su apoyo económico durante el desarrollo de este trabajo (Proyecto FIES-95-95-IV) y por la beca de tiempo completo otorgada para la escritura de esta tesis. Especialmente, al **M. en C. Enrique Aguilar Rodríguez**, Gerente de Desarrollo Tecnológico de Procesos, por su apoyo incondicional.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**, por su ayuda económica durante la realización de mis estudios de doctorado.

Al **Consejo Británico (British Council)**, por su apoyo económico durante mi estancia de investigación en la Ciudad de Londres, Inglaterra.

Al **Imperial College of Science, Technology and Medicine** de Londres, G.B., y en especial al Prof. Lester Kershenbaum, por las facilidades prestadas durante mi estancia en esa institución.

Al **Area de Investigación en FCC** de la Gerencia de Catalizadores del IMP, especialmente al *Dr. Francisco Hernández B.*, *Ing. Juan C. Moreno M.* y *Quím. Rubén Hernández S.*, por la obtención de la información experimental para el desarrollo de este trabajo.

Al **Dr. Felipe López Isunza**, por su acertada dirección de este trabajo, y sobre todo por su amistad.

Al los profesores del jurado, Dr. Francisco Hernández Beltrán, Dr. Miguel A. Valenzuela Z., Dr. Daniel Salazar S. y Dr. Tomás Viveros G., por sus valiosos comentarios y sugerencias.

Productividad

Artículos publicados y/o enviados.

1. Ancheyta, J.J.; López, I.F.; Aguilar, R.E.; Moreno, M.J.C. A Strategy for Kinetic Parameter Estimation in FCC Process. *Industrial Engineering Chemistry Research*. **1997**, 36, 5170-5174.
2. Ancheyta, J.J.; López, I.F.; Aguilar, R.E. Estimación de parámetros cinéticos en las reacciones de desintegración catalítica de gasóleos. *Avances en Ingeniería Química*. **1998** (en prensa).
3. Ancheyta, J.J.; López, I.F.; Aguilar, R.E. Correlations to Predict the Effect of Feedstock Properties on Catalytic Cracking Kinetic Parameters. *Industrial Engineering Chemistry Research*. **1998** (En prensa).
4. Ancheyta, J.J.; López, I.F.; Aguilar, R.E. 5-Lump kinetic model for gas oil catalytic cracking. *Applied Catalysis A : General*. **1998**. (En prensa).
5. Ancheyta, J.J.; López, I.F.; Aguilar, R.E.; Murillo, H.J.A. An easy method for calculating gasoline selectivity in FCC process. *Applied Catalysis A : General*. **1998** (Enviado).
6. Ancheyta, J.J.; López, I.F.; Aguilar, R.E. Evaluation of different vacuum gas oils as catalytic cracking feedstocks in a microactivity reactor. *Applied Catalysis A : General*. **1998**. (Enviado).
7. Ancheyta, J.J.; López, I.F.; Aguilar, R.E. Fluid Catalytic Cracking: Kinetic Modeling and Effect of Feedstocks Properties. *AIChE Journal*. **1998**. (Enviado).

Artículos *in extenso*.

1. Ancheyta, J.J.; López I.F.; Núñez, B.A. Importancia de la información estadística en la proposición de modelos cinéticos de procesos industriales : aplicación al proceso FCC. *2o. Congreso Iberoamericano de Estadística*. Sep. **1995**. Oaxaca, Oax., pp. 60-65.
2. López, I.F.; Ancheyta, J.J. Steady-State Model of an Industrial FCC Unit. *5th World Congress of Chemical Engineering*. Jul. **1996**. San Diego, Cal, USA, pp. 287-292.
3. Ancheyta, J.J.; López. I.F.; Gerónimo, D.; Mojica, E. Análisis de los modelos de 3 y 4 pseudocomponentes para el craqueo catalítico FCC. *XV Simposio Iberoamericano de catálisis*. Sep. **1996**. Córdoba, Arg., pp. 337-342.
4. Ancheyta, J.J.; López, I.F.; Aguilar, R.E. Modelos cinéticos para desintegración catalítica basados en el agrupamiento por pseudocomponentes. *3rd International Symposium of ESIQIE*. May. **1998**, México, pp. 369-383.
5. Ancheyta, J.J.; Aguilar, R.E.; López, I.F. Effect of different Vacuum Gas Oils Obtained from Heavy Oils on FCC Products Selectivities. *7th UNITAR International Conference on Heavy Crude and Tar Sands*. Oct. **1998**. Beijing, China.

Trabajos presentados en congresos.

1. Ancheyta, J.J.; López, I.F. Aspectos importantes en el modelado cinético del proceso de desintegración catalítica FCC. *XVI Encuentro Nacional. de la AMIDIQ*. May. **1995**. San Luís Potosí, S.L.P.
2. Ancheyta, J.J.; López, I.F. Obtención de información experimental para la estimación de parámetros cinéticos en el proceso FCC. *1er Semana de posgrado en Ciencias e Ingeniería*. Jun. **1995**. UAM-I, México.
3. Ancheyta, J.J.; Felipe López, I.F.; Aguilar, R.E.; Moreno, M.J.C. Evaluation of Deactivation Models for FCC Equilibrium Catalyst. *Fifth Chemical Congress of North America*, Nov. **1997**, Cancún, Q. Roo, México.

Tesis de licenciatura dirigidas.

1. Calixto, M.M.A.; Domínguez, S.E. Estudio del efecto de promotores de índice de octano en el proceso de desintegración catalítica FCC a nivel microactividad. *Tesis de licenciatura*, ESIQIE-IPN, México, **1994**.
2. Espinosa, R.V.M. Factibilidad técnica del uso de pasivadores de metales en las plantas de desintegración catalítica FCC en México. *Tesis de licenciatura*, ESIQIE-IPN, México, **1995**.
3. Torres, A.L.; Castrejón, M.C. Esquema de proceso para el mejoramiento de la gasolina del proceso de desintegración catalítica FCC. *Tesis de licenciatura*, ESIQIE-IPN, México, **1995**.
4. Moreno, M.J.C. Estudio comparativo de comportamiento catalítico de aditivos promotores de combustión para unidades FCC. *Tesis de licenciatura*, ESIQIE-IPN, México, **1995**.
5. Martínez, C.A.T. Estudio comparativo de catalizadores zeolíticos para desintegración catalítica. *Tesis de licenciatura*, ESIQIE-IPN, México, **1996**.
6. Olvera, L.A. Estudio técnico para el control catalítico de emisiones de óxidos de azufre en plantas de desintegración catalítica. *Tesis de licenciatura*, ESIQIE-IPN, México, **1996**.
7. Moreno, T.I. Efecto de la composición de la carga en los rendimientos de productos del proceso de desintegración catalítica FCC. *Tesis de licenciatura*, ESIQIE-IPN, México, **1998**.
8. Murillo, H.J.A. Metodología para la construcción de curvas de selectividad en el proceso de desintegración catalítica FCC. *Tesis de licenciatura*, ESIQIE-IPN, México, **1998**.
9. Luna, H.M. Descripción de un caso real de aplicación de infraestructura experimental para la optimización del proceso de desintegración catalítica de gasóleos. *Tesis de licenciatura*, ESIQIE-IPN, México, **1998**.

Indice general

	<u>Página</u>
Indice de tablas y figuras.	xii
Nomenclatura.....	xvii
Resumen.	xx
Introducción.	xxiii
1. <i>El proceso de desintegración catalítica.</i>	1
1.1. Objetivo e importancia de la desintegración catalítica.	1
1.2. Breve historia del proceso.	5
1.2.1. Evolución del proceso de desintegración catalítica.	5
1.2.2. La desintegración catalítica en México.	6
1.3. Descripción del proceso.	11
Sección de reacción.	11
Sección de regeneración.	13
Sección de fraccionamiento.	14
1.4. Catalizadores y aditivos.	16
1.4.1. Catalizadores de FCC.	16
1.4.2. Aditivos para FCC.	17
Promotores de combustión de CO.	17
Aditivos de octano.	18

Aditivos reductores de SO _x .	18
Pasivadores de metales.	19
1.4.3. Catalizadores de FCC utilizados en las refinería mexicanas	19
1.5. Aspectos químicos y termodinámicos.	20
1.5.1. Reacciones químicas.	20
1.5.2. Mecanismo de reacción.	22
1.5.3. Transferencia de hidrógeno y formación de coque.	24
1.5.3. Aspectos termodinámicos.	25
2. Modelos cinéticos basados en el agrupamiento por pseudocomponentes.....	27
2.1. Modelos cinéticos.	28
2.1.1. Modelo de 3 lumps.	28
2.1.2. Modelo de 4 lumps.	30
2.1.3. Modelos de 5 lumps.	32
2.1.4. Modelos de 6 lumps.	34
2.1.5. Modelo de 10 lumps.	35
2.1.6. Modelos con más de 10 lumps.	37
2.2. Efecto de la composición de la carga en las constantes cinéticas.	39
3. Desactivación de catalizadores de FCC.	44
3.1. Causas de la desactivación de catalizadores de FCC.	45
3.2. Modelos de desactivación de catalizadores.	46
3.2.1. Modelos basados en el coque depositado sobre el catalizador.....	47
Modelo de Voorhies.	47
Modelo de Froment y Bischoff.	47

	Otros modelos.	48
3.2.2.	Modelos basados en el tiempo de corrida o tiempo de contacto del catalizador (TOS).	49
	Modelo exponencial o de primer orden.	49
	Modelos de órdenes diferentes a uno.	50
	Modelo de tipo ley de potencias.	50
	Modelo hiperbólico.	51
	Otros modelos.	51
4.	<i>Estudios sobre la cinética y desactivación del catalizador.</i>	52
4.1.	Parámetros reportados para los modelos cinéticos.	52
4.2.	Parámetros reportados para los modelos de desactivación.	58
4.3.	Comentarios sobre los modelos cinéticos y de desactivación reportados en la literatura.	61
	<i>Objetivos.</i>	64
5.	<i>Desarrollo experimental y resultados.</i>	65
5.1.	Importancia y aplicaciones de la prueba de microactividad.	65
5.2.	Descripción del equipo experimental.	68
5.2.1.	Sección de alimentación.	68
5.2.2.	Reactor y horno de precalentamiento y calentamiento.	69
5.2.3.	Sistema colector de productos.	70
5.3.	Experimentación y análisis de productos.	72
5.3.1.	Procedimiento experimental.	72

	<u>Página</u>
Preparación del reactor.	72
Preparación de la jeringa y receptor de producto líquido.	73
Condiciones del experimento.	73
Resumen de la prueba y observaciones.	74
5.3.2. Análisis de productos.	75
5.4. Repetibilidad en la planta MAT.	76
5.5. Materias primas y caracterización físico-química.	78
5.6. Resultados experimentales.	80
6. <i>Modelo cinético propuesto y estimación de parámetros.</i>	90
6.1. Estimación de parámetros de modelos cinéticos reportados en la literatura.	90
6.2. Estimación de parámetros de modelos de desactivación reportados en la literatura.	97
6.3. Fundamentos del modelo cinético propuesto.	102
6.4. Ecuaciones de velocidad de reacción.	104
6.5. El reactor de microactividad.	105
6.5.1. Cálculos previos.	107
6.5.2. Dispersión axial.	110
6.5.3. Transporte externo.	112
6.5.4. Transporte interno.	117
6.5.5. Balance de materia.	120
6.6. Estrategia para la estimación de parámetros.	121
6.6.1. Ecuaciones de velocidad de reacción.	121
6.6.2. Descripción del método.	122

	<u>Página</u>
6.6.3. Ventajas y limitaciones del método de estimación.	124
6.6.4. Aplicación del método de estimación.	125
6.7. Desarrollo de correlaciones para predecir el efecto de la composición de la carga sobre las constantes cinéticas.	128
6.7.1. Correlaciones propuestas para el modelo de 3 lumps.	128
6.7.2. Validación de las correlaciones con información experimental.	132
6.7.3. Correlaciones para el modelo cinético propuesto.	137
6.8. Validación del modelo cinético propuesto con información experimental.....	140
7. <i>Conclusiones y trabajo futuro.</i>	145
7.1. Conclusiones.	145
7.2. Trabajo futuro.	149
Bibliografía.	151
<i>Apéndices.</i>	159
A. Resultados experimentales de repetibilidad de la planta MAT.....	160
B. Análisis estadístico de la repetibilidad de la planta MAT	161
C. Correlaciones para el cálculo del peso molecular, factor de caracterización y distribución de carbones.	162
D. Resultados experimentales para la carga ligera.	164
E. Resultados experimentales para la carga típica.	165
F. Resultados experimentales para la carga pesada.	166
G. Resultados experimentales para la carga extrapesada.....	167
H. Parámetros del modelo cinético propuesto.	168

Indice de tablas y figuras

Indice de tablas.

	<u>Página</u>
1.1. Evolución de gasolinas en México.	2
1.2. Propiedades fisico-químicas de gasolinas y aditivos.	2
1.3. Producción de gasolinas en México.	4
1.4. Unidades FCC en México.	7
1.5. Catalizadores de FCC en México.	19
1.6. Equilibrio termodinámico de algunas reacciones de desintegración.	26
2.1. Intervalo de propiedades de las cargas.	39
2.2. Constantes cinéticas del modelo de 3 lumps.	40
3.1. Distribución típica de las fuentes de coque.	46
4.1. Resumen de parámetros cinéticos del modelo de 3 lumps.	53
4.2. Datos experimentales a 548.9°C y C/O=4.	53
4.3. Parámetros del modelo cinético de 4 lumps a 548.9°C y C/O=4.	54
4.4. Derivación de los lumps para el modelo de Coxson y Bischoff.	55
4.5. Energías de activación típicas.	56
4.6. Parámetros cinéticos del modelo de 10 lumps.	57
4.7. Constantes de desactivación obtenidas con los modelos exponencial y ley de potencias.	58

4.9.	Constantes de desactivación reportadas en la literatura.	60
5.1.	Comparación de condiciones de operación y resultados obtenidos a nivel MAT e industrial.	67
5.2.	Resumen de resultados estadísticos de la repetibilidad en la planta MAT.....	77
5.3.	Propiedades de las cargas empleadas en la experimentación a escala MAT.....	79
5.4.	Propiedades del catalizador.	80
6.1.	Parámetros de los modelos cinéticos de 3 y 4 lumps a 548.9°C y C/O=4.....	90
6.2.	Parámetros cinéticos evaluados con diferentes modelos de desactivación.....	98
6.3.	Número de parámetros en modelos cinéticos para el proceso FCC.	102
6.4.	Datos de los experimentos con la carga típica a 500°C.	115
6.5.	Ecuaciones de velocidad de reacción de los modelos de 3, 4 y 5 lumps.....	122
6.6.	Rutas de reacción de los modelos de 3 y 4 lumps.	123
6.7.	Parámetros simultáneos a estimar en los modelos cinéticos.	124
6.8.	Parámetros cinéticos a 500°C empleando la carga típica.	127
6.9.	Selectividad hacia productos de FCC.	121
6.10.	Efecto de las propiedades de la carga sobre la constante k_1	132
6.11.	Propiedades de los gasóleos empleados en la experimentación para validar las correlaciones de las constantes cinéticas del modelo de 3 lumps.....	133
6.12.	Resultados de la experimentación a escala MAT sobre la desintegrabilidad de diferentes gasóleos (520°C, WHSV de 15 y C/O de 5).	134
6.13.	Constantes para evaluar los parámetros en función de las propiedades de la carga para el modelo cinético propuesto.	138
6.14.	Comparación de correlaciones para el cálculo de k_1	139
6.15.	Energías de activación aparentes para el modelo cinético propuesto. ...	140

Indice de figuras.

	<u>Página</u>
1.1. Esquema típico de mezclado de gasolinas.	3
1.2. Composición típica de la gasolina Pemex Magna.	4
1.3. Unidad FCC Modelo ESSO IV.	8
1.4. Unidad FCC Modelo UOP.	9
1.5. Unidad FCC Modelo Orthoflow F.	10
1.6. Diagrama de flujo simplificado del proceso Orthoflow.	15
2.1. Modelo de 3 lumps.	28
2.2. Modelo de 4 lumps.	30
2.3. Modelo de 4 lumps aislando los butanos.	32
2.4. Modelo de 3 lumps para el aceite cíclico ligero.	32
2.5. Modelo de 5 lumps de Corella y cols.	32
2.6. Modelo de 5 lumps de Maya y López-Isunza.	33
2.7. Modelo de 5 lumps de Larocca y cols.	33
2.8. Modelo de 6 lumps de Takatsuka y cols.	34
2.9. Modelo de 4 lumps para la desintegración de gasolina.	35
2.10. Modelo de 6 lumps de Oliveria y Biscaia para la desintegración. de gasóleos parafínicos.	35
2.11. Modelo de 10 lumps de Jacob y cols.	36
2.12. Modelo de 6 lumps de Coxson y Bischoff.	36
2.13. Modelo de 8 lumps de Kraemer y de Lasa.	37
2.14. Esquema cinético propuesto por John y Wojciechowsky.	38
2.15. Esquema cinético propuesto por Corma y Cols.	38
2.16. Relación entre k_0 y A/N	41

	<u>Página</u>
2.17. Relación entre k_l y A/N	41
2.18. Relación entre k_d y A/N	42
2.19. Correlación entre k_0 y C_A y C_P/C_N	43
4.1. Comparación de los modelos de 6 y 10 lumps para el rendimiento de gasolina.	55
5.1. Diagrama de la planta de microactividad MAT.	71
5.2. Resultados experimentales con la carga CL.	82
5.3. Resultados experimentales con la carga CT.	83
5.4. Resultados experimentales con la carga CP.	84
5.5. Resultados experimentales con la carga CEP.	85
5.6. Conversión total para diferentes cargas (WHSV=16).	87
5.7. Rendimiento de coque para diferentes cargas (WHSV=16).	88
5.8. Rendimiento de gasolina para diferentes cargas (WHSV=16).	88
6.1. Rendimiento de gasolina.	92
6.2. Rendimiento de gas+coque.	92
6.3. Ajuste de los parámetros del modelo de 3 lumps por regresión lineal.	94
6.4. Curvas de selectividad de productos con el modelo de 3 lumps.	96
6.5. Rendimiento de gasolina experimental y calculado.	98
6.6. Rendimiento de gases más coque experimental y calculado.	99
6.7. Conversión experimental y calculada.	99
6.8. Esquema de reacción basado en los principales productos del proceso FCC... ..	103
6.9. Modelo cinético de 5 lumps propuesto.	103
6.10. Reactor de microactividad.	105
6.11. Resultados del reactor de MAT con la carga CT a 500°C.	116
6.12. Análisis de sensibilidad del parámetro k_l	126
6.13. Comparación en la predicción de k_l	129

6.14.	Comparación en la predicción de k_2 .	129
6.15.	Comparación en la predicción de k_3 .	130
6.16.	Comparación en la predicción de k_d .	130
6.17.	Efecto de las concentraciones de aromáticos, azufre y nitrógeno sobre k_1 para $C_P/C_N=2.5$.	131
6.18.	Rendimientos de gasolina y gases más coque calculados y experimentales para el modelo de 3 lumps.	135
6.19.	Conversión vs rendimiento de gasolina.	136
6.20.	Dependencia de la selectividad con la concentración de aromáticos en la carga.	137
6.21.	Rendimientos de gasolina, gasóleo y gas LP experimentales y calculados.	142
6.22.	Rendimientos de gas seco y coque experimentales y calculados.	143
6.23.	Conversión vs rendimientos con el modelo propuesto para la carga típica a 480°C.	143
6.24.	Conversión vs rendimientos de gasolina para la carga típica experimentales y calculados.	144

Nomenclatura

A	:	Carbones aromáticos por espectrometría de masas, %peso
A,N	:	Constantes de desactivación del modelo de ley de potencias
ACL	:	Aceite cíclico ligero
AD	:	Aceite decantado
A_h	:	Átomos de carbono entre anillos aromáticos, 343°C, %peso
A_l	:	Átomos de carbono entre anillos aromáticos, 221-343°C, %peso
C_A	:	Carbones aromáticos por el método n-d-M, %peso
C_c	:	Concentración de coque en el catalizador, %peso
CC	:	Concentración de Carbón Conradson, %peso
C_N	:	Carbones nafténicos por el método n-d-M, %peso
C_P	:	Carbones parafínicos por el método n-d-M, %peso
C/O	:	Relación catalizador/aceite
D	:	Diámetro del reactor, cm
D_b	:	Difusividad ordinaria, cm^2/seg
D_c	:	Difusividad combinada, cm^2/seg
d_p	:	Diámetro de partícula del catalizador, μm
D_{ef}	:	Difusividad efectiva, cm^2/seg
D_K	:	Difusividad Knudsen, cm^2/seg
E_A	:	Energía de activación, Kcal/mol
$Ein(x)$:	Función integral exponencial
F°	:	Flujo másico a la entrada del reactor, g/seg

G, N	:	Constantes de desactivación del modelo hiperbólico
k_0	:	Constante global de desintegración, fracción peso ⁻¹ hr ⁻¹ ($k_0 = k_1 + k_3$)
k_b	:	Constante de Boltzmann
k_d	:	Constante de desactivación, hr ⁻¹
K_e	:	Constante de equilibrio
k_i	:	Constante cinética, si $n=1$ en hr ⁻¹ , si $n=2$ en fracción peso ⁻¹ hr ⁻¹
L	:	Longitud de reactor, cm
m	:	Orden de desactivación
N	:	Número de Avogadro, Carbones nafténicos por espectrometría de masas, %peso
N_t	:	Concentración de nitrógeno total, %peso
n	:	Orden de reacción
n_d	:	Número de datos experimentales
N_h	:	Moléculas nafténicas, 343°C+, %peso
N_l	:	Moléculas nafténicas, 221-343°C, %peso
n_p	:	Número de productos de la reacción
P	:	Carbones parafínicos por espectrometría de masas, %peso
Pe	:	Número de Peclet
Pe_{min}	:	Número de Peclet mínimo
P_h	:	Moléculas parafínicas, 343°C+, %peso
P_l	:	Moléculas parafínicas, 221-343°C, %peso
R	:	Constante de los gases
r_1	:	Relación de las constantes k_1/k_0
r_2	:	Relación de las constantes k_2/k_0
Re_p	:	Número de Reynolds de partícula
r_p	:	Radio de poro, μm
S_g	:	Area superficial, cm ² /g
S_h	:	Moléculas aromáticas, 343°C+, %peso
S_l	:	Moléculas aromáticas, 221-343°C, %peso

S_t	:	Concentración de azufre total, %peso
t_c	:	Tiempo de contacto del catalizador, seg
TIE	:	Temperatura inicial de ebullición, °C
IFE	:	Temperatura final de ebullición, °C
T_{ref}	:	Temperatura de referencia para las constantes cinéticas, °K
V_g	:	Volumen de poro, cm ³ /g
W	:	Peso del catalizador, g
$WHSV$:	Espacio-velocidad, hr ⁻¹
x	:	Conversión total, %peso
y_1	:	Rendimiento de gasóleo, fracción peso
y_2	:	Rendimiento de gasolina, fracción peso
y_3	:	Rendimiento de gases + coque, fracción peso
y_3'	:	Rendimiento de gases, fracción peso
y_4	:	Rendimiento de coque, fracción peso
z	:	Coordenada axial del reactor, cm

Letras griegas

α, β, γ	:	Constantes de desactivación del modelo empírico
ΔH_R	:	Calor de reacción, KCal/mol
ϕ	:	Función de desactivación del catalizador
ϕ_s	:	Módulo de Thiele
γ	:	Constante de Euler igual a 0.5772156649
η	:	Factor de efectividad
μ	:	Viscosidad, g cm/seg
θ	:	Porosidad del catalizador
ρ_p	:	Densidad de partícula, g/cm ³
τ	:	Tortuosidad o espacio tiempo (hr)

Resumen

La desintegración catalítica FCC (Fluid Catalytic Cracking) es uno de los procesos de mayor importancia en la refinación del petróleo debido al valor estratégico y económico de los productos que se obtienen, principalmente gasolina y olefinas (propileno, butileno y amilenos).

Es por esto que este proceso es objeto de muchos estudios a nivel mundial enfocados a mejorar la operación de las unidades industriales, con el objetivo principal de maximizar el rendimiento de los productos valiosos.

Para efectuar el diseño y la simulación de una unidad industrial de desintegración catalítica de manera eficiente, se requiere conocer entre otras cosas, la cinética de las reacciones químicas involucradas, el efecto de las condiciones de operación, la desactivación del catalizador, el efecto de la calidad de la carga, el comportamiento del catalizador y el efecto de su composición en los rendimientos de productos.

El estudio de la cinética de las reacciones químicas que ocurren en cualquier proceso catalítico es de suma importancia para desarrollar el modelo matemático del sistema reaccionante, por tal motivo, en este trabajo se propone un modelo cinético para la desintegración catalítica de gasóleos basado en el agrupamiento o aglomeración por pseudocomponentes o "lumping".

Los pseudocomponentes o lumps que incluye este modelo se seleccionaron en base a los requerimientos de predicción a escala industrial y a los estudios previos reportados en la literatura, y son: (1) Gasóleo no convertido, (2) Gasolina (C_5 -220°C), (3) Gas Licuado del Petróleo (Gas LP: C_3H_8 , Propano; C_3H_6 , Propileno; nC_4H_{10} , n-Butano; iC_4H_{10} , i-Butano;

C₄H₈, Butenos), (4) Gas seco (H₂, Hidrógeno; H₂S, Acido Sulfhídrico; CH₄, Metano; C₂H₆, Etano; C₂H₄, Etileno) y, (5) Coque.

Para el desarrollo del modelo cinético se obtuvo información experimental de la desintegración catalítica de diferentes cargas. En todas las pruebas se utilizó un catalizador comercial a base de una zeolita ultraestable tipo Y intercambiada con tierras raras, el cual se recuperó de una planta industrial.

Los gasóleos utilizados durante la experimentación se seleccionaron directamente de una unidad industrial y fueron: (1) Mezcla de gasóleos provenientes de una destilación a vacío (carga típica a las unidades de desintegración catalítica FCC industriales), (2) Mezcla de gasóleos de vacío que se sometieron a un hidrot ratamiento catalítico a una temperatura de reacción de 360°C, presión de reacción de 54 Kg/cm², relación hidrógeno/hidrocarburo de 1800 ft³/b y espacio-velocidad (LHSV) de 2.5 hr⁻¹, (3) Mezcla de gasóleos de vacío contaminados con 5 %vol de un residuo proveniente de una destilación atmosférica, y (4) Gasóleo pesado de una destilación a vacío.

Todas las cargas estudiadas provienen de la misma mezcla de aceite crudo (70%vol Crudo Istmo y 30%vol de Crudo Maya) y cubren con un amplio intervalo de propiedades físicas y químicas.

La experimentación se realizó en una planta de microactividad Modelo AutoMAT de la Compañía Xytel. Esta planta consta de un reactor de lecho fijo que opera en forma isotérmica.

Para cada una de las cargas se estudió el efecto de la temperatura de reacción en el intervalo de 480 a 520°C y el espacio-velocidad (WHSV) entre 4 y 60 hr⁻¹.

La determinación de los parámetros cinéticos del modelo propuesto se realizó empleando una metodología novedosa, denominada estimación secuencial, la cual emplea los parámetros estimados en un modelo de 3 lumps para predecir los de modelos con un mayor número de pseudocomponentes.

Esta técnica propuesta disminuye el número de parámetros a estimar en forma simultánea e incrementa la probabilidad de obtener un solo grupo de parámetros que satisfagan la función objetivo que se minimiza.

La función objetivo empleada en este trabajo fue la minimización de la suma del cuadrado de los errores entre los rendimientos experimentales de cada uno de los productos y los calculados con la integración de las ecuaciones diferenciales del balance de materia del reactor.

Es importante hacer notar que no se tuvieron problemas de convergencia durante la aplicación de esta metodología, ya que, la función objetivo siempre convergió a un mínimo global. Esto se demostró mediante un análisis de sensibilidad de los parámetros cinéticos estimados.

Con las propiedades de cada una de las cargas estudiadas se desarrollaron correlaciones para evaluar las constantes del modelo cinético propuesto en función de la distribución de carbones, de la concentración de azufre y de nitrógeno de la carga. La predicción de los rendimientos de productos obtenida al aplicar el modelo cinético propuesto mostró desviaciones promedio menores a 1.5% con respecto a los datos experimentales.

Introducción

El proceso de desintegración catalítica FCC es uno de los más importantes dentro de los esquemas modernos de refinación. Dicha importancia radica principalmente en la aportación que tiene en la producción de gasolinas comerciales, además de que sirve de proveedor de materias primas para la industria petroquímica.

Con el fin de reducir los problemas de contaminación ambiental que se producen con las emisiones de óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos no quemados, etc., por el consumo de combustibles automotrices, se ha obligado a los refinadores a reformular las gasolinas que producen. Los nuevos combustibles incluyen en su formulación, compuestos antidetonantes como el MTBE y TAME (Metil Ter Butil Eter y Ter Amil Metil Eter) y gasolinas de alquilación, que se obtienen básicamente de materias primas producidas en las unidades FCC. Es por esto que actualmente el proceso FCC ha cobrado aún más relevancia que en el pasado.

En las unidades FCC pueden procesarse diferentes tipos de cargas. Sin embargo, cualquier cambio en la calidad de la alimentación afecta la operación de la planta FCC, reflejándose directamente en la operación y economía global de las refinerías. En el caso de México, la composición de los crudos de carga a las refinerías incluye cada vez más, mayores concentraciones de crudos pesados (30-35 %vol de Crudo Maya principalmente), lo cual trae como consecuencia, que todas las unidades de proceso también operen con cargas más pesadas con mayor contenido de compuestos contaminantes y los rendimientos y la calidad de los productos se ven afectados.

Por tales motivos, la desintegración catalítica FCC ofrece importantes incentivos económicos para su estudio y optimización. El modelamiento y simulación matemática son

herramientas muy útiles que permiten predecir cambios en las condiciones de los procesos para lograr un fin determinado. Para ello se requiere disponer de esquemas cinéticos acordes a las necesidades de predicción a escala industrial, y que además, incluyan efectos de la composición de la carga para predecir los cambios futuros en nuestro sistema de refinación.

Considerando estas necesidades, en este trabajo se desarrolla un nuevo modelo cinético para representar las reacciones del proceso FCC basado en el agrupamiento por pseudocomponentes, el cual incluye al gasóleo no convertido, gasolina, gas LP, gas seco y coque.

El primer capítulo trata sobre el objetivo y la importancia que tiene el proceso FCC dentro de los esquemas de refinación. Se presenta una breve historia del proceso y algunos aspectos básicos de los catalizadores y aditivos empleados en el mismo. También se describen las secciones principales de una unidad FCC industrial y los aspectos químicos y termodinámicos de las reacciones que se efectúan durante la desintegración catalítica.

En el segundo capítulo se describen los modelos cinéticos más importantes reportados en la literatura basados en el agrupamiento por pseudocomponentes o lumps. Además, se incluyen correlaciones empíricas que se han reportado para estudiar el efecto de la composición de la carga sobre las constantes cinéticas.

El fenómeno de la desactivación de los catalizadores de FCC y las causas principales que lo originan se presentan en el capítulo tres.

En el capítulo cuatro se detallan los resultados experimentales obtenidos en una planta de microactividad. Se menciona la importancia y las aplicaciones de la unidad experimental empleada, su descripción, procedimiento experimental y análisis de productos. También se presentan los resultados de repetibilidad de dicha unidad y la caracterización físico-química de las materias primas utilizadas durante la experimentación.

En el capítulo cinco se reportan los resultados que se han obtenido con algunos modelos cinéticos y también se describen las unidades experimentales utilizadas y los valores de los parámetros cinéticos determinados. Además, se presentan algunos estudios ya reportados y cálculos realizados en este trabajo sobre la estimación de parámetros usando diferentes modelos cinéticos y de desactivación.

En el capítulo seis se detalla el modelo cinético propuesto y la estrategia utilizada para la estimación de los parámetros. Se describe el balance de materia en el reactor de microactividad y se presentan los resultados sobre dispersión axial y transporte externo e interno. También se mencionan las correlaciones propuestas para incluir el efecto de la composición de la carga sobre las constantes cinéticas y la validación de las mismas empleando información experimental.

Finalmente, en el capítulo siete se presentan las conclusiones derivadas del presente estudio y el trabajo futuro a realizar sobre la misma línea de investigación.

Capítulo 1

El proceso de desintegración catalítica.

1.1. Objetivo e importancia de la desintegración catalítica.

El proceso de desintegración catalítica FCC (Fluid Catalytic Cracking) está considerado como uno de los más importantes y rentables dentro de la industria de refinación del petróleo. Dicha importancia radica principalmente en la aportación que tiene en la producción de gasolinas comerciales, además de que sirve como proveedor de materias primas para la industria petroquímica (Occelli, 1988).

La operación básica de estas unidades comprende la desintegración o “cracking” de compuestos de alto peso molecular presentes en las fracciones pesadas del petróleo que constituyen la carga a FCC, en fracciones de menor peso molecular, tales como gasolina y gas LP.

Los problemas de contaminación ambiental que se generan con la emisión de óxidos de azufre y nitrógeno, hidrocarburos no quemados, etc., por el consumo de combustibles automotrices, ha obligado a los refinadores a reformular las gasolinas y otros combustibles que producen, con el fin de reducir las emisiones tóxicas al medio ambiente como se ilustra en la Tabla 1.1 (Celestinos, 1991). Es por esto que actualmente el proceso FCC ha tomado aún más relevancia que en el pasado.

Tabla 1.1. Evolución de gasolinas en México (Celestinos, 1991)

Gasolina	Vigencia	Octano (mín.)	Plomo, ml/gal (máx.)
Gasolina	1938 – 1940	57	3
Mexolina	1940 – 1976	70	3
Supermexolina	1950 – 1974	80	4
Gasolmex	1956 – 1976	90	4
Pemex 100	1965 – 1976	90	4
Nova	1974 – 1986	81	3
Extra	1974 – 1986	92	0.1 g/gal
Nova Plus	1986 – 1996	81	0.5 – 1
Extra Plus	1986 – 1990	92	0.05 g/gal
Magna Sin	1990 – 1997	87	0.01
Pemex Premium	1996 – a la fecha	92	-
Pemex Magna	1997 – a la fecha	87	0.01

Las gasolinas ecológicas deben incluir en su formulación compuestos con concentraciones de contaminantes relativamente bajas, además de tener una buena calidad de ignición. Los compuestos que cumplen con estos requerimientos (Metil-Terbutil-Eter MTBE, Ter-Amil-Metil-Eter TAME, gasolina isomerizada y gasolina de alquilación) se producen en gran parte a partir de las materias primas producidas en las unidades FCC. Algunas propiedades de estos compuestos se presentan en la Tabla 1.2 (Camacho, 1996).

Tabla 1.2. Propiedades fisico-químicas de gasolinas y aditivos (Camacho, 1996).

Gasolina	Azufre %peso	RON ^a	MON ^b	Aromáticos %vol	Olefinas %vol	Benceno %vol
Alquilación	0	93	91	0	0	0
Isomerización	0	100	88	1	1	1
MTBE	0	118	101	0	0	0
TAME	0	112	99	0	0	0

^a RON: Número de octano de investigación. ^b MON: Número de octano Motor.

En la Figura 1.1 se presenta un esquema típico del proceso de mezclado de corrientes para la elaboración de gasolinas comerciales, en donde también se observa la ubicación del proceso de desintegración catalítica FCC dentro de la refinación del petróleo (Ancheyta, 1996).

Como puede observarse en la Figura 1.1, para la elaboración de las gasolinas comerciales se utilizan otras corrientes además de la gasolina catalítica (gasolina reformada, alquilada, isomerizada, etc.). Sin embargo, por lo general en una refinería, la mayor producción es de gasolina catalítica, como se muestra en la Tabla 1.3 para el caso de México (Tame, 1996a). Esta producción se refleja en una incorporación mayor de la gasolina de FCC en la composición de las gasolinas comerciales. En la Figura 1.2 se muestra una formulación típica para el caso de la gasolina Pemex Magna (Tame, 1996b).

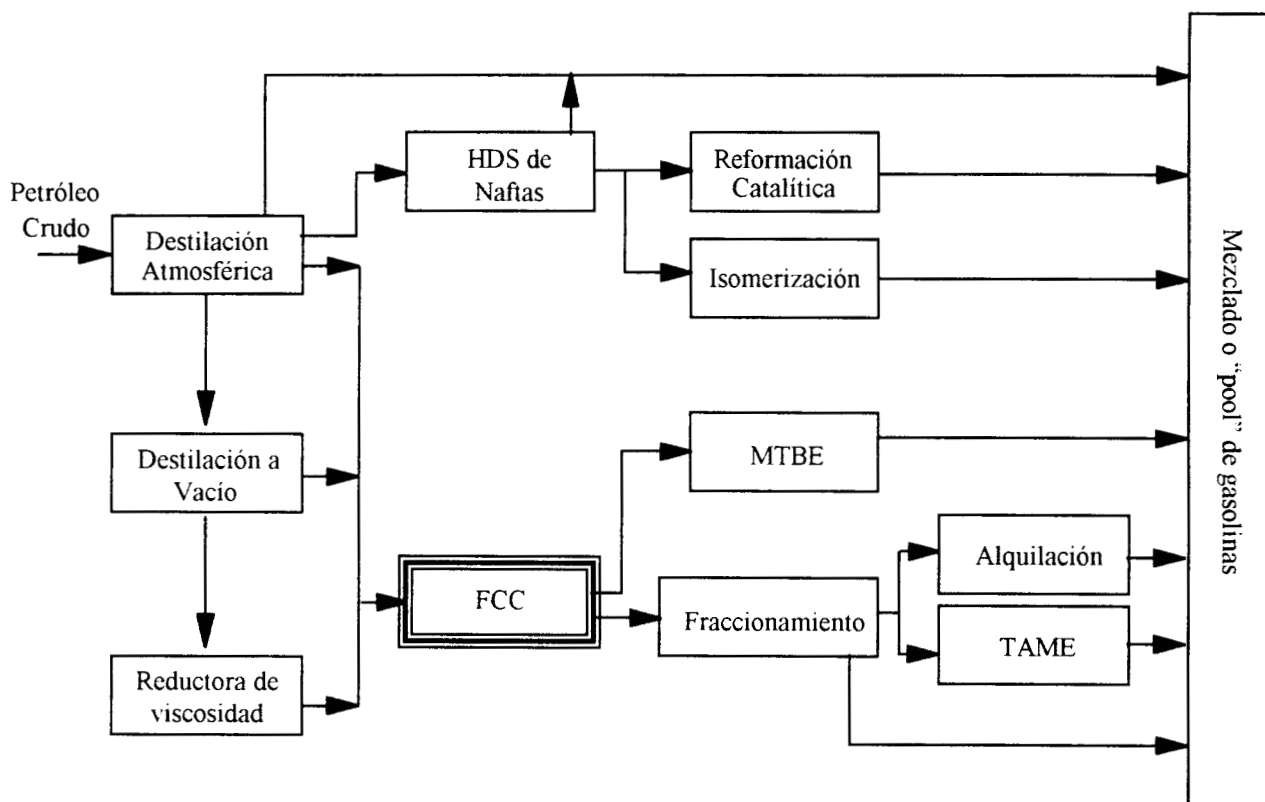


Figura 1.1. Esquema típico de mezclado de gasolinas

Tabla 1.3. Producción de gasolinas en México, MBD*, (Tame, 1996a)

Refinería	Minatitlán	Salina Cruz	Tula	Salamanca	Cadereyta	Cd. Madero	Total
Gasolina							
Primaria	0	0	5.5	7.62	2	10.7	25.82
FCC	15.12	44.33	44.92	24.0	24.0	23.2	175.57
Reformación	27.91	39.98	43.51	20.9	25.72	12.52	170.54
Alquilación	0	1.5	2.1	0	0	2.1	5.7
Isomerización	11.39	0	0	0	8.71	0	20.1
MTBE/TAME	0	2.2	4.1	1	1	0	8.3
Otras	1	0	1.96	0	2.18	3.83	8.97
Total	55.42	88.01	102.09	53.52	63.61	52.35	415.0

* MBD : Miles de barriles por día

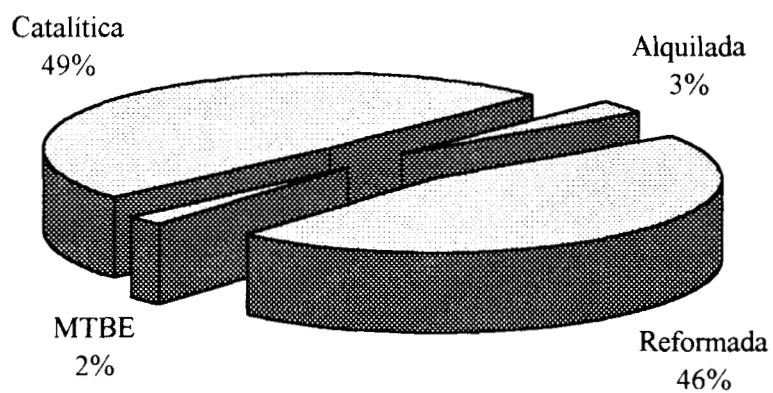


Figura 1.2. Composición típica de la gasolina Pemex Magna (Tame, 1996b)

1.2. Breve historia del proceso.

1.2.1. Evolución del proceso de desintegración catalítica.

La desintegración catalítica conocida desde principios del siglo, se aplicó industrialmente en el año 1936, con un proceso de lecho fijo desarrollado por Eugene Houdry de la Compañía Socony Oil. El proceso era cíclico, con tiempos de 10 minutos para la reacción, 10 minutos para el cambio de reactor y válvulas, y de 10-20 minutos para el quemado de carbón. El calor de combustión era transferido al sistema reaccionante mediante un dispositivo de transferencia de calor a base de sal fundida (Avidan y cols, 1990).

El proceso Houdry, conocido así en honor a su inventor, evolucionó rápidamente y se transformó en el proceso de lecho móvil TCC (Thermofor Catalytic Cracking). En 1940 se tenían, ya algunas unidades industriales de desintegración catalítica TCC. Los diseñadores rápidamente comprendieron las ventajas de este nuevo proceso, ya que eliminó algunos de los inconvenientes del proceso de lecho fijo, tales como el intercambio de calor y la flexibilidad de la operación, y lo impulsaron de tal modo que su evolución ha sido una de las más espectaculares de la industria petrolera.

En 1943 inició operaciones en Baton Rouge, Louisiana, EUA, la primera unidad de desintegración catalítica de lecho fluidizado en flujo ascendente, por parte de la Compañía Standard Oil. Las ventajas de este proceso fueron evidentes, y rápidamente las diversas firmas de ingeniería aceleraron su evolución. En 1944 aparece la unidad de flujo descendente de la Compañía Standard Oil Development, con la cual se simplificaba la recuperación de catalizador y la distribución de las instalaciones.

Para 1947 se introduce el modelo de presiones equilibradas diseñado por la Compañía Kellogg. En este modelo los reactores estaban localizados lado a lado y a la misma altura, reduciendo el tamaño de la unidad y con las ventajas de facilidad de mantenimiento, menor costo inicial, operación a baja presión con la consecuente producción de gasolina de mayor calidad, menor producción de coque y menor pérdida de actividad catalítica.

La unidad de la Compañía ESSO se inició comercialmente en 1951 y sus ventajas principales fueron la reducción del tamaño de la unidad, sin reducir la capacidad, y el empleo de líneas de transferencia de diseño especial que minimizaban la corrosión.

Otras compañías continuaban estudiando y desarrollando sus propias concepciones. Así, la UOP (Universal Oil Products) puso en operación en 1947 la primera unidad con el reactor y regenerador superpuestos, con las ventajas resultantes como son la eliminación de líneas de transferencia, reactor más pequeño y menor costo de construcción. La Compañía Kellogg en 1951 pone en marcha la primera unidad Orthoflow, que elimina las líneas externas para el catalizador, utilizando tuberías rectas para la circulación de catalizador.

Con la introducción de los catalizadores zeolíticos en la década de los sesentas, cuya actividad es mucho mayor a la de los catalizadores de sílice-alúmina amorfos, se planteó la necesidad de reducir el tiempo de contacto entre el catalizador y el aceite, a fin de disminuir la sobredesintegración y hacer más eficiente la operación. La respuesta a esta necesidad fue la unidad de reacción en el tubo elevador o “riser”, con lo cual la flexibilidad en el control de la reacción es mayor, pudiendo de esta manera, aumentar la eficiencia y aprovechar esa importante característica.

El proceso Ultra Orthoflow de la Compañía Kellogg permite aprovechar en forma eficiente la elevada actividad de los catalizadores zeolíticos, lo cual se logra incorporando un sistema con varias etapas para el agotamiento de hidrocarburos en el catalizador, además del uso de ciclones que permiten una mejor separación hidrocarburo-catalizador y mayor eficiencia en la recuperación de este último. En la actualidad la mayoría de las unidades de desintegración catalítica FCC efectúan las reacciones de desintegración en el tubo elevador.

1.2.2. La desintegración catalítica en México.

La desintegración catalítica FCC inició en México en el año de 1958 con la adquisición de una unidad modelo IV de la compañía ESSO de 25,000 BPD para la ex-Refinería de Azcapotzalco (Figura 1.3), la cual al cierre de esta refinería en 1993, fue trasladada a la Refinería de Cadereyta y rediseñada por la compañía Stone & Webster (S&W).

Dos años después, en 1960, se adquirió otra unidad modelo ESSO-IV de mayor capacidad (43,000 BPD) para la Refinería de Cd. Madero, la cual fue rediseñada en 1972 para incrementar su capacidad a 51,000 BPD. En la Refinería de Minatitlán en 1963, se optó por la adquisición de una unidad modelo UOP (Figura 1.4) con capacidad de 24,000 BPD.

A partir de 1972 se inició la adquisición de Unidades FCC Modelo Orthoflow (Figura 1.5) y desde 1988 el Modelo Ultra Orthoflow, ambos diseños de la compañía Kellogg. Una de las diferencias principales entre estas unidades es que el modelo Orthoflow opera a combustión parcial y el modelo Ultra Orthoflow a combustión completa.

En la Tabla 1.4 se muestra en forma cronológica la evolución que han tenido las unidades FCC en México (Mariaca, 1996).

Tabla 1.4. Unidades FCC en México (Mariaca, 1996)

Localización	Capacidad Nominal (MBPD)	Año de diseño	Tecnología
Cd. Madero	43 ⇒ 51	1960 ⇒ 1972	ESSO IV
Minatitlán	24	1963	UOP
Salamanca	40	1972	Kellogg
Tula FCC-I	40	1972	Kellogg
Salina Cruz FCC-I	40	1975	Kellogg
Cadereyta FCC-I	40	1975	Kellogg
Salina Cruz FCC-II	40	1988	Kellogg
Tula FCC-II	40	1991	Kellogg
Cadereyta FCC-II	25	1958 ⇒ 1993	ESSO IV ⇒ S&W
Total	340		

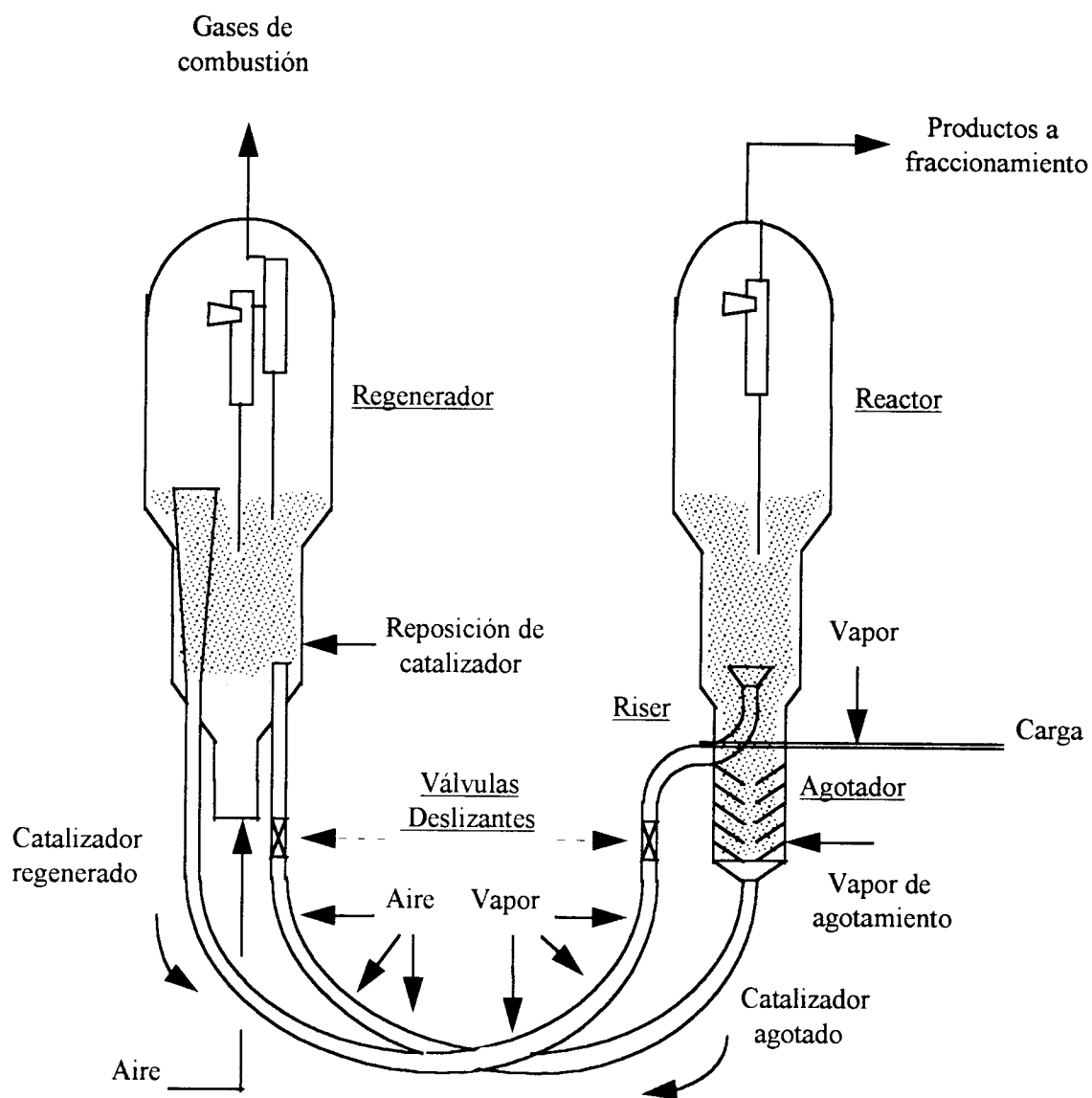


Figura 1.3. Unidad FCC Modelo ESSO IV

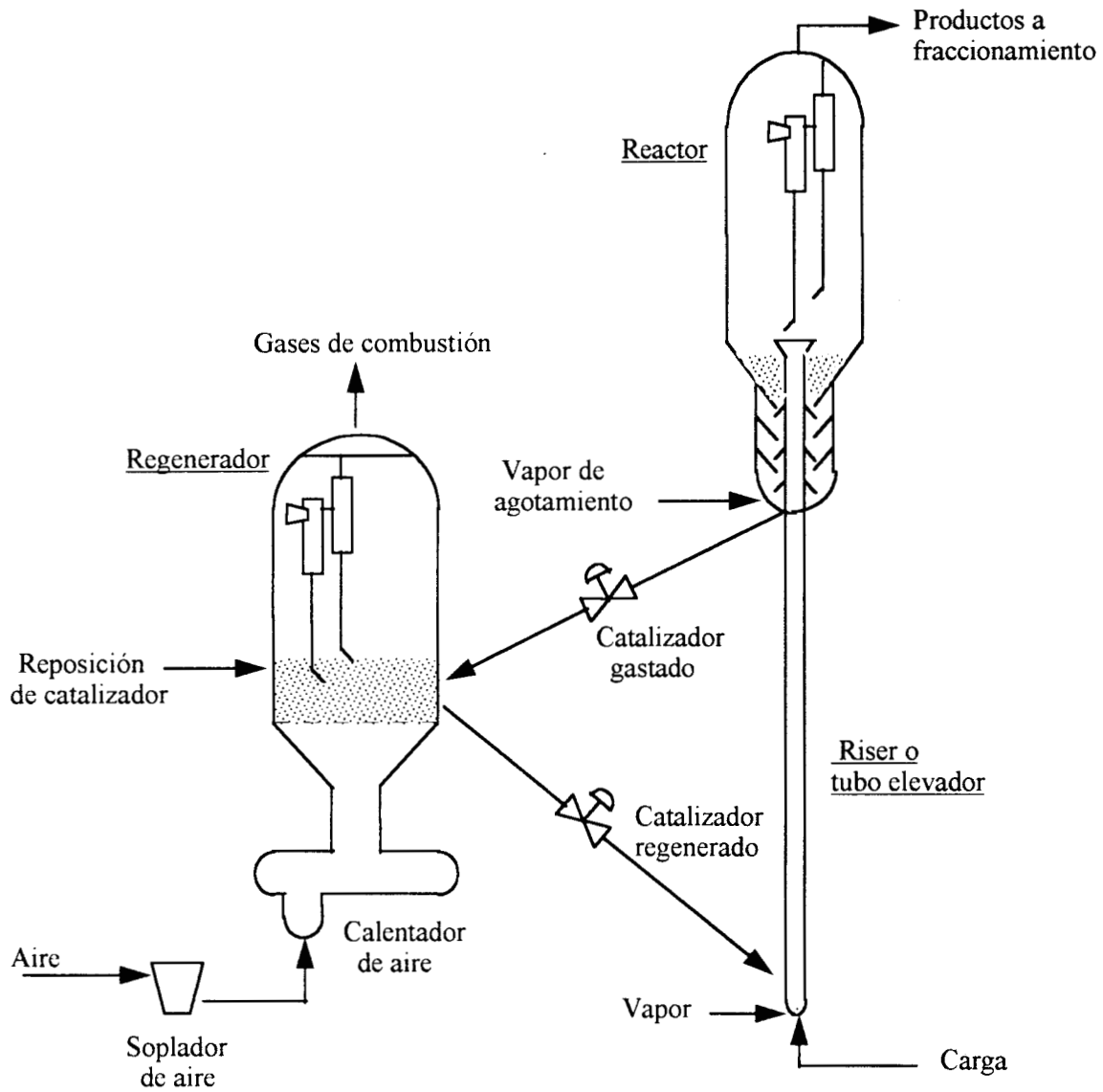


Figura 1.4. Unidad FCC Modelo UOP

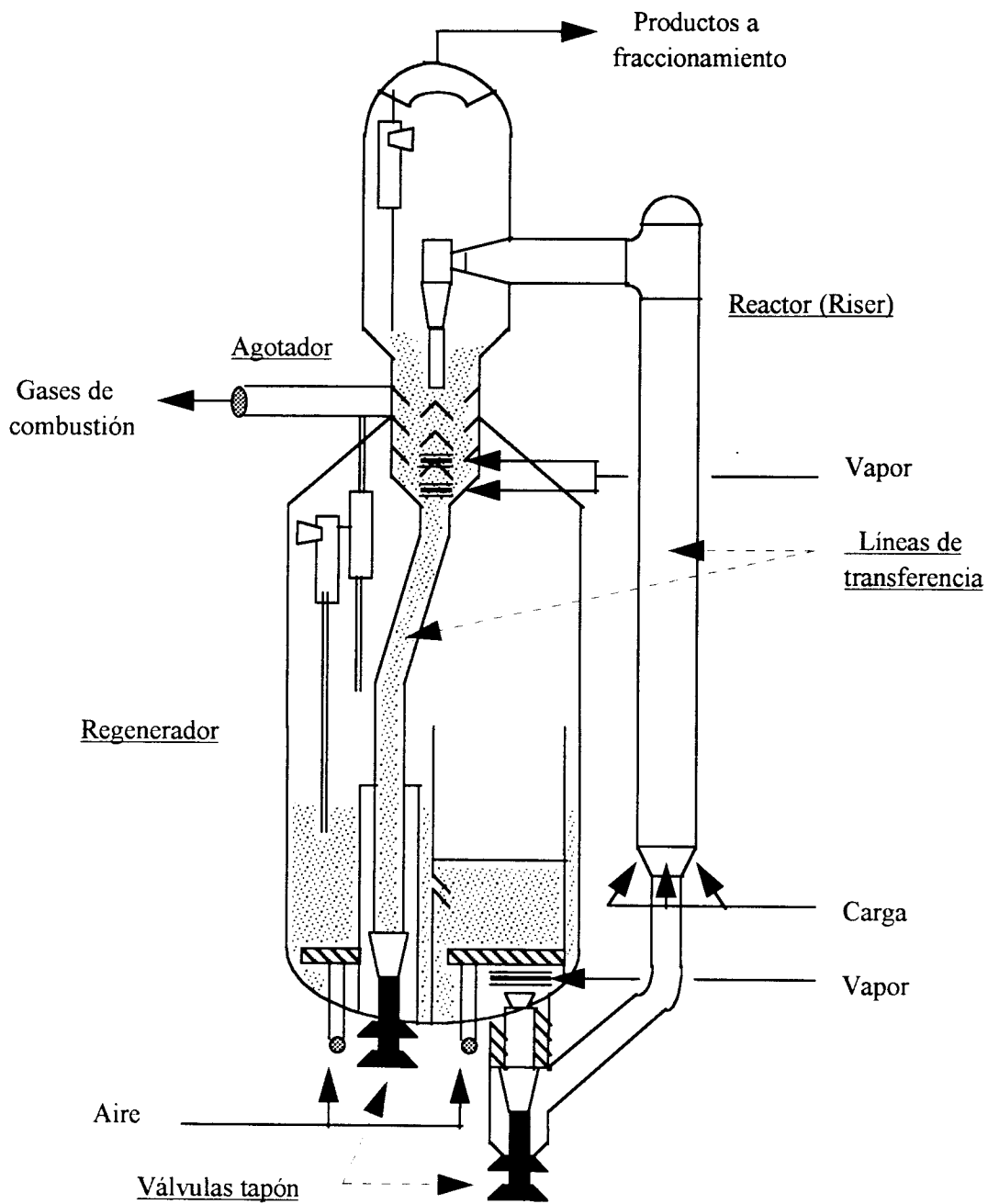


Figura 1.5. Unidad FCC Modelo Orthoflow F

1.3. Descripción del proceso.

Dentro de la industria de refinación del petróleo, el proceso de desintegración catalítica en lecho fluidizado es uno de los más complejos, puesto que involucra una serie de sistemas que interactúan dinámicamente estableciendo delicados equilibrios térmicos, químicos y mecánicos. De hecho, lo anterior implica que el cambio de una variable de proceso siempre tiene una respuesta que se manifiesta en el cambio de otras variables, cuyo efecto es el de compensar el desequilibrio introducido y reestablecer el equilibrio inicial (Upson y cols, 1982).

Desde un punto de vista global, el proceso FCC opera bajo condiciones cercanas al equilibrio térmico, ya que el catalizador transfiere calor de las regiones calientes (regenerador) a las regiones frías (reactor).

El proceso de desintegración catalítica básicamente consiste de tres secciones principales (reacción, regeneración y fraccionamiento). Las dos primeras comprenden lo que se conoce como el convertidor catalítico. A continuación se describe cada una de ellas haciendo referencia a la Unidad Orthoflow presentada en las Figuras 1.5 y 1.6:

- *Sección de reacción.*

El sistema de desintegración tipo “riser” consiste de un tubo elevador que es el reactor. La carga es una mezcla de gasóleos de la unidad de destilación a vacío y gasóleo pesado de destilación primaria, principalmente. Esta carga se bombea y pasa a través de una serie de intercambiadores de calor y un calentador para adquirir la temperatura de alimentación requerida. En el sistema de intercambiadores de calor, la carga aprovecha el calor del aceite decantado, aceite cíclico pesado que se recircula a la torre fraccionadora, y de la corriente de recirculación de residuo del fondo de la fraccionadora.

A la carga caliente que sale del calentador se le agrega la corriente de recirculación y éstas se mandan al tubo elevador. En la operación normal de una unidad FCC, la corriente de recirculación es pequeña comparada con la carga fresca (aproximadamente 5 %vol), la

cual tiene como finalidad retornar al reactor el catalizador que se separó de los productos de la desintegración en el agotador. Esta recirculación es una mezcla del producto del fondo de la fraccionadora con algo de aceite cíclico pesado para diluir la concentración de catalizador.

En la parte inferior del tubo elevador, la carga se mezcla con vapor de dispersión y todo esto se alimenta al elevador a través de un juego de boquillas. En el tubo elevador, el aceite se mezcla con el catalizador regenerado y el vapor de fluidización lateral. El catalizador caliente vaporiza y eleva la carga a la temperatura de reacción, proporcionando el calor necesario para la desintegración. La mezcla de catalizador y vapores fluye en forma ascendente a través del elevador, efectuándose las reacciones de desintegración. La mezcla fluye en el tramo vertical restante del elevador, pasando a la línea horizontal de transferencia para finalmente descender por la bajante vertical hasta la parte inferior de la cámara de separación. Los cambios de dirección se llevan a cabo en codos de diseño especial, que permiten al catalizador de alta velocidad, deslizarse sobre un capa estacionaria de catalizador en lugar de hacerlo sobre las paredes del elevador. El elevador termina en la parte inferior de la cámara de separación. En este lugar ocurre una separación burda de catalizador y de los vapores mediante un separador ranurado. La mayor parte de los vapores fluyen horizontalmente por las ventanas laterales del separador, en tanto que la mayor parte del catalizador fluye hacia abajo por el fondo abierto del elevador, el cual está sumergido en catalizador.

Los vapores de hidrocarburos desintegrados, los inertes, el vapor de dispersión y el vapor de agotamiento de catalizador fluyen hacia la parte superior del separador y pasan a través de ciclones de dos pasos. El catalizador que se arrastra con los vapores se separa de éstos en los ciclones, retornándolo al fondo del separador. Los vapores fluyen del separador a la fraccionadora.

El catalizador agotado que contiene al carbón formado durante la desintegración, pasa a través de un cono dentro del agotador de catalizador gastado. El agotador está localizado directamente abajo de la cámara de separación y cuenta con discos y mamparas atornillados para asegurar el contacto eficiente del catalizador que fluye hacia abajo con el vapor que fluye en contracorriente, cuyo propósito es eliminar los hidrocarburos que se quedaron

atrapados en el catalizador. Del agotador, el catalizador fluye en forma descendente hacia el pozo distribuidor. El catalizador agotado sube a través del pozo hacia el primer paso de regeneración mediante aereación con vapor.

- *Sección de regeneración.*

En el regenerador, el carbón depositado durante la desintegración se quema para alcanzar un contenido bajo de carbón en el catalizador regenerado. El principal propósito de la regeneración es eliminar el carbón depositado sobre el catalizador mediante la combustión del mismo. Este proceso forma CO, CO₂ y H₂O, restaurando la actividad del catalizador, además se producen también SO_x y NO_x, como resultado de la combustión de los compuestos de azufre y nitrógeno que estaban presentes en la carga y que se depositaron en el catalizador durante la reacción.

En el primer paso, el aire se alimenta a través de un anillo, el cual provee una distribución eficiente, quemándose alrededor del 80% del carbón. El catalizador del primer paso fluye hacia el segundo paso de regeneración. En éste, el aire se alimenta a través de un distribuidor tubular diseñado para proporcionar una distribución uniforme. En este segundo paso se quema el resto del carbón a temperaturas más elevadas.

El gas efluente de la combustión del carbón y algo de catalizador se elevan fuera de la fase densa del regenerador a una zona de fase diluida, donde ciclones de dos pasos remueven y retornan el catalizador arrastrado, dirigiendo los gases de combustión hasta la cámara plena en el domo del regenerador.

De la cámara plena, los gases de combustión pueden pasar a otra etapa de separación, donde se efectúa una remoción completa de partículas mayores a 5 micras. Los gases de combustión pueden pasar a un quemador de CO, donde se convierte completamente en CO₂ para lograr los requerimientos de emisiones y recuperar calor para producir vapor de baja presión. Antes de liberar los gases de combustión por la chimenea, éstos pueden pasar por un precipitador electrostático para reducir la emisión de partículas al medio ambiente.

- *Sección de fraccionamiento.*

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

La gasolina y los gases ligeros salen por el domo, de aquí se deriva una corriente de gas seco (H_2 , H_2S , metano, etano y etileno), la cual puede usarse como gas de refinería o enviarse a la planta de recuperación de gases.

También se obtiene una corriente de gas LP rica en propileno y butenos para su uso como carga a la unidades de alquilación y MTBE, y un corte de gasolina debutanizada.

En forma lateral, se obtienen de la columna fraccionadora una corriente de Aceite Cíclico Pesado (ACP) que generalmente se recircula a la misma torre, Aceite Cíclico Ligero (ACL) que puede usarse como carga a las unidades de hidrosulfuración de destilados intermedios para la producción de combustible diesel o como diluyente para combustóleos, y aceite decantado (AD), que también se utiliza como diluyente para combustóleos.

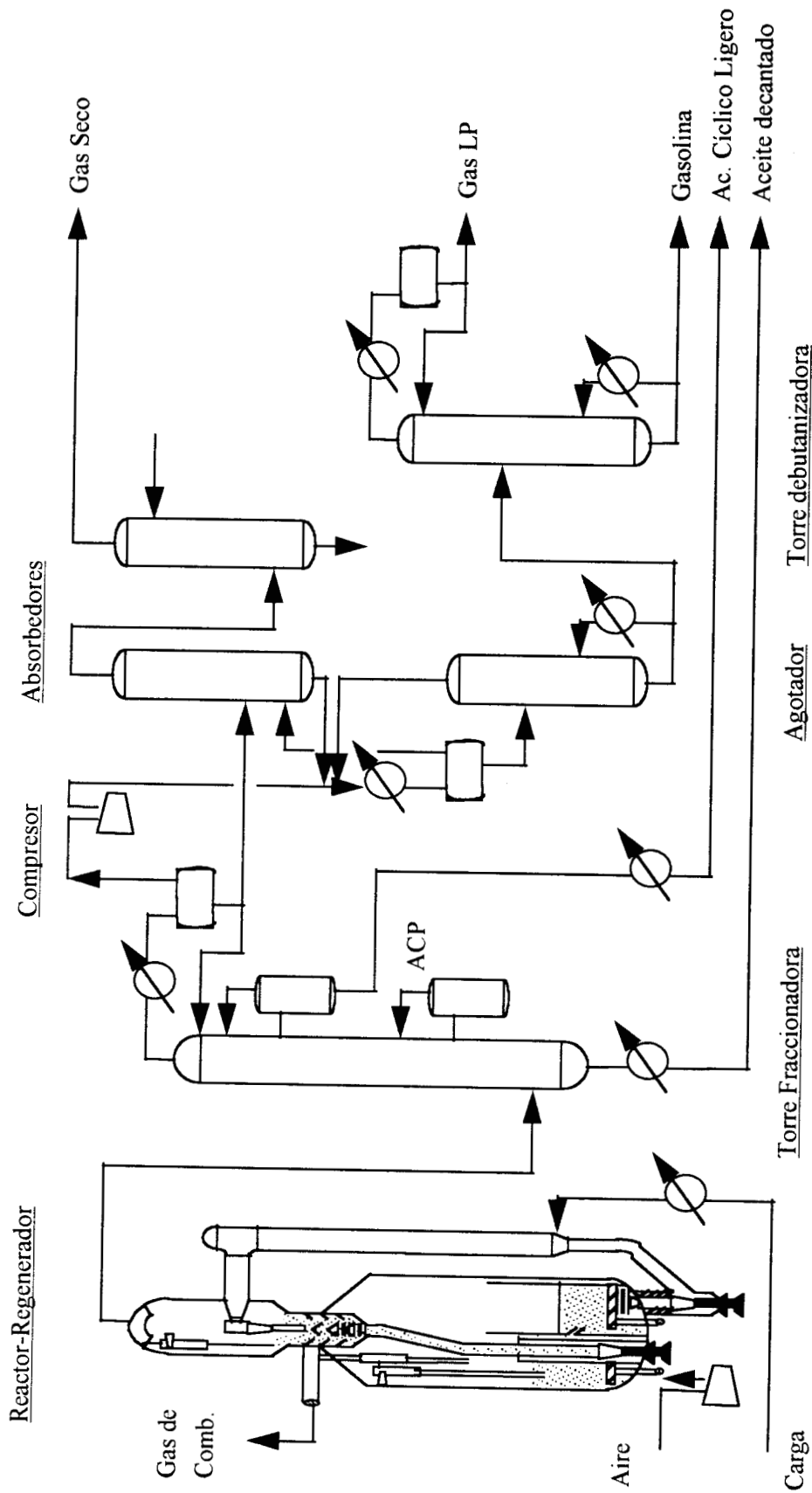


Figura 1.6. Diagrama de flujo simplificado del proceso Orthoflow

1.4. Catalizadores y aditivos.

1.4.1. Catalizadores de FCC.

El desarrollo de los catalizadores de desintegración ha tenido una evolución paralela al desarrollo del proceso FCC. En los primeros años de la desintegración catalítica, las unidades FCC operaban en lecho fijo, empleando catalizadores granulados o extruídos a base de arcillas naturales. Fue al principio de la década de los 40's cuando se desarrolló una nueva línea de catalizadores a base de silicoaluminatos amorfos sintéticos en forma de microesferas.

En 1950, se integró al proceso una nueva serie de catalizadores de alta actividad y estabilidad con alto contenido de alúmina, la que además impartía propiedades de fluidización más adecuadas. Sin embargo, los cambios más relevantes surgieron durante la época de los 60's al introducir el uso de silicoaluminatos cristalinos (zeolitas tipo Y) como componentes activos (Plank, 1984; Ortega y cols, 1992).

Los catalizadores de desintegración de gasóleos están integrados básicamente de un componente activo y de una matriz. El componente activo está constituido por un silicoaluminato cristalino denominado Zeolita Faujasita Y, presentando el 10-40 %peso del catalizador.

Las propiedades finales de una Zeolita Faujasita Y están en función del tipo y número de sitios ácidos, así como de la estabilidad térmica e hidrotérmica. Es importante efectuar una selección de la zeolita requerida en el catalizador acorde a los requerimientos de la unidad y producción, puesto que a escala industrial existen diferentes necesidades tales como maximizar la producción de gasolina, destilados ligeros u olefinas (principalmente propileno y butilenos) o también, maximizar el octanaje de la gasolina o minimizar la producción de coque.

Los aspectos más importantes a considerar en esta selección son el tamaño de poro, la acidez, la estabilidad térmica e hidrotérmica, la resistencia a los venenos y el costo.

El otro componente básico del catalizador lo representa la matriz (60-90 %peso del catalizador), y está conformado por silicoaluminatos amorfos, los cuales tienen una

concentración menor de sitios ácidos comparados con la zeolita Y. Las funciones principales de la matriz son:

1. Soportar y dispersar el material activo (zeolita).
2. Impartir el tamaño adecuado de partícula para la fluidización.
3. Minimizar la atrición y pérdida de zeolita.
4. Medio de transferencia de calor.
5. Captar y neutralizar los contaminantes (N_2 básico y Na).

Es importante mencionar que existe un tercer componente para los catalizadores de alta estabilidad, este componente lo integran las tierras raras (RE), las cuales se encuentran en baja concentración en el catalizador (2-5% peso máximo) y cuya función es proporcionar mayor estabilidad térmica e hidrotérmica a la zeolita.

1.4.2. Aditivos para FCC.

Los aditivos, preferentemente en forma sólida, se han utilizado para incrementar la flexibilidad y eficiencia de las unidades FCC. La principal ventaja de éstos es su habilidad para alterar en forma rápida el funcionamiento de dichas unidades y el refinador tiene un control sobre la magnitud del efecto provocado. A continuación se describen en forma breve las ventajas de los principales aditivos empleados actualmente en las unidades FCC.

- *Promotores de combustión de CO.*

Las ventajas principales del uso de promotores de combustión de CO son (Upson, 1979):

- ◇ Reducción de la concentración de carbón en el catalizador regenerado e incremento de la actividad y selectividad del catalizador.
- ◇ Aumento del rendimiento de productos líquidos y disminución del rendimiento de coque.
- ◇ Reducción de las emisiones de CO.

- ◇ Estabilidad en el balance térmico de la unidad, especialmente con el uso de catalizadores de bajo coque.
- ◇ Control de la temperatura en la fase diluida del regenerador.

- *Aditivos de octano.*

A continuación se describen los usos principales de los aditivos de octano (Biswas y Maxwell, 1989):

- ◇ Incrementar el octano en el “pool” de gasolinas y reducir la sensibilidad (diferencia entre los números de octano RON y MON).
- ◇ Mantener el octano de la gasolina de FCC al operar con máxima producción de aceite cíclico ligero.
- ◇ Mantener el octano en el “pool” de gasolinas con la operación de las unidades de reformación catalítica a baja severidad.
- ◇ Aumentar el rendimiento de isobutileno para carga a las unidades de MTBE.
- ◇ Incrementar el rendimiento de olefinas para aplicaciones petroquímicas.

- *Aditivos reductores de SO_x.*

Debido a las restricciones en cuanto a las emisiones de SO_x a la atmósfera, estos aditivos han tenido enorme aceptación en los centros de refinación, y se usan principalmente para (Bhattacharyya y Yoo, 1993):

- ◇ Reducir las emisiones de SO_x para satisfacer las restricciones ambientales.
- ◇ Limitar el incremento de SO_x a pesar del uso de cargas con altas concentraciones de azufre.
- ◇ Reducir la severidad de las unidades de hidrotratamiento catalítico.

- *Pasivadores de metales.*

Los compuestos organometálicos de níquel, vanadio y sodio son los que usualmente se encuentran en las cargas a las unidades FCC. Estos metales se depositan en el catalizador y envenenan sus sitios activos de manera irreversible.

La pasivación de metales mediante el uso de compuestos líquidos inyectados junto con la carga es una de las tecnologías más usadas por las ventajas que ya se mencionaron sobre los aditivos, en particular los pasivadores de metales a base de antimonio, introducidos en 1976 para pasivar compuestos de níquel (Nielsen y Doolin, 1993).

1.4.3. Catalizadores de FCC utilizados en las refinerías mexicanas.

Los catalizadores de FCC que actualmente se emplean en las Refinerías en México son en su mayoría formulados por el Instituto Mexicano del Petróleo y representó en 1997 el 80% del consumo total anual (Tabla 1.5). (Olayo, 1997).

Tabla 1.5. Catalizadores de FCC en México (Olayo, 1997)

Localización	Catalizador	Inventario (Ton)	Consumo (Ton/año)
Cd. Madero	IMP-FCC-05	300	1,018
Minatitlán	IMP-FCC-11	210	1,317
Salamanca	IMP-FCC-51	190	1,087
Tula FCC-I	IMP-FCC-51	190	1,868
Salina Cruz FCC-I	Advance	190	719
Cadereyta FCC-I	IMP-FCC-12R	190	1,696
Salina Cruz FCC-II	Advance	190	1,565
Tula FCC-II	IMP-FCC-51	190	1,565
Cadereyta FCC-II	IMP-FCC-12SW	260	1,095
Total		1,910	11,930

1.5. Aspectos químicos y termodinámicos.

1.5.1. Reacciones químicas.

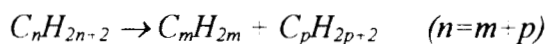
Las transformaciones que ocurren cuando un gasóleo se desintegra catalíticamente en las unidades FCC son complejas, ya que muchos de los productos primarios reaccionan para formar productos secundarios, también por la complejidad misma de las cargas, compuestas por parafinas, naftenos y aromáticos de peso molecular entre 200-400 aproximadamente.

Las reacciones de desintegración involucran la ruptura de los enlaces carbono-carbono y son termodinámicamente favorecidas a altas temperaturas debido a su naturaleza endotérmica.

Los productos primarios de la desintegración de gasóleos son parafinas y olefinas en el intervalo de ebullición de la gasolina (C₅-C₁₂), n-butano, butenos y propileno. Las parafinas y olefinas contenidas en la gasolina se desintegran posteriormente dependiendo de la conversión que se alcance durante la reacción. Los butenos se consideran productos primarios inestables y el propileno y n-butano productos primarios estables.

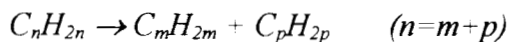
Las principales reacciones que ocurren en la desintegración catalítica son las siguientes (Gates y cols, 1979) :

- Desintegración de parafinas a olefinas y parafinas ligeras.



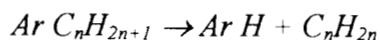
por ejemplo $C_{16}H_{34} \rightarrow C_9H_{18} + C_7H_{16}$

- Desintegración de olefinas a olefinas ligeras.



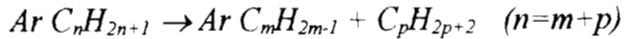
por ejemplo $C_{12}H_{24} \rightarrow C_7H_{14} + C_5H_{10}$

- Desalquilación de alquil aromáticos.



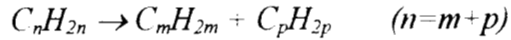
por ejemplo $C_6H_5-C_nH_{2n+1} \rightarrow C_6H_6 + C_nH_{2n}$

- Reacciones de las cadenas lineales de los anillos aromáticos.



por ejemplo $C_6H_5-C_{12}H_{25} \rightarrow C_6H_5-C_8H_{15} + C_4H_{10}$

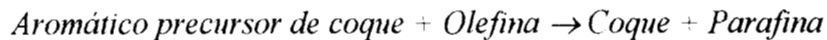
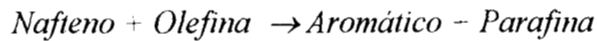
- Desintegración de naftenos a olefinas.



por ejemplo $C_{20}H_{40} \rightarrow C_{12}H_{24} + C_8H_{16}$

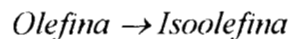
También ocurren las siguientes reacciones secundarias después de las reacciones anteriores, las cuales son importantes para determinar la composición del producto final.

- Transferencia de hidrógeno.

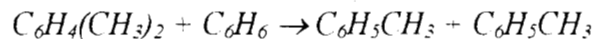


por ejemplo $C_mH_{2m} + 3 C_nH_{2n} \rightarrow C_mH_{2m-6} + 3 C_nH_{2n+2}$

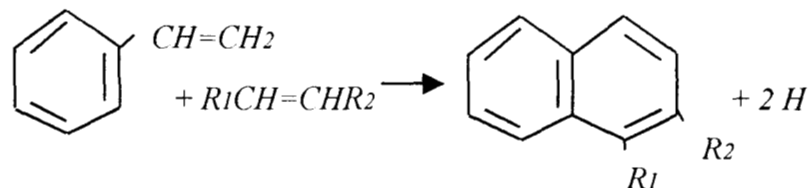
- Isomerización.



- Transferencia de grupo alquilo.



- Condensación.



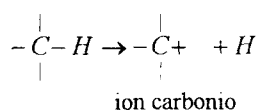
- Desproporción de olefinas de peso molecular bajo.



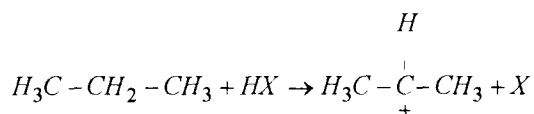
1.5.2. Mecanismo de reacción.

La desintegración catalítica se efectúa básicamente mediante la formación de iones carbonio (Venuto y Habib, 1979; Wojciechowski y Corma, 1986).

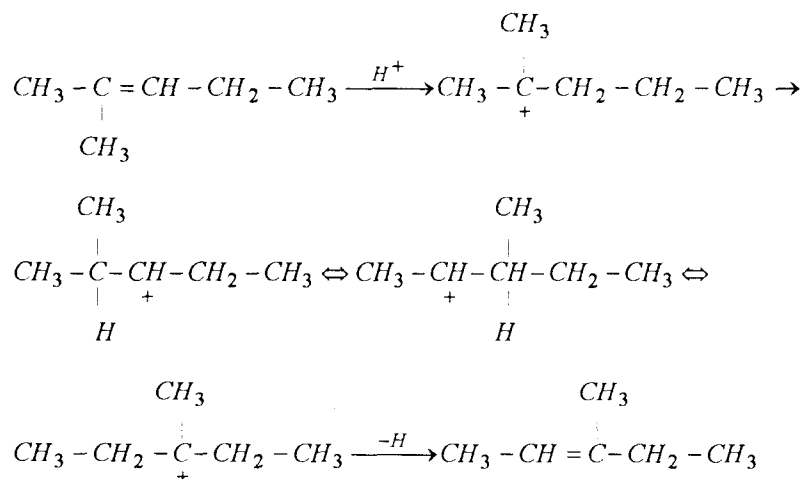
Un ion carbonio es una molécula de hidrocarburo que presenta una carga positiva como resultado de la abstracción de un átomo de carbón.



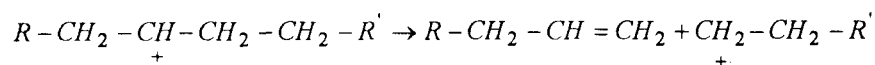
Estos iones se pueden formar de diferentes maneras, sin embargo, en el proceso de desintegración catalítica, se forman principalmente a partir de hidrocarburos saturados.



Estos iones carbonio se pueden reorganizar en formas más estables que conducen a reacciones de isomerización.

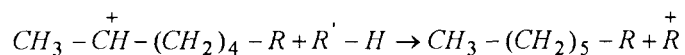


La transformación de mayor importancia de los iones carbonio es la ruptura de los enlaces carbono-carbono, la cual ocurre de acuerdo a la regla de escisión β , que conduce a la formación de una olefina y otro ion carbonio más pequeño.



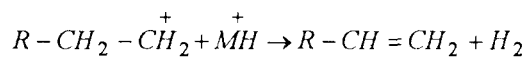
La continuación de este proceso conduce a la formación de propileno y butileno.

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



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

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



1.5.3. Transferencia de hidrógeno y formación de coque.

- *Transferencia de hidrógeno.*

Las reacciones de transferencia de hidrógeno son muy importantes en el proceso de desintegración catalítica, ya que están involucradas en muchas de las reacciones secundarias y la composición del producto final depende de la velocidad relativa de estas reacciones.

La transferencia de hidrógeno reduce la cantidad de olefinas en el producto, incrementa la selectividad a gasolina, influye en la calidad de la gasolina y contribuye a la formación de coque y consecuentemente a la desactivación del catalizador.

En términos de calidad de la gasolina, la formación de aromáticos es benéfica ya que éstos son los que tienen mayor número de octano. Sin embargo, la pérdida de olefinas y naftenos resulta en una pérdida neta de octano, además de que algunos de los aromáticos formados son parte del aceite ciclico ligero y contribuyen a la formación de coque.

El beneficio de incrementar el rendimiento de gasolina con las reacciones de transferencia de hidrógeno siempre trae consigo un costo al perder octano (Sedran, 1994).

- *Formación de coque.*

La rápida desactivación de los catalizadores ocurre cuando una especie carbonosa, el coque, se forma y deposita en la superficie catalítica. La actividad puede recuperarse mediante la combustión del coque depositado.

El coque se forma en casi todas las reacciones catalíticas de conversión de hidrocarburos y consiste de anillos aromáticos mono y policíclicos deficientes en hidrógeno conectados por fragmentos alifáticos y alicíclicos con características similares al grafito.

En el coque están presentes compuestos como carbono, hidrógeno, azufre y oxígeno, con un peso molecular entre 940 a 1010 (Gates y cols, 1979).

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

1.5.4. Aspectos termodinámicos.

En algunos sistemas reaccionantes, los datos termodinámicos son extremadamente valiosos para predecir el posible avance de la reacción y las condiciones de reacción más adecuadas.

En el caso de la desintegración catalítica, las reacciones principales no están limitadas por el equilibrio termodinámico bajo las condiciones de operación industriales, de hecho, el equilibrio de ciertas reacciones de desintegración de hidrocarburos resulta en la degradación casi completa a carbono e hidrógeno, ya que todos los hidrocarburos, excepto el metano, tienen un cambio favorable en la energía libre a temperaturas superiores a 400°F (204°C), como se muestra en la Tabla 1.6 (Wang, 1974; Venuto y Habib, 1979).

Las reacciones laterales, tales como isomerización, arreglo del grupo alquilo y desalquilación de aromáticos, ocurren sólo en forma moderada a las condiciones de desintegración.

Otras reacciones, como la alquilación de parafinas-olefinas, hidrogenación de aromáticos y polimerización de olefinas (excepto la polimerización de etileno) no son factibles de efectuarse en las unidades FCC a las condiciones de operación normales.

Las reacciones de desintegración son endotérmicas, las de isomerización tienen calores de reacción muy bajos y las reacciones de transferencia de hidrógeno son exotérmicas.

Las reacciones endotérmicas siempre predominan en el proceso de desintegración.

El balance térmico depende del tipo de carga, del catalizador y de las condiciones de operación.

Tabla 1.6. Equilibrio termodinámico de algunas reacciones de desintegración (Wang, 1974)

Reacción	log K_e (Constante de equilibrio)			ΔH_R a 783°K (Cal/mol)
	728°K	783°K	800°K	
Desintegración				
$n-C_{10}H_{22} \rightarrow n-C_7H_{16} + C_3H_6$	2.04	2.46	-	32,050
$1-C_8H_{16} \rightarrow 2C_4H_8$	1.68	2.10	2.23	33,663
Trasferencia de hidrógeno				
$4C_6H_{12} \rightarrow 3C_6H_{14} + C_6H_6$	12.44	11.09	-	-109,681
$ciclo-C_6H_{12} + 3\ 1-C_5H_{10} \rightarrow$ $3\ n-C_5H_{12} + C_6H_6$	11.22	10.35	-	-73,249
Isomerización				
$1-C_4H_8 \rightarrow trans-2-C_4H_8$	0.32	0.25	0.09	-4,874
$n-C_6H_{10} \rightarrow iso-C_6H_{10}$	-0.20	-0.23	-0.36	-3,420
$o-C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow m-C_6H_4(CH_3)_2$	0.33	0.30	-	-1,310
$ciclo-C_6H_{12} \rightarrow CH_3-ciclo-C_5H_9$	1.00	1.09	1.10	6,264
Transalquilación				
$C_6H_6 + m-C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow 2-C_6H_5CH_3$	0.65	0.65	0.65	-221
Ciclización				
$1-C_7H_{14} \rightarrow CH_3-ciclo-C_6H_{11}$	2.11	1.54	-	-37,980
Desalquilación				
$iso-C_3H_7-C_6H_5 \rightarrow C_6H_6 + C_3H_6$	0.41	0.88	1.05	40,602
Deshidrogenación				
$n-C_6H_{14} \rightarrow 1-C_6H_{12} + H_2$	-2.21	-1.52	-	56,008
Polimerización				
$3C_2H_4 \rightarrow 1-C_6H_{12}$	-	-	-1.2	-
Alquilación de parafinas				
$1-C_4H_8 + iso-C_4H_{10} \rightarrow iso-C_8H_{18}$	-	-	-3.3	-

Capítulo 2

Modelos cinéticos basados en el agrupamiento por pseudocomponentes

La descripción de mezclas complejas de hidrocarburos mediante el agrupamiento de un gran número de compuestos en un número pequeño de pseudocomponentes o “lumps” se ha utilizado ampliamente para proporcionar una idea aproximada de la estequiometría, termodinámica y cinética de dichas mezclas (Krambeck, 1991).

La elección de los lumps no es fácil y se puede establecer con distintos criterios. En la literatura existen reportadas técnicas matemáticas para el análisis de este tipo de situaciones (Wei y Kuo, 1969; Coxson y Bischoff, 1987; Li, 1990). En el caso particular del proceso de desintegración catalítica, se acostumbra elegir como criterio el agrupamiento de componentes en base a intervalos de ebullición (Venuto y Habib, 1978), por ejemplo, la gasolina es un pseudocomponente con intervalo de temperaturas de ebullición entre 34 y 220°C. Existen tres factores principales que deben considerarse para la selección del esquema de lumps apropiado para describir un sistema reaccionante (Krambeck, 1991):

- a) *Capacidad analítica*. Debe ser posible, a costos razonables, medir la composición de los productos de la reacción con suficiente detalle.

- b) *Suficientes lumps*. La composición de los lumps seleccionados debe ser suficiente para predecir los rendimientos y las propiedades de los productos de interés.
- c) *Exactitud*. Diferentes cargas con la misma composición de los lumps deben proporcionar similares composiciones de los productos de la reacción.

Con la disponibilidad actual de técnicas más sofisticadas para el análisis químico y herramientas computacionales más poderosas, se pueden realizar estudios cinéticos, modelamiento y simulación de sistemas reaccionantes altamente complejos mediante la técnica de lumping. En el proceso de desintegración catalítica, el primer modelo basado en esta teoría se desarrolló hace 30 años por Weekman, éste y otros modelos que se han propuesto para este proceso se describen a continuación.

2.1. Modelos cinéticos.

2.1.1. Modelo de 3 lumps.

Weekman (1968, 1969, 1970) y Weekman y Nace (1970) agruparon todos los productos de la desintegración catalítica en un sistema de 3 lumps: la carga no convertida, la gasolina (C_5 -221°C) y los gases ligeros (C_4) más coque (Figura 2.1). La sencillez de este modelo se basa en el hecho de que reduciendo los productos que se obtienen de la desintegración del gasóleo a sólo dos componentes, es más sencillo entender la interacción entre las variables de operación, los parámetros cinéticos de velocidad de reacción y la desactivación del catalizador. La desventaja principal de este modelo es que agrupa al coque con los gases.

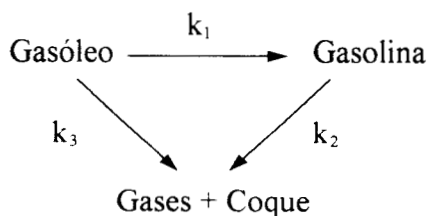


Figura 2.1. Modelo de 3 lumps (Weekman, 1968)

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

Las ecuaciones de velocidad de reacción son las siguientes:

$$\frac{dy_1}{dt} = -k_1 y_1^2 \phi - k_3 y_1^2 \phi = -(k_1 + k_3) y_1^2 \phi = -k_0 y_1^2 \phi \quad (2.1)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = k_1 y_1^2 \phi - k_2 y_2 \phi = (k_1 y_1^2 - k_2 y_2) \phi \quad (2.2)$$

$$\frac{dy_3}{dt} = (k_3 y_1^2 + k_2 y_2) \phi \quad (2.3)$$

Para la desactivación del catalizador se utilizaron los modelos de primer orden y orden N (En el capítulo 3 se describen los modelos de desactivación con más detalle):

$$\phi = e^{-k_d t_c} \quad (\text{primer orden o exponencial}) \quad (2.4)$$

$$\phi = t_c^{-N} \quad (\text{orden } N) \quad (2.5)$$

La solución analítica del sistema de ecuaciones diferenciales (2.1)-(2.3) en términos de funciones sencillas no es fácil, se requiere plantear el sistema utilizando la función integral exponencial, cuyos valores se encuentran tabulados en la literatura (Spiegel and Abellanas, 1988). Dicha solución se obtiene dividiendo las ecuaciones (2.2) y (2.1):

$$\frac{dy_2}{dy_1} = \left(\frac{k_2}{k_0} \right) \frac{y_2}{y_1^2} - \frac{k_1}{k_0} \quad (2.6)$$

y al resolver para $t=0$, $y_1=1$, $y_2=0$, se obtiene el rendimiento de gasolina en término de relaciones entre las constantes cinéticas k_1 y k_2 con respecto a la constante global de desintegración k_0 de la siguiente manera:

$$y_2 = r_1 r_2 e^{-r_2/y_1} \left[\frac{1}{r_2} e^{r_2} - \frac{y_1}{r_2} e^{r_2/y_1} - Ein(r_2) + Ein\left(\frac{r_2}{y_1}\right) \right] \quad (2.7)$$

donde

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

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

$$Ein(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^x}{x} dx = \gamma + \ln x + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n \cdot n!} = \gamma + \ln x + \frac{x}{1 \cdot 1!} + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} + \dots \quad (2.8)$$

γ = Constante de Euler = 0.5772156649.

2.1.2. Modelo de 4 lumps.

El esquema cinético de 4 lumps, propuesto por Yen y cols (1987) y Lee y cols (1989), es similar al de 3 lumps, la principal diferencia es que considera al coque en forma independiente como un lump separado de los gases (Figura 2.2). Para la desactivación se considera el modelo exponencial (Ec. 2.4).

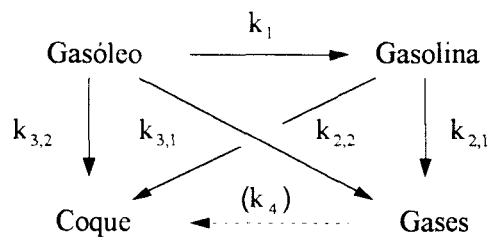


Figura 2.2. Modelo de 4 lumps
(Yen y cols, 1987; Lee y cols, 1989)

Los rendimientos de gasóleo (y_1) y gasolina (y_2) son similares a las ecuaciones (2.1) y (2.2) con los siguientes valores para las constantes cinéticas:

$$k_0 = k_1 + k_3 \quad (2.9)$$

$$k_3 = k_{3,1} + k_{3,2} \quad (2.10)$$

$$k_2 = k_{2,1} + k_{2,2} \quad (2.11)$$

para los gases (y_3) y el coque (y_4) se tienen las siguientes ecuaciones de velocidad de reacción:

$$\frac{dy_3}{dt} = (k_{3,1}y_1^2 + k_{2,1}y_2) \phi \quad (2.12)$$

$$\frac{dy_4}{dt} = (k_{3,2}y_1^2 + k_{2,2}y_2) \phi \quad (2.13)$$

Lee y cols (1989) consideraron que no existe interacción entre los gases y el coque, sin embargo Yen y cols (1987, 1988) si la toman en cuenta e introducen una nueva constante cinética (k_4).

Basados en este modelo, Yen y cols reportaron la siguiente ecuación para la predicción del rendimiento de coque similar a la determinada por Weekman para el rendimiento de gasolina.

$$y_4 = 1 - a(1 - r_1)(1 - \epsilon) - \frac{r_1(r_{34} - br_2)}{(r_{34} - r_2)} e^{\left(\frac{r_2 - r_2}{1 - \epsilon}\right)} - \frac{r_1 r_2 (r_{34} - br_2)}{(r_{34} - r_2)} e^{\left(\frac{-r_2}{1 - \epsilon}\right)} \left[\text{Ein}\left(\frac{r_2}{1 - \epsilon}\right) - \text{Ein}(r_2) \right] \\ - \left[(1 - a)(1 - r_1) - \frac{r_1 r_2 (1 - b)}{(r_{34} - r_2)} \right] e^{\left(\frac{r_{34} - r_{34}}{1 - \epsilon}\right)} - \left[(1 - a)(1 - r_1) - \frac{r_1 r_2 r_{34} (1 - b)}{(r_{34} - r_2)} \right] e^{\left(\frac{-r_{34}}{1 - \epsilon}\right)} \left[\text{Ein}\left(\frac{r_{34}}{1 - \epsilon}\right) - \text{Ein}(r_{34}) \right] \quad (2.14)$$

Yen (1989) aisló el rendimiento de butanos (Figura 2.3) en un modelo de 4 lumps y propuso otro de 3 lumps (Figura 2.4) para determinar el rendimiento del aceite cíclico ligero (P_{eb} : 221-360°C). En ambos casos presentó ecuaciones similares a las determinadas para la gasolina y el coque.

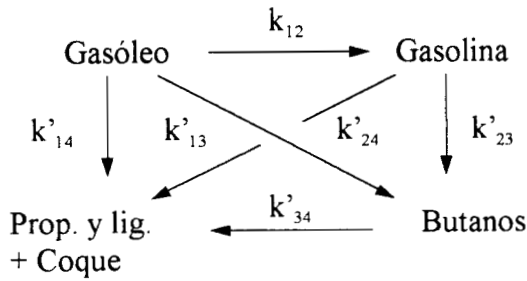


Figura 2.3. Modelo de 4 lumps
(Yen, 1989)

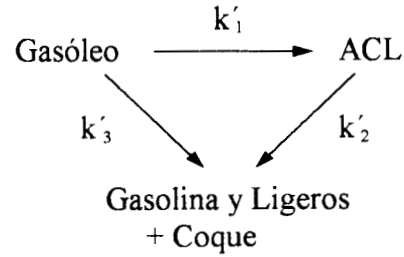


Figura 2.4. Modelo de 3 lumps para el ACL
(Yen, 1989)

2.1.3. Modelos de 5 lumps.

Corella y cols (1991a) desarrollaron un modelo cinético de 5 lumps (Figura 2.5), el cual toma en cuenta una fracción más pesada que la gasolina obtenida durante la desintegración. Los pseudocomponentes considerados son: A, carga ($P_{eb} > 350^\circ\text{C}$); O, gasóleo ligero (P_{eb} : $221\text{-}350^\circ\text{C}$); E, gasolina (P_{eb} : $36\text{-}221^\circ\text{C}$); G, gases ($P_{eb} < 36^\circ\text{C}$) y C, coque.

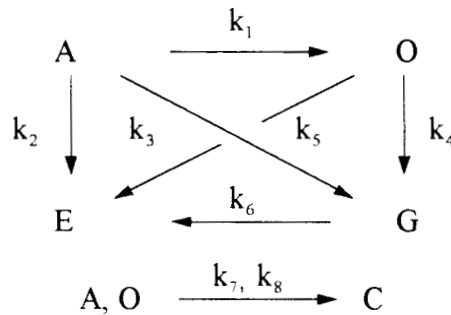


Figura 2.5. Modelo de 5 lumps (Corella y cols, 1991a)

Además se introdujo una función de desactivación del catalizador con dos constantes, m y k_d (Ec. 2.15).

$$\phi = [1 + k_d(m-1)t_c]^{-1/m-1} \quad (2.15)$$

Maya y López-Isunza (1993) modificaron el modelo de Corella para incorporar la desintegración de la gasolina hacia gases y coque (Figura 2.6). En este modelo se considera el gasóleo de carga (gol, $P_{eb}>342^{\circ}\text{C}$), gasóleo ligero (gli, $P_{eb}: 217\text{-}342^{\circ}\text{C}$), gasolina (ga, $P_{eb}=217^{\circ}\text{C}$), gases volátiles (gv) y coque. Además, se supone que la desactivación del catalizador es función de la cantidad de coque formado, donde la actividad se obtiene con base en la conversión de gasóleo alcanzada.

Basados en el modelo de lumps, Larocca y cols (1990^a) propusieron otro modelo de 5 lumps. El gasóleo de carga se dividió en tres grupos funcionales, los cuales tienen diferentes grados de desintegración: parafinas (P), naftenos (N) y aromáticos (A), considerando además los lumps de gasolina (G) y gases ligeros más coque (C) (Figura 2.7).

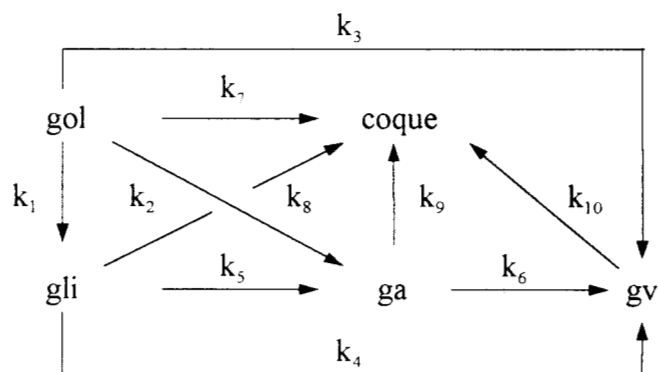


Figura 2.6. Modelo de 5 lumps (Maya y López-Isunza, 1993)

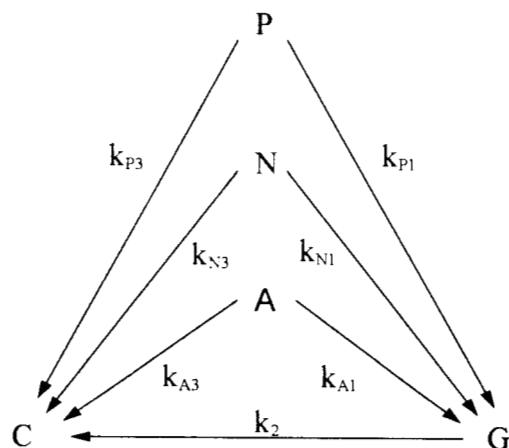


Figura 2.7. Modelo de 5 lumps (Larocca y cols, 1990a)

2.1.4. Modelos de 6 lumps.

Takatsuka y cols (1987) propusieron un modelo de 6 lumps para la desintegración catalítica de residuos. Los lumps considerados en este modelo son: VR/CSO ó C_2 , residuo de vacío ($P_{eb} > 538^\circ\text{C}$); VGO/HCO ó C_1 , gasóleos de vacío ($P_{eb}: 343\text{-}538^\circ\text{C}$); LCO ó C_5 , aceite cíclico ligero ($P_{eb}: 221\text{-}343^\circ\text{C}$); gasolina ó C_4 ($P_{eb}: C_5$ a 221°C); Gas ó C_3 , butanos y ligeros, y Coque ó C_6 (Figura 2.8). Se considera la desintegración del residuo y gasóleos de vacío como de segundo orden de reacción, y de primer orden para el ACL (LCO) y gasolina.

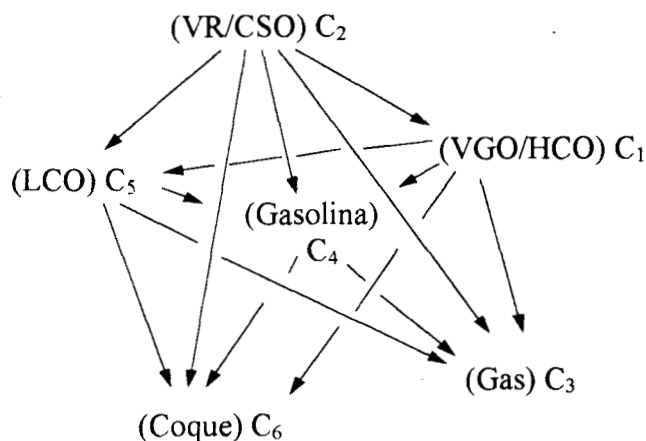


Figura 2.8. Modelo de 6 lumps para la desintegración de residuos (Takatsuka y cols, 1987)

Este modelo también fue sugerido por Corella y cols (1988, 1989) para usarse en la desintegración catalítica de gasóleos. En el esquema anterior, propusieron los siguientes cambios: C_2 como D ó gasóleo de vacío, C_1 como LHCO ó aceite cíclico pesado, C_3 , C_4 , C_5 y C_6 se conservaron como gas, gasolina, aceite cíclico ligero y coque respectivamente.

Oliveira y Biscaia (1989) investigaron la desintegración catalítica de gasolina usando un modelo de 4 lumps, los lumps considerados fueron gasolina (G), gases primarios (GAS_1), gases primarios y secundarios (GAS_2) y coque (Figura 2.9).

También propusieron integrar este modelo en la desintegración de gasóleos parafínicos para lo cual sugirieron un esquema de 6 lumps (Figura 2.10). Este modelo está basado en un

modelo de 10 lumps que se describe posteriormente, considerando únicamente los grupos parafínicos. P_h representa el porcentaje en peso de moléculas parafínicas en la carga con punto de ebullición mayor a 342°C y P_1 , en el intervalo de ebullición de 222 a 342°C .

Experimentalmente demostraron que no existía reacción apreciable de la gasolina hacia gases secundarios y coque, por lo que estas rutas de reacción se eliminaron.

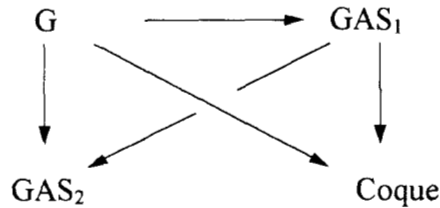


Figura 2.9. Modelo de 4 lumps para la desintegración de gasolina (Oliveira y Biscaia, 1989)

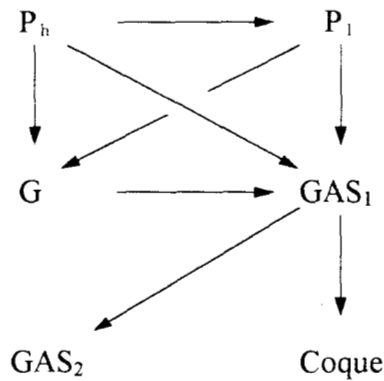


Figura 2.10. Modelo de 6 lumps para la desintegración de gasóleos parafínicos (Oliveira y Biscaia, 1989)

2.1.5. Modelo de 10 lumps.

El modelo de 10 lumps desarrollado por Jacob y cols (1976) se basa en el modelo de Weekman (1968) separando el gasóleo de carga en grupos funcionales de hidrocarburos,

parafinas, naftenos, aromáticos y átomos de carbono entre anillos aromáticos (grupos parafínicos y nafténicos adheridos a anillos aromáticos) tanto para la fracción ligera como para la pesada de la alimentación, además contiene como lumps, a la gasolina y los gases más coque (Figura 2.11). La ventaja de este modelo es que las constantes cinéticas son independientes de la composición de la carga.

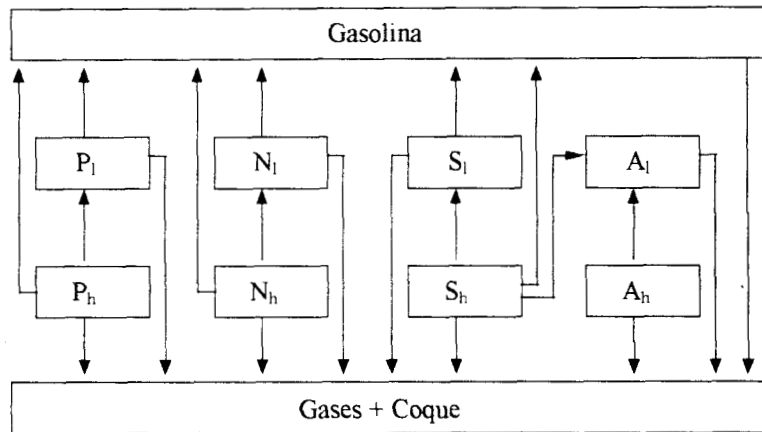


Figura 2.11. Modelo de 10 lumps (Jacob y cols, 1976)

Coxson y Bischoff (1987) y Kraemer y de Lasa (1988) propusieron modelos de 6 y 8 lumps basados en el modelo de 10 lumps (Figuras 2.12 y 2.13 respectivamente).

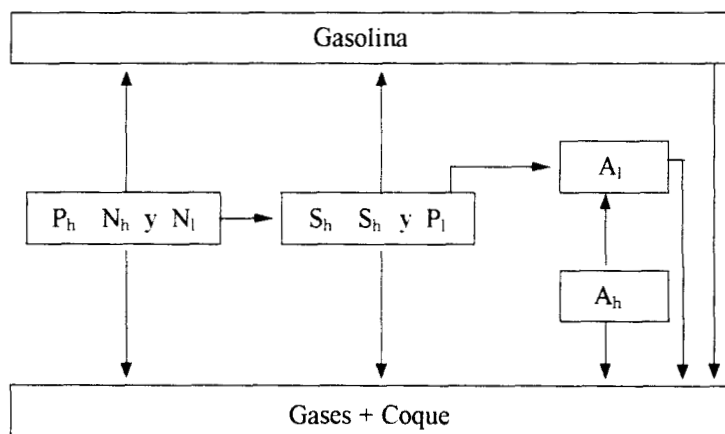


Figura 2.12. Modelo de 6 lumps (Coxson y Bischoff, 1987)

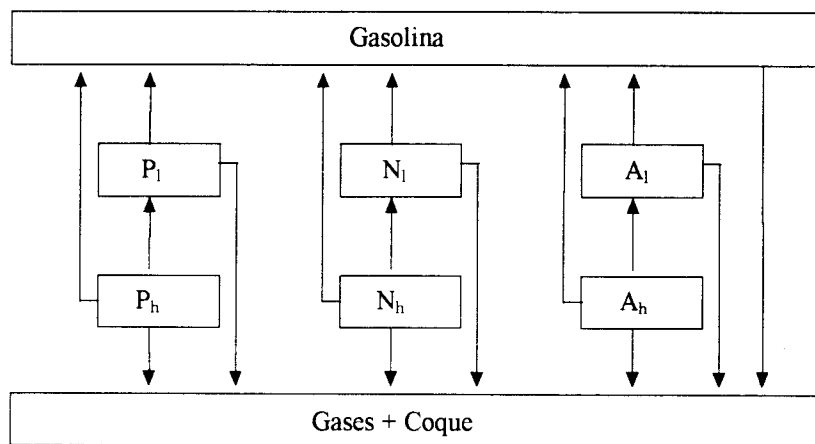


Figura 2.13. Modelo de 8 lumps (Kraemer y de Lasa, 1988)

donde

P_h : %peso de moléculas parafínicas, $343^{\circ}\text{C}+$ ($650^{\circ}\text{F}+$)

N_h : %peso de moléculas nafténicas, $343^{\circ}\text{C}+$ ($650^{\circ}\text{F}+$)

S_h : %peso de moléculas aromáticas, $343^{\circ}\text{C}+$ ($650^{\circ}\text{F}+$)

A_h : %peso de átomos de carbono entre anillos aromáticos, $343^{\circ}\text{C}+$ ($650^{\circ}\text{F}+$)

P_l : %peso de moléculas parafínicas, $221-343^{\circ}\text{C}$ ($430-650^{\circ}\text{F}$)

N_l : %peso de moléculas nafténicas, $221-343^{\circ}\text{C}$ ($430-650^{\circ}\text{F}$)

S_l : %peso de moléculas aromáticas, $221-343^{\circ}\text{C}$ ($430-650^{\circ}\text{F}$)

A_l : %peso de átomos de carbono entre anillos aromáticos, $221-343^{\circ}\text{C}$ ($430-650^{\circ}\text{F}+$)

2.1.6. Modelos con más de 10 lumps.

John y Wociechowsky (1975) propusieron un esquema de reacción para la desintegración catalítica de gasóleos en el cual se detalló la composición del gas (Figura 2.14). Como gases primarios se consideraron el propileno, n-butano y los butenos, los cuales pueden formarse directamente a partir del gasóleo y de la gasolina; y como gases secundarios formados únicamente a partir de la desintegración de la gasolina y los butenos, el coque, metano, etano, etileno, propano e isobutano.

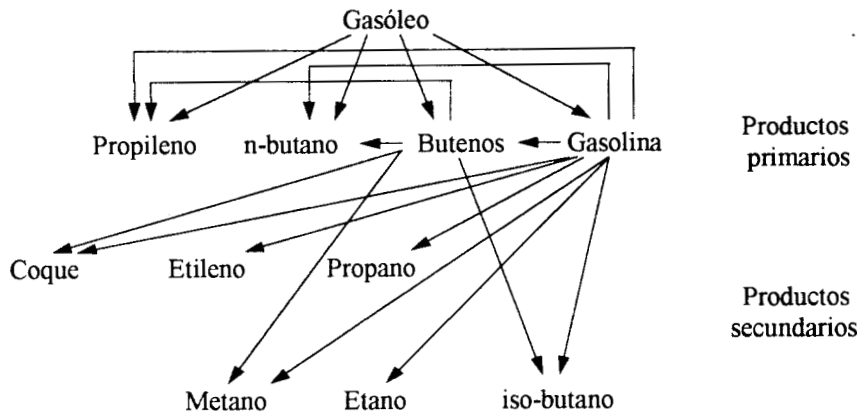


Figura 2.14. Esquema cinético propuesto por John y Wociechowsky (1975)

Corma y cols (1984) cambiaron parte de este esquema para considerar al propano e isobutano como productos primarios y secundarios (Figura 2.15).

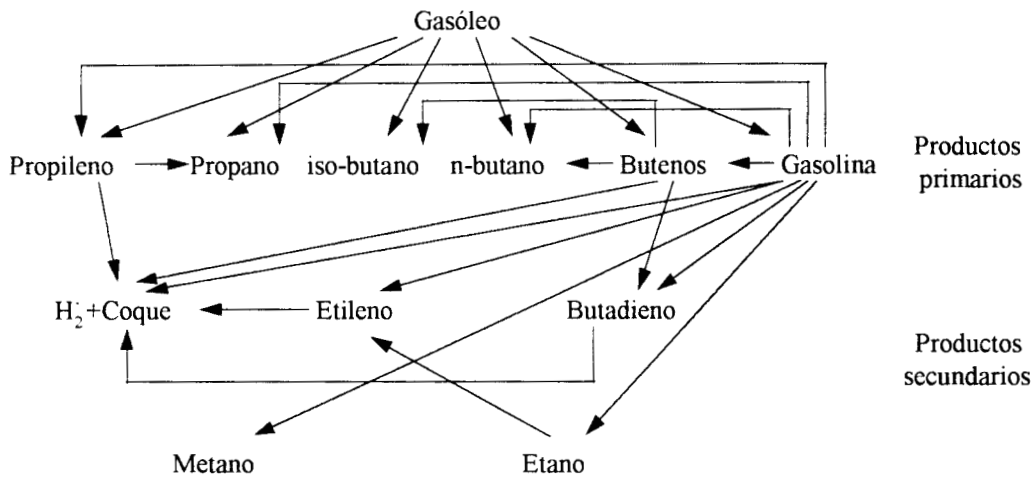


Figura 2.15. Esquema cinético propuesto por Corma y cols (1984)

2.2. Efecto de la composición de la carga en las constantes cinéticas.

Nace y cols (1971) efectuaron corridas experimentales utilizando 16 diferentes cargas con los intervalos de propiedades fisico-químicas mostrados en la Tabla 2.1 y un catalizador comercial de tipo zeolítico. La reacción se llevó a cabo a 900°F (482°C) en la fase densa de un reactor de lecho fluidizado a escala banco. Los tiempos de residencia de la carga en el reactor fueron de 1.25 a 5 minutos y la relación en peso de catalizador/carga (Relación C/O: catalizador/aceite) fue de 0.5 a 7, no se agregó catalizador durante la reacción.

En la Tabla 2.2 se presentan los intervalos de las constantes cinéticas obtenidas con los datos experimentales considerando el modelo de 3 lumps y dos modelos de desactivación del catalizador (exponencial y de orden N).

Tabla 2.1. Intervalo de propiedades de las cargas
(Nace y cols, 1971)

Peso molecular promedio	206 - 402
Azufre, %peso	0.01 - 3.77
Nitrógeno, %peso	0.001 - 0.14
Hidrógeno, %peso	10.87 - 13.85
Carbón Conradson, %peso	0.01 - 0.73
Número de Bromo, gBr/100g	0.0 - 5.3
Composición molecular (Método n-d-M. ASTM D-3238-82)	
Carbones Parafínicos, %peso	40.1 - 69.9
Carbones Nafténicos, %peso	6.1 - 53.8
Carbones Aromáticos, %peso	6.1 - 35.1
Espectrometría de masas	
Parafinas, %peso	8.6 - 51.9
Naftenos, %peso	14.2 - 68.8
Aromáticos, %peso	14.4 - 74.8

Tabla 2.2. Constantes cinéticas del modelo de 3 Lumps
(Nace y cols, 1971)

Modelo de Desactivación	Parámetro cinético	Intervalo
Exponencial	k_d	18.5 - 40.1
	k_0	10.3 - 39.2
	k_1	7.7 - 33.5
	k_2	0.97 - 2.98
	k_3	2.6 - 5.7
Orden N	N	0.58 - 0.83
	k_0^N	0.14 - 1.57

Para predecir el efecto del tipo de carga, Voltz y cols (1971), correlacionaron los datos reportados por Nace, partiendo del comportamiento observado al determinar las constantes cinéticas, por ejemplo, k_d incrementa, mientras que k_0 y k_1 disminuyen al aumentar la concentración de aromáticos en la carga; sin embargo, con cargas nafténicas se tienen bajos valores de k_d y altos valores de k_0 y k_1 . Por ese motivo, plantearon funciones para estas constantes en base a la relación del contenido de aromáticos a naftenos obtenidos mediante espectrometría de masas (A/N). Las ecuaciones (2.16) y (2.17) resultaron de este análisis.

$$k_0 = a_0 \left(\frac{A}{N} \right)^{b_0} = 25 \left(\frac{A}{N} \right)^{-0.42} \quad (2.16)$$

$$k_1 = a_1 \left(\frac{A}{N} \right)^{b_1} = 20 \left(\frac{A}{N} \right)^{-0.46} \quad (2.17)$$

Para la constante k_2 , Voltz y cols (1971) reportaron que no se tuvo un buen ajuste, considerando que el cambio de composición en la carga no tiene un efecto significativo sobre ésta, ya que típicamente varía entre 1.5 - 2.5 (Nace y cols, 1971). En las Figuras 2.16-2.18 se presenta el comportamiento de las constantes k_0 , k_1 y k_d respecto a la relación A/N .

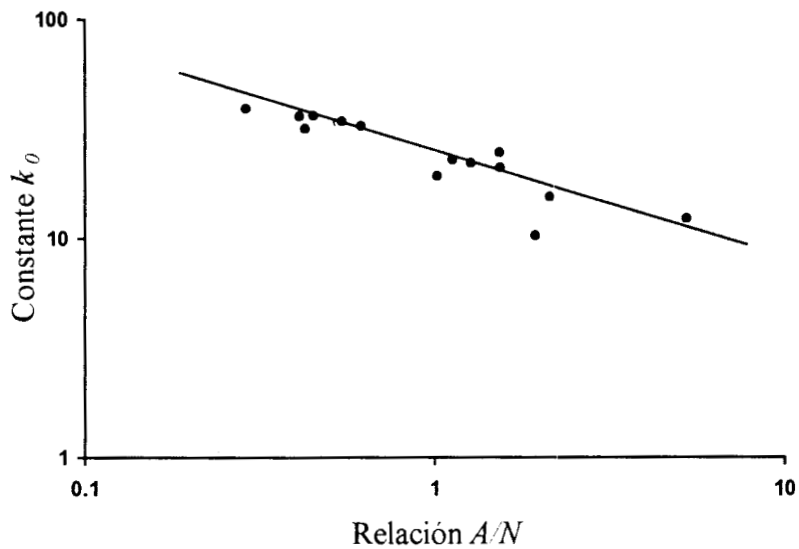


Figura 2.16. Relación entre k_0 y A/N
(Voltz y cols, 1971)

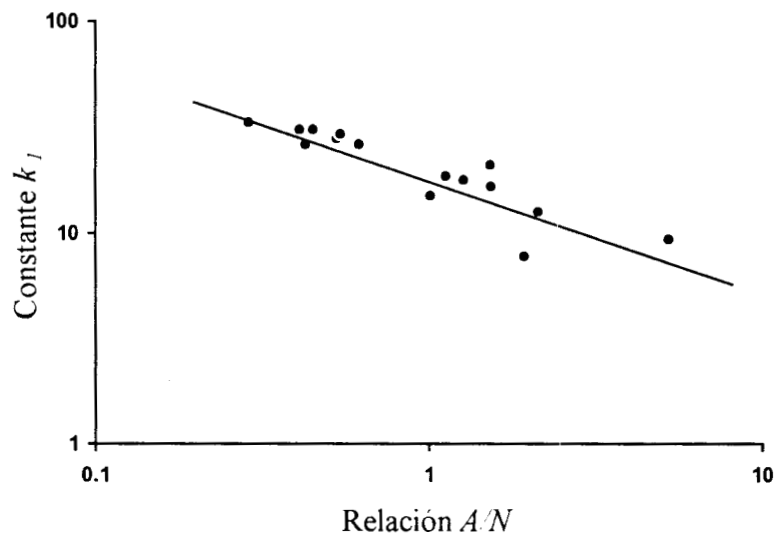


Figura 2.17. Relación entre k_1 y A/N
(Voltz y cols, 1971)

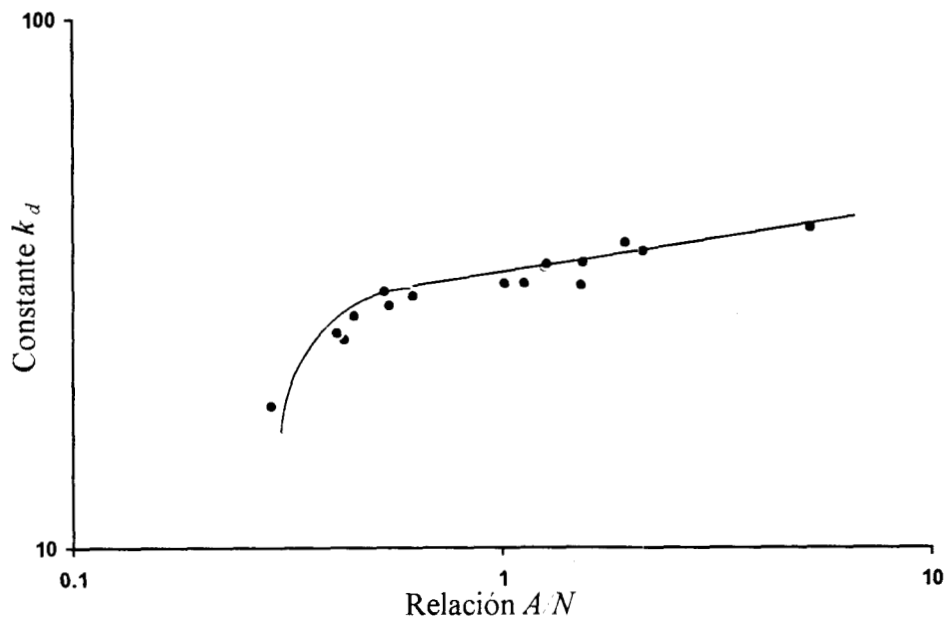


Figura 2.18. Relación entre k_d y A/N
(Volts y cols, 1971)

Yen (1986) demostró que los datos reportados por Nace, inclusive la constante k_2 , pueden correlacionarse en función de los carbonos de aromáticos (C_A) y la relación de carbonos parafínicos/nafténicos (C_P/C_N) determinados mediante el método n-d-M (n : índice de refracción, d : densidad, M : peso molecular) (ASTM, 1982).

Sin embargo sólo presenta las gráficas obtenidas mediante el ajuste y no se reportaron las ecuaciones ni los parámetros de las mismas. La Figura 2.19 es un ejemplo del trabajo de Yen.

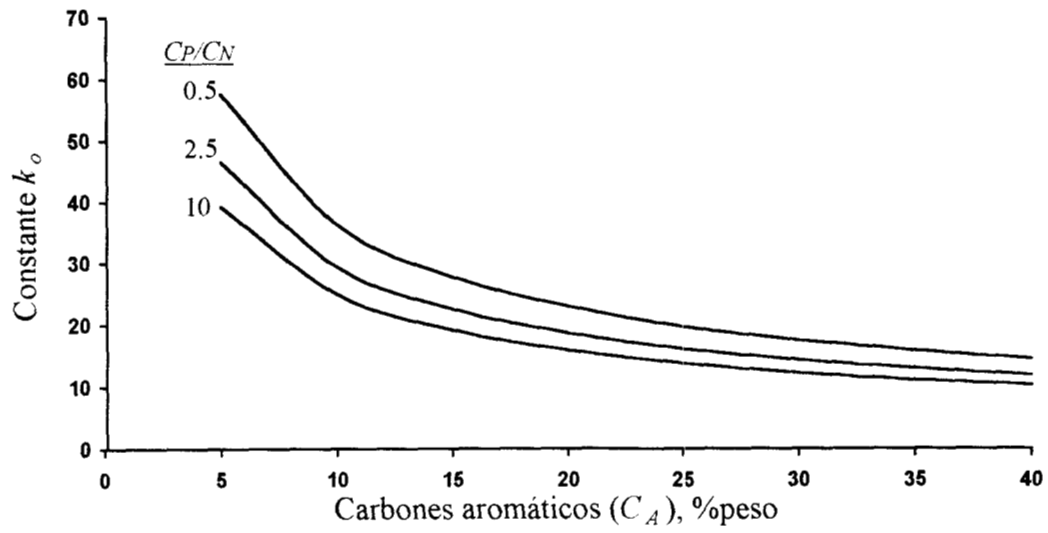


Figura 2.19. Correlación entre k_o y C_A y C_P/C_N (Yen, 1986)

Capítulo 3

Desactivación de catalizadores de FCC.

La mayoría de los catalizadores pierden su actividad durante la operación normal de las unidades de proceso. En general, las técnicas empleadas para mantener la actividad de dichos catalizadores resultan exitosas, logrando mantenerlos en operación durante varios meses o inclusive años antes de reemplazarlos.

En el proceso de desintegración catalítica FCC, el catalizador circula constantemente del reactor al regenerador y viceversa. Al llegar al reactor, el *catalizador regenerado o de equilibrio* que proviene del regenerador, se mezcla con la carga de gasóleos y le suministra calor para elevar su temperatura a la requerida durante reacción.

En esta etapa ocurren las reacciones de desintegración y un material carbonáceo (coque) se produce y deposita sobre la superficie del catalizador.

El *catalizador agotado o gastado* proveniente del reactor, se envía al regenerador para el quemado del coque, completando de esta manera el ciclo de operación reacción-regeneración.

Durante la operación normal de una unidad industrial de FCC existen pérdidas de catalizador del orden de 2 a 4 toneladas por día, para plantas que operan con 200 toneladas de inventario de catalizador circulante.

Estas pérdidas se deben principalmente al arrastre de las partículas finas con los gases de desintegración o con los gases de combustión, debidas a un pobre agotamiento de catalizador o a una operación ineficiente de los ciclones.

Adicionalmente, el catalizador pierde su actividad con el paso del tiempo. Por tales motivos, se requiere adicionar continuamente *catalizador fresco*, el cual tiene mayor actividad que el catalizador circulante en la unidad FCC, con el fin de mantener un nivel constante de actividad catalítica.

3.1. Causas de la desactivación de catalizadores de FCC.

La desactivación de catalizadores puede deberse a causas físicas y químicas. Las causas físicas incluyen principalmente sinterización, oclusión, pérdida de área superficial, etc. Las causas químicas pueden dividirse en inhibición y envenenamiento por impurezas (O'Connor y cols, 1995).

1. *Inhibición*. Se debe a la adsorción de especies contaminantes presentes en la carga. La desactivación en este caso es reversible y la actividad se restaura a un nivel más bajo que el inicial.
2. *Envenenamiento por impurezas*. Se debe a la adsorción irreversible de las impurezas presentes en la carga tales como metales.

La inhibición ocurre rápidamente durante el proceso cuando un material carbonáceo denominado coque se produce y deposita sobre la superficie del catalizador cada vez que éste pasa por el reactor, bloqueando los poros y disminuyendo el acceso a los sitios ácidos. Este tipo de desactivación es reversible porque este coque se quema en el regenerador.

El coque es un producto cuyas propiedades dependen del tipo de catalizador usado, condiciones de operación, carga y condiciones de agotamiento.

En el proceso de desintegración catalítica FCC existen cuatro fuentes principales de coque, las cuales presentan la distribución promedio que se muestra en la Tabla 3.1. Es

evidente que el coque proviene principalmente de las mismas reacciones de desintegración (Upson y col., 1982).

Tabla 3.1. Distribución típica de las fuentes de coque (Upson y col., 1982)

Tipo de coque	% del total de coque
Catalítico	45
Contaminante	30
Catalizador/aceite	20
Conradson	5

1. Coque catalítico. Proviene de las reacciones de desintegración catalizadas por ácidos. Es dependiente del tiempo de residencia y directamente proporcional a la relación catalizador/aceite en el reactor.
2. Coque contaminante. Se deriva de la acción deshidrogenante de metales contaminantes presentes en la carga tales como Ni y V, que previamente se depositaron en el catalizador.
3. Coque catalizador/aceite. Es una medida de los hidrocarburos que no se agotaron por vapor y quedaron adsorbidos en la superficie del catalizador, y se quemaron en el regenerador.
4. Coque Conradson. Proviene de la tendencia a la formación de coque de las cargas, y se correlaciona directamente con el nitrógeno básico, peso molecular y residuos de carbón Conradson.

3.2. Modelos de desactivación de catalizadores.

Existen dos formas básicas para describir la desactivación de los catalizadores de desintegración catalítica. Una se basa directamente en la medida del coque depositado en la superficie del catalizador (COC: "Coke on catalyst") y la otra en el tiempo de corrida o tiempo de contacto del catalizador (TOS: "Time on stream").

3.2.1. Modelos basados en el coque depositado sobre el catalizador (COC).

Los modelos cinéticos de desactivación basados en el coque depositado en la superficie del catalizador (COC) relacionan la pérdida de actividad del catalizador con la cantidad de coque depositada en la superficie.

Desafortunadamente, la variedad de orígenes de coque durante las reacciones de desintegración y las diferentes formas mediante las cuales dicho coque causa la desactivación del catalizador, hacen la experimentación y el modelamiento más complicados.

Los modelos de desactivación más importantes basados en este concepto reportados en la literatura se describen a continuación.

- *Modelo de Voorhies.*

Uno de los primeros y más importantes estudios sobre la cinética de producción de coque lo realizó Voorhies (1945), quien demostró que dicha formación es función del tiempo de contacto del catalizador (t_c) de la siguiente manera:

$$C_c = at_c^b \quad (3.1)$$

donde C_c es la fracción peso de coque en el catalizador, a y b son constantes.

El inconveniente de esta ecuación es que la concentración de coque resulta independiente de la composición de la carga, grado de conversión y espacio velocidad.

- *Modelo de Froment y Bischoff.*

Froment y Bischoff (1961, 1962) examinaron el efecto de la desactivación del catalizador y funcionamiento del reactor cuando se produce coque a partir de productos y reactivos, mostrando que la ecuación de Voorhies es válida para ciertos intervalos de operación y definieron una función de desactivación como la fracción de sitios activos con actividad

remanente sobre el catalizador. Ellos relacionaron esta función, ϕ , con el contenido de coque, C_c , mediante las siguientes relaciones empíricas.

$$\text{Desactivación lineal} \quad : \quad \phi = 1 - \alpha C_c \quad (3.2)$$

$$\text{Desactivación exponencial} \quad : \quad \phi = e^{-\alpha C_c} \quad (3.3)$$

$$\text{Desactivación hiperbólica} \quad : \quad \phi = \frac{1}{1 + \alpha C_c} \quad (3.4)$$

donde α es una constante.

- *Otros modelos.*

Ying-Xun (1991) propuso el modelo siguiente para relacionar la actividad del catalizador en base a la concentración de coque en el catalizador, donde β y M son constantes empíricas.

$$\phi = (1 - \beta C_c)^{-M} \quad (3.5)$$

Esta ecuación se derivó utilizando diferentes residuos atmosféricos como carga al proceso FCC. Los valores reportados para β y M están en el intervalo de 0.23-0.51 y 2.5-2.94 respectivamente, para 500°C de temperatura de reacción y espacio velocidad (WHSV) de 16 hr⁻¹.

Forissier y Bernard (1989) propusieron el siguiente modelo empírico, reportando valores de las constantes A y B de 9 y 20, y 3.4 y 15 para una carga estándar de la ASTM y otra recuperada a escala industrial respectivamente, ambas utilizando un reactor de lecho fijo tipo MAT:

$$\phi = \frac{B+1}{B} \left[1 - \frac{1}{1 + B e^{-AC_c}} \right] \quad (3.6)$$

3.2.2. Modelos basados en el tiempo de contacto del catalizador (TOS).

Los modelos de desactivación basados en el tiempo de contacto del catalizador (TOS) consideran que la actividad del catalizador (ϕ) es dependiente del tiempo de contacto (t_c) como una función del tipo de ley de potencias (Wojciechowsky, 1968; Szepe y Levenspiel, 1968).

Se han propuesto varios modelos matemáticos usando el concepto TOS. Los parámetros que típicamente cambian en estos modelos son, el orden de desactivación (m) y la funcionalidad de la actividad con respecto al tiempo. La ecuación general es la siguiente:

$$-\frac{d\phi}{dt_c} = k_d \phi^m \quad (3.8)$$

Donde k_d es la constante de desactivación del catalizador. Esta ecuación en forma integrada para órdenes de desactivación diferentes a la unidad ($m \neq 1$), y con la condición inicial de $t = 0$ y $\phi = 1$, es:

$$\phi = [1 + k_d(m-1)t_c]^{-1/(m-1)} \quad (3.9)$$

A continuación se describen los modelos de desactivación reportados en la literatura basados en el concepto TOS.

- *Modelo exponencial o de primer orden.*

La integración de la ecuación (3.8) para el caso donde el orden de desactivación, m , sea igual a 1, proporciona el siguiente modelo exponencial (Weekman, 1968; Nace y cols, 1971).

$$\phi = e^{-k_d t_c} \quad (3.10)$$

- *Modelos de órdenes diferentes a uno.*

La integración de la ecuación (3.8) ó el uso de la ecuación integrada (3.9) para órdenes de desactivación diferentes a la unidad, proporciona los siguientes modelos (Corella y cols, 1985):

Modelo lineal o de orden cero : $\phi = \phi_0 - k_d t_c = 1 - k_d t_c$ (3.11)

Modelo de orden dos : $\phi = \frac{1}{1 + k_d t_c}$ (3.12)

Modelo de tercer orden : $\phi = \frac{1}{(1 + 2k_d t_c)^{0.5}}$ (3.13)

- *Modelo de tipo ley de potencias.*

Si se evalúa la ecuación (3.9) considerando órdenes de desactivación mayores a dos ($m > 2$) y tiempos de contacto del catalizador suficientemente altos, el término $k_d(m-1)t_c$ de dicha ecuación, toma valores mucho mayores a 1. En consecuencia, la ecuación (3.9) se transforma a la ley de potencias siguiente (Weekman y Nace, 1970):

$$\phi = [k_d(m-1)]^{-1} t_c^{-1} t_c^{-1} t_c^{-1} \dots t_c^{-1} \quad (3.14)$$

$$\phi = A t_c^{-N} \quad (3.15)$$

donde

$$A = [k_d(m-1)]^{-1} \quad (3.16)$$

$$N = \frac{1}{m-1} \quad (3.17)$$

- *Modelo hiperbólico.*

Considerando a $G=k_d(m-1)$ y $N=1/(m-1)$, la ecuación (3.9) se convierte en el siguiente modelo hiperbólico (Wojciechowsky, 1974; Das y Wojciechowsky, 1992).

$$\phi = (1 + Gt_c)^{-N} \quad (3.18)$$

- *Otros modelos.*

Jacob y cols (1970) propusieron el siguiente modelo, el cual considera la presión parcial de la carga a la entrada del reactor (p_0), y tiene tres constantes de desactivación (α , β , γ).

$$\phi = \frac{\alpha}{p_0^q (1 + \beta t_c^\gamma)} \quad (3.19)$$

Tomando en cuenta que la experimentación se efectúa normalmente a presión atmosférica constante, Oliveira y Biscaia (1989) sugirieron que no es necesario incluir el efecto de la presión, por lo que consideraron que $q=0$, obteniendo el siguiente modelo:

$$\phi = \frac{1}{1 + \beta t_c^\gamma} \quad (3.20)$$

Maya y López-Isunza (1993) propusieron un modelo de desactivación en donde la actividad remanente del catalizador es función del rendimiento de gasóleo (μ) y de una fracción crítica de coque que desactiva al catalizador (ω). En este modelo se conserva el factor de desintegrabilidad (α) propuesto por Venuto y Habib (1978).

$$\phi = \exp\left[\frac{\alpha(\mu - 1)}{\omega - \mu}\right] \quad (3.21)$$

Capítulo 4

Estudios sobre la cinética y desactivación del catalizador.

4.1. Parámetros reportados para los modelos cinéticos.

a) *Modelo de 3 lumps.*

El modelo de 3 lumps es el que más se ha utilizado para estudios cinéticos debido a que es el que contiene el menor número de parámetros por estimar (3 constantes cinéticas y una de desactivación comúnmente). En la Tabla 4.1 se resumen algunos datos reportados en la literatura.

De la Tabla 4.1 se observa que existen diferencias notables en los valores absolutos de las constantes cinéticas reportadas, las cuales se deben principalmente al uso de diferentes tipos de reactores, condiciones de operación, catalizadores y cargas.

Sin embargo, también se observa que las constantes cinéticas en los experimentos en reactores MAT y en reactores a nivel piloto mantienen el mismo orden de magnitud para cada nivel experimental.

Los valores son más pequeños a escala MAT. A pesar de esto, la selectividad a gasolina (relación de las constantes k_1/k_0) se mantiene muy semejante en el intervalo de 0.75-0.85.

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

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

b) Modelo de 4 lumps.

Para el modelo de 4 lumps, Lee y cols (1989) utilizaron la información experimental reportada por Wang (1974) (Tabla 4.2) y reportaron los parámetros cinéticos que se muestran en la Tabla 4.3.

 Tabla 4.2 Datos experimentales a 548.9 °C y $C/O = 4$ (Wang, 1974)

$WHSV$	Conversión	Gasóleo	Gasolina	Gases+Coque
(hr ⁻¹)	($x=1-y_1$) (fr. peso)	(y_1) (fr. peso)	(y_2) (fr. peso)	(y_3) (fr. peso)
60	0.4926	0.5074	0.3767	0.1159
30	0.6204	0.3796	0.4385	0.1819
20	0.7118	0.2882	0.4865	0.2253
10	0.8238	0.1762	0.5416	0.2832

Tabla 4.3. Parámetros del modelo cinético de 4 lumps a 548.9°C y C/O=4

Parámetro	Reacción	4 lumps	
k_1 , frac. peso ⁻¹ hr ⁻¹	Gasóleo → Gasolina	39.364	0.01093 *
$k_{2,1}$, hr ⁻¹	Gasolina → Gas	1.730	0.00048 *
$k_{2,2}$, hr ⁻¹	Gasolina → Coque	0.393	0.00011 *
$k_{3,1}$, frac. peso ⁻¹ hr ⁻¹	Gasóleo → Gas	9.749	0.00271 *
$k_{3,2}$, frac. peso ⁻¹ hr ⁻¹	Gasóleo → Coque	3.302	0.00092 *
k_d , hr ⁻¹	Desactivación del catalizador	16.140	0.00448 *
k_0	$k_1 + k_3 = k_1 + k_{31} - k_{32}$	52.415	0.01455 *
k_1/k_0	-	0.751	0.751

* En unidades de tiempo (seg) similares a las reportadas para el modelo de 3 lumps (Tabla 4.1).

Los valores absolutos de las constantes cinéticas del modelo de 4 lumps se encuentran dentro del intervalo reportado para el modelo de 3 lumps. Además, la relación de las constantes k_1/k_0 se mantiene en un valor similar (0.751 para el modelo de 4 lumps y 0.60-0.90 para el modelo de 3 lumps).

c) Modelo de 6 lumps.

Coxson y Bischoff (1987) partieron del modelo de 10 lumps de Jacob y cols (1976) (Figura 2.11) y agruparon algunos pseudocomponentes para proponer un modelo de 6 lumps (Figura 2.12) como se muestra en la Tabla 4.4

Donde P , N y S son las moléculas parafinicas, nafténicas y aromáticas respectivamente; A , los átomos de carbono entre anillos aromáticos; G , la gasolina y C , los gases más coque. Los subíndices l y h representan la fracción ligera (221-343°C) y la fracción pesada de la alimentación (343°C+), respectivamente.

Estos autores demostraron que no hay diferencias significativas en la predicción de rendimientos de productos al emplear el modelo de 10 lumps y el modelo de 6 lumps.

Tabla 4.4. Derivación de los lumps para el modelo de Coxson y Bischoff (1987)

<u>Modelo de 10 lumps</u>		<u>Modelo de 6 lumps</u>
P_h	}	$P_h + N_h + N_l$
N_h		
N_l		
P_l	}	$P_l + S_h + S_l$
S_h		
S_l		
A_h		A_h
A_l		A_l
G		G
C		C

En la Figura 4.1 se muestra la comparación de estos dos modelos para el cálculo del rendimiento de gasolina en donde se observa lo mencionado anteriormente. Un comportamiento similar se reportó para los demás lumps.

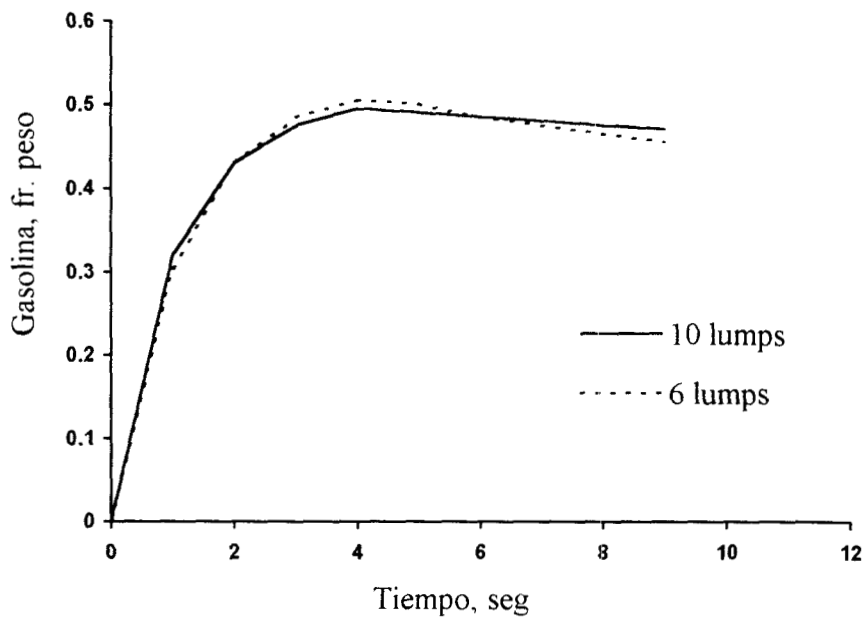


Figura 4.1. Comparación de los modelos de 6 y 10 lumps para el rendimiento de gasolina Coxson y Bischoff (1987)

En la Tabla 4.5 se presentan los valores típicos de las energías de activación reportadas en la literatura para todas las reacciones involucradas en los esquemas cinéticos de 3, 4 y 5 lumps. Estos valores en realidad son energías de activación aparentes, ya que éstas representan las energías de activación de todas las reacciones de cada pseudocomponente que se llevan a cabo en la desintegración.

Tabla 4.5. Energías de activación aparentes

Reacción		E_A
Reactivo	Producto	Kcal/mol
Gasóleo	ACL *	7-14
	Gasolina	10-36
	Gases+Coque	9-18
	Gases	17-21
	Coque	11-15
ACL *	Gasolina	5-15
	Gases	16-17
	Coque	12-14
Gasolina	Gases+Coque	15-29
	Gases	13-15
	Coque	18-27

* ACL : Aceite Cíclico Ligero o Gasóleo Ligero

En algunos de los trabajos encontrados en la literatura (p. ej. Yen y cols, 1987, 1988, 1989; Corella y cols, 1988), los autores se limitan únicamente a proponer el modelo cinético y algunos casos, proporcionan ideas de cómo estimar los parámetros de los mismos, pero los valores absolutos de éstos no se determinaron.

Es importante mencionar que los datos presentados en la Tabla 4.5 y en general los estudios cinéticos reportados en la literatura sólo incluyen los siguientes lumps: Gasóleo, Aceite Cíclico Ligero o Gasóleo ligero, Gasolina, Gases, Coque y Gases+Coque.

En algunos trabajos se estudió el efecto de la composición de la carga, dividiendo ésta en carbonos parafínicos, nafténicos y aromáticos, tanto para la fracción ligera como para fracción pesada contenidas en dicha carga.

d) Modelo de 10 lumps.

En estudios realizados recientemente se han reportado los parámetros cinéticos del modelo de 10 lumps (Kumar y cols, 1995, Arbel y cols, 1995a, 1995b), los cuales se muestran en la Tabla 4.6.

Cabe mencionar que los estudios de Arbel y cols (1995a, 1995b) fueron realizados con datos de la desintegración de cargas recuperadas industrialmente, mientras que el estudio de Kumar y cols (1995), con datos sobre la desintegración de hidrocarburos puros.

Tabla 4.6. Parámetros cinéticos del modelo de 10 lumps

Reacción	k (hr ⁻¹)		E_A Kcal/mol	Reacción	k (hr ⁻¹)		E_A Kcal/mol
	Ref. A ^a	Ref. B ^b			Ref. A ^a	Ref. B ^b	
$P_h \rightarrow P_l$	400	705	26.1	$A_h \rightarrow A_l$	300	176	26.1
$P_h \rightarrow G$	250	2200	9.9	$A_h \rightarrow C$	100	536	31.5
$P_h \rightarrow C$	150	356	31.5	$P_l \rightarrow G$	100	1015	9.9
$N_h \rightarrow N_l$	380	705	26.1	$P_l \rightarrow C$	80	356	31.5
$N_h \rightarrow G$	380	3380	9.9	$N_l \rightarrow G$	270	2707	9.9
$N_h \rightarrow C$	150	572	31.5	$N_l \rightarrow C$	150	356	31.5
$S_h \rightarrow S_l$	400	705	26.1	$S_l \rightarrow G$	250	707	26.1
$S_h \rightarrow G$	300	2466	26.1	$S_l \rightarrow C$	250	180	31.5
$S_h \rightarrow C$	140	713	31.5	$A_l \rightarrow C$	100	360	31.5
$S_h \rightarrow A_l$	250	1760	26.1	$G \rightarrow C$	20	173	18

^a Kumar y cols (1995) con datos de Greensfelder y Vogt (1945) a 500°C, ^b Arbel y cols (1995 a y b) con datos de Jacob y cols (1976) a 538°C.

A diferencia de otros modelos cinéticos que no consideran la reacción desintegración de gasolina a coque ($G \rightarrow C$), en el modelo de 10 lumps si se toma en cuenta, aunque el valor de la constante cinética de esta reacción en los dos estudios presentados en la Tabla 4.6, es menor comparado con las demás constantes.

4.2. Parámetros reportados para los modelos de desactivación.

Kraemer y cols (1991) utilizaron los datos obtenidos en dos diferentes unidades experimentales (Reactor con recirculación y Reactor microcatalítico de pulso), para estudiar los siguientes modelos de desactivación:

Modelo exponencial : $\phi = e^{-k_d t_c}$ (Ec. 3.10)

Modelo de ley de potencias : $\phi = A t_c^{-N}$ (Ec. 3.15)

Estos autores encontraron que no existen diferencias notables en las predicciones al usar los dos modelos anteriores para tiempos de contacto menores a 10 segundos ($t_c < 10$ seg).

En la Tabla 4.7 se presentan los valores de las constante de desactivación (k_d) y de desintegración del gasóleo (k_o) reportadas por Kraemer y cols (1991).

En la Tabla 4.8 se muestra una comparación de la conversión experimental y la calculada con los dos modelos de desactivación a 500 y 550°C (Kraemer y cols, 1991).

Tabla 4.7. Constantes de desactivación obtenidas con los modelos exponencial y ley de potencias (Kraemer y cols, 1991)

Modelo	Constante	500°C	550°C
Exponencial	k_o	2.39	3.05
	k_d	0.089	0.047
Ley de potencias	k_o'	2.19	2.95
	N	4.48	7.25

Tabla 4.8. Comparación de la conversión experimental y la calculada con los modelos de desactivación exponencial y ley de potencias (Kraemer y cols, 1991)

t_c (seg)	Temp. (°C)	Relación C/O	Conversión, %peso			
			Experimental	Modelo Exponencial	Modelo Ley de Potencias	
5	500	3	58.2	57.4	57.2	
		5	60.8	64.7	64.4	
		7	63.9	60.9	60.8	
	550	3	62.0	63.6	63.5	
		5	68.0	67.2	67.1	
		7	69.5	68.6	68.6	
	10	500	3	67.0	68.8	68.8
			5	72.8	75.1	75.0
			7	75.9	71.9	71.8
550		3	74.8	75.8	75.7	
		5	78.3	78.6	78.5	
		7	81.0	79.7	79.6	

La forma típica más usada del modelo de ley de potencias es $\phi = t_c^{-N}$, sin embargo, los parámetros cinéticos evaluados con esta función incluyen a la otra constante de desactivación (A) en la constante cinética de desintegración global del gasóleo (k_0), la cual representa una constante combinada de desintegración y desactivación ($k_0' = k_0 A$).

Esto puede observarse si se sustituye el modelo de ley de potencias (Ec. 3.15) en la ecuación de velocidad de reacción del gasóleo (Ec. 2.1):

$$(r_1) = -k_0 y_1^2 \phi = -k_0 y_1^2 A t_c^{-N} = -(k_0 A) y_1^2 t_c^{-N} = -k_0' y_1^2 t_c^{-N} \quad (4.1)$$

De la Tabla 4.8 se observa que con ambas funciones de desactivación se predicen las conversiones experimentales con los mismos niveles de desviación estándar con respecto a

las conversiones calculadas (± 2.26 para el modelo exponencial y ± 2.27 para el de ley de potencias). Sin embargo, con el modelo de ley de potencias no se conoce directamente la constante de desintegración global (k_0).

En la Tabla 4.9 se presenta una comparación de los datos reportados en la literatura para la constante cinética de desintegración del gasóleo (k_0) y los parámetros de desactivación con los modelos siguientes: (1) Modelo exponencial (Ec. 3.10), (2) Modelo de ley de potencias (Ec. 3.15) y (3) Modelo hiperbólico (Ec. 3.18).

Tabla 4.9. Constantes de desactivación reportadas en la literatura

Referencia	T (°C)	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
Weekman (1968)	482	$k_d=0.012$ $k_0=0.0063$		
Weekman y cols (1970)	482		$N=0.72$	
Nace y cols (1971)	482	$k_d=0.005-0.011$ $k_0=0.0028-0.011$		
Paraskos y cols (1976)	510-538	$k_d=0.13-0.21$ $k_0=0.36-0.70$		
Corella y cols (1985)	520	$k_d=1.58$ $k_0=0.19$		
Corella y cols (1986)	500	$k_d=4.47$ $k_0=0.23$		
Pope y Ng (1990)	510-550	$k_d=0.026-0.048$		
Larocca y cols (1990a)	510-550		$N=0.10-0.22$	
Larocca y cols (1990b)	500-550		$N=0.12-0.42$	
Kraemer y cols (1991)	500	$k_d=0.089$	$m=4.48$	
Das y cols (1991)	500-540			$k_d=0.37-0.87$ $m=2.23-2.36$
Farag y cols (1993)	510-550	$k_d=0.013-0.027$		

Cabe mencionar que en la literatura no existe información disponible sobre el uso del modelo empírico (Ec. 3.20) en el estudio de las reacciones de desintegración de gasóleos, únicamente se ha utilizado en la desintegración de gasolina (Oliveira y Biscaia, 1989).

4.3. Comentarios sobre los modelos cinéticos y de desactivación reportados en la literatura.

Los modelos cinéticos que utilizan el concepto de lumping, agrupamiento o aglomeración por pseudocomponentes se desarrollan con el propósito de obtener una idea aproximada acerca del comportamiento de los compuestos que se encuentran agrupados en un lump.

La complejidad de la mezcla de los gasóleos que se someten a la desintegración catalítica (gasóleos atmosféricos y de vacío principalmente) y de las reacciones que ocurren en este proceso hace extremadamente difícil su caracterización fisico-química y descripción de la cinética a nivel molecular. Por consiguiente, la descripción de estas reacciones se estudia mediante el agrupamiento o “lumping” por pseudocomponentes (Krambeck, 1991).

Muchos modelos cinéticos se han propuesto para el proceso de desintegración catalítica FCC. Uno de los estudios cinéticos más antiguos se basó en dos lumps: los productos de la reacción y el material no convertido (Blanding, 1953).

El siguiente paso fue separar los productos de reacción en lumps para la gasolina, gases y coque (Weekman, 1968; Yen y cols, 1987; Lee y cols, 1989).

Algunos autores incluyeron productos pesados como lumps, tales como el aceite cíclico ligero (ACL) y el aceite decantado (AD) (Takatsuka y cols, 1987; Corella y Frances, 1991a; Maya y López-Isunza, 1993). A escala industrial estos aceites se consideran como el material no convertido.

Otros autores separaron los componentes por composición química en carbonos parafínicos, nafténicos y aromáticos (Jacob y cols, 1976; Larocca y de Lasa, 1990a) para estudiar variaciones en la composición química de la carga.

Sin embargo, todos estos modelos involucran a los productos gaseosos como un lump, y en la mayoría de los casos, los gases se agrupan junto con el rendimiento de coque.

La desventaja principal de los modelos mencionados anteriormente es que no pueden predecirse de manera separada los rendimientos de gas LP, gas seco y coque.

Por otro lado, los modelos que describen los productos gaseosos en detalle (John y Wojciechowsky, 1975; Corma y cols, 1984) tienen muchos parámetros cinéticos para estimar (>20).

Esto representa una limitación importante cuando sólo se dispone de estudios experimentales en donde los datos disponibles para la determinación de constantes cinéticas es limitado.

Debido a su sencillez, el modelo de 3 lumps es el que más se ha utilizado en estudios de simulación y control del proceso FCC. De hecho la estimación de los parámetros cinéticos de este modelo se puede hacer de manera sencilla sin emplear un análisis de regresión no lineal, como se demuestra posteriormente en el capítulo 6.

La principal desventaja del modelo de 3 lumps es que considera de manera agrupada a los gases y el coque. El modelo de 4 lumps ya no presenta esta desventaja, sin embargo mantiene el agrupamiento de todos los productos gaseosos en un solo lump.

De acuerdo al criterio del investigador y de los compuestos que él considere importantes por analizar y considerando también las necesidades de predicción a escala industrial, se fijará el número de lumps y los compuestos que lo integrarán.

En las unidades de FCC se obtiene como producto principal la gasolina, por tal motivo el modelo cinético que se proponga debe contener a la gasolina como un lump separado de cualquier otro grupo de compuestos.

Los gases deben predecirse de manera separada, principalmente el gas LP y el gas seco, ya que con éstos se determina el potencial de una unidad FCC para la producción de aditivos para gasolinas (MTBE y TAME, principalmente) y se evalúa además, la capacidad de operación de los compresores de gases, así como la tendencia a la producción de gases de los gasóleos de carga y del catalizador.

El material no convertido, que a escala industrial se integra por la suma de los aceites cíclico ligero (ACL) y decantado (AD), se puede considerar como un solo lump, ya que por lo general ambos aceites se envían como diluentes para combustóleos.

En algunos casos el aceite cíclico ligero se emplea junto con el gasóleo ligero primario como carga a unidades de hidrodesulfuración para la producción de combustible diesel. Sin embargo, debido a las altas concentraciones de compuestos contaminantes que presenta el ACL (azufre y aromáticos, principalmente) y a las nuevas regulaciones ambientales, la tendencia en las refinerías es a reducir su incorporación en la producción de diesel.

Con lo que respecta a los modelos de desactivación, los más utilizados para estudiar las reacciones del proceso de desintegración catalítica FCC se basan en la hipótesis de que la concentración de los sitios activos es dependiente del tiempo de corrida o tiempo de contacto del catalizador (TOS), y además, que todos estos sitios se desactivan de la misma forma para todas las reacciones de desintegración, lo cual se le ha denominado en la literatura especializada como un modelo de desactivación no selectivo.

Esta suposición resulta bastante aceptable, considerando que sería muy difícil la estimación de los parámetros cinéticos y además, las constantes de desactivación para cada reacción involucrada.

Los parámetros reportados por los diferentes autores para los modelos de desactivación basados en el concepto TOS presentan diferencias significativas en los valores absolutos de las constantes cinéticas y de desactivación, lo cual, al igual que para los parámetros de los modelos cinéticos, se debe al uso de diferentes cargas con diversas composiciones, métodos experimentales, catalizadores, condiciones de operación, y tipos de reactores.

El modelo exponencial presenta una ventaja importante sobre los demás, ya que sólo incluye una constante de desactivación a estimar. Además de que es el que más se ha empleado en estudios cinéticos y de modelamiento, simulación y optimización de reactores industriales.

Objetivos

Con base en los antecedentes descritos anteriormente sobre el proceso de desintegración catalítica (Cap. 1), los modelos cinéticos basados en el concepto lump (Cap. 2), los modelos de desactivación del catalizador (Cap. 3) y los estudios sobre la cinética y desactivación del catalizador reportados en la literatura, en este trabajo se plantearon los siguiente objetivos:

Objetivo general.

Desarrollar un modelo cinético para las reacciones del proceso de desintegración catalítica de gasóleos FCC basado en el agrupamiento por pseudocomponentes, empleando información experimental obtenida en una planta de microactividad empleando un catalizador y con diferentes cargas provenientes de una unidad industrial.

Objetivos particulares.

Para lograr el objetivo general anterior se plantearon los siguiente objetivos particulares:

- Revisión y análisis de la literatura especializada sobre los diferentes modelos cinéticos basados en el concepto de lump y modelos de desactivación del catalizador para el proceso FCC, con el fin de establecer las bases del modelo propuesto.
- Estudiar experimentalmente el efecto de la composición de la carga sobre la distribución de productos del proceso FCC.

Capítulo 5

Desarrollo experimental y resultados.

5.1. Importancia y aplicaciones de la prueba de microactividad.

La prueba de microactividad (MAT: Microactivity Test) es una herramienta importante para la medición de la actividad y selectividad de catalizadores de FCC y se puede utilizar para estudios cinéticos de las reacciones de desintegración (Wallenstein y Alkemade, 1996).

Estas aplicaciones son un prerrequisito primordial en el desarrollo de catalizadores y en el control de la manufactura de los mismos, así como en el modelamiento y en la simulación y control de unidades comerciales.

La prueba MAT es un procedimiento estandarizado por la ASTM D3907 (1992) y sus principales características son:

- Operación isotérmica.
- Lecho fijo.
- 4 g de catalizador.
- Temperatura de reacción de 482°C
- Espacio velocidad (*WHSV*) de 16 hr⁻¹
- Relación catalizador/aceite de 3.
- Tiempo de contacto de 75 seg.

En la literatura se han reportado algunas modificaciones a la prueba MAT, con el fin de cubrir un intervalo de condiciones de operación más amplio (Sedran, 1994):

- Temperatura de reacción: 482-560°C.
- Tiempo de contacto: 5-300 seg.
- Espacio velocidad (*WHSV*): 6-100 hr⁻¹.

Campagna y cols (1986) en la búsqueda de condiciones de pruebas representativas de la operación industrial, recomendaron experimentos a relaciones catalizador/aceite (*C/O*) de 3, temperatura de reacción de 516°C, tiempo de contacto de 37.5 seg y 32 hr⁻¹ de espacio velocidad (*WHSV*).

Cabe mencionar que a nivel industrial el catalizador proveniente del regenerador a 650-700°C entra en contacto con el gasóleo que se calentó previamente a temperaturas entre 175-360°C, lo que provoca la vaporización del gasóleo y se obtiene una mezcla gaseosa más el catalizador a una temperatura aproximada de 560°C, la cual sale del reactor a 480-520°C dependiendo de la severidad de la operación.

La planta de microactividad generalmente opera a temperaturas menores a las que se tienen a nivel industrial. De hecho, se trata de operar a la temperatura de salida del reactor industrial (480-520°C).

Si a escala de microactividad (MAT), se tuvieran las mismas condiciones de operación que a escala industrial (IND), la reacción se orientaría totalmente hacia la producción de gases ligeros, ya que se tienen algunas diferencias en los dos sistemas (operación isotérmica (MAT) y adiabática (IND), lecho fijo (MAT) y lecho fluidizado (IND), entre otras; aunque actualmente ya existen unidades MAT que operan en lecho fluidizado) (Moorehead y cols, 1993).

La diferencia principal es el tiempo de contacto, ya que industrialmente se tienen tiempo de contacto en el riser de 1-5 seg y a escala MAT de 75 seg; debido a esto, se tiene que operar la unidad MAT a menor temperatura de reacción. Sin embargo, la reproducibilidad

de la información industrial, básicamente la distribución de productos, se logra mediante la manipulación de otras variables, como es el espacio-velocidad (*WHSV*).

En la Tabla 5.1 se muestra una comparación de los resultados obtenidos siguiendo las condiciones de operación marcadas en el procedimiento estándar de la ASTM para una planta MAT, las condiciones típicas de una unidad FCC industrial y las condiciones propuestas por Hari y cols (1995), empleando la misma carga y catalizador.

Puede notarse que para reproducir los datos a nivel industrial se requieren condiciones de operación diferentes en ambos sistemas (experimental e industrial). Otros autores también han reportado comportamientos similares (Moorehead y cols, 1993; Young, 1993).

Tabla 5.1. Comparación de condiciones de operación y resultados obtenidos a nivel MAT e industrial (Hari y cols, 1995)

Condiciones	MAT (ASTM)	MAT (Modificada)	Planta FCC Industrial
Temperatura de reacción, °C	482	528	495
<i>WHSV</i> , hr ⁻¹	16	10	120
Relación C/O	3	3.65	6.5
Tiempo de contacto del catalizador, seg	75	100	12
Rendimientos en %peso			
Gas LP	7.5	15.0	15.0
Gasolina	45.0	45.0	45.0
Coque	3.6	5.5	5.3

La experimentación a escala MAT se puede llevar a cabo sobre catalizadores de equilibrio o desactivados artificialmente. Generalmente las evaluaciones experimentales se realizan con catalizadores de equilibrio, puesto que mantienen un nivel de conversión estable durante un período de tiempo variable y consecuentemente al utilizarlos a escala industrial, no ocurren

las variaciones propias de un catalizador fresco en el proceso de la conversión; ya que éstos tienen un nivel de actividad muy alto.

La planta de microactividad cubre un punto del programa de evaluación a que son sometidos los catalizadores comerciales de desintegración. Los análisis que se realizan permiten evaluar el comportamiento de los diversos catalizadores, el efecto de las características de la carga y las condiciones de operación, los rendimientos y selectividades de productos, los efectos de los contaminantes, y algo muy importante, la obtención de información detallada para la determinación de parámetros cinéticos (Sadeghbeigi, 1995).

5.2. Descripción del equipo experimental.

La planta de microactividad (Modelo AutoMAT de la Compañía Xytel) consta básicamente de tres secciones: alimentación, reactor y horno de precalentamiento y calentamiento, y sistema colector de productos (Figura 5.1).

5.2.1. Sección de alimentación.

Esta sección cuenta con una jeringa de inyección continua con rangos de flujo precalibrados de alta reproducibilidad. La bomba acepta jeringas de 10 microlitros a 50 centímetros cúbicos. Un interruptor multiplicador de rango cambia la proporción de bombeo desde ml/min a ml/hr; se pueden seleccionar flujos desde 13 ml/min hasta tan bajos de 0.00092 ml/hr. Cuando el émbolo de la jeringa llega al fondo del motor, para automáticamente evitando daños en la misma. El sistema cuenta con un regulador de voltaje para evitar alteraciones del flujo por variaciones eléctricas, un intervalómetro para asegurar la reproducibilidad de alimentación y un sistema de calentamiento de la jeringa que permite mantener fluida la carga a alimentar.

5.2.2. Reactor y horno de precalentamiento y calentamiento.

El reactor consta de un cuerpo cilíndrico de vidrio pyrex de 38 cm de longitud total, que presenta las siguientes características:

1. Un tramo superior recto de 18 mm de diámetro exterior con 15.6 mm de diámetro interno.
2. Una terminación cónica en la parte inferior seguida por dos tubos concéntricos de diámetro externo de 8 y 3 mm respectivamente.
3. El tubo de 8 mm termina en una junta esférica macho de 18/7 plg por medio de la cual se une al microrreactor.

El reactor cuenta con un inserto, que es un tubo que se introduce en la parte superior y precalienta la carga antes de llegar al lecho catalítico. Este tubo es un tramo de acero inoxidable de ¼ plg de diámetro nominal céd. 40, con una longitud de 11 1/8 plg. Dentro de éste y soldados en su parte inferior, se encuentran un termopar tipo “K” de 12 1/16 plg y un “tubing” de aguja hipodérmica de 0.033 plg de diámetro, forrado con porcelana como aislante.

El horno de precalentamiento es eléctrico y presenta en su centro tres bloques de calentamiento de bronce, en donde se introduce el reactor. Cada bloque cuenta con un termopozo, con el fin de que se puedan introducir termopares, y que la temperatura en cada uno de ellos pueda ser leída y ajustada a ciertos niveles predeterminados, para mantener una temperatura estable en la parte media del reactor, en donde se sitúa el lecho catalítico.

Se cuenta además con un horno de precalentamiento con una barra hueca de bronce en su centro, la cual cuenta con un termopozo para recibir un termopar del controlador de temperatura. El reactor con el catalizador se precalienta con el fin de alcanzar la temperatura de operación antes de introducir el reactor en el horno así como eliminar la humedad.

5.2.3. Sistema colector de productos.

El producto líquido se recolecta en un microrreceptor que está calibrado en peso, construido con dos tubos concéntricos de 9.5 y 4 mm de diámetro en la longitud total de 19.68 cm; en su parte superior tiene un bulbo de 3.81 mm de diámetro; el cual se une al reactor y al sistema colector de gas mediante una junta esférica.

A la altura del bulbo superior, se encuentra la conexión del sistema colector de gas formada también por un vidrio de 9.5 mm de longitud, el microrreceptor se encuentra cerrado en su parte inferior.

El sistema colector de gas consta de un frasco de almacenamiento de salmuera y un colector de gas conectado con una válvula de vidrio de tres vías.

La línea de gases de salida del reactor se une al sistema colector de gas mediante otra válvula de tres vías, en una de cuyas ramas se une a un manómetro diferencial.

Se tiene un recipiente de derrame conectado a la línea de salida de salmuera del frasco colector del gas.

El volumen total del gas se mide por el desplazamiento de salmuera, que se recibe en una probeta graduada.

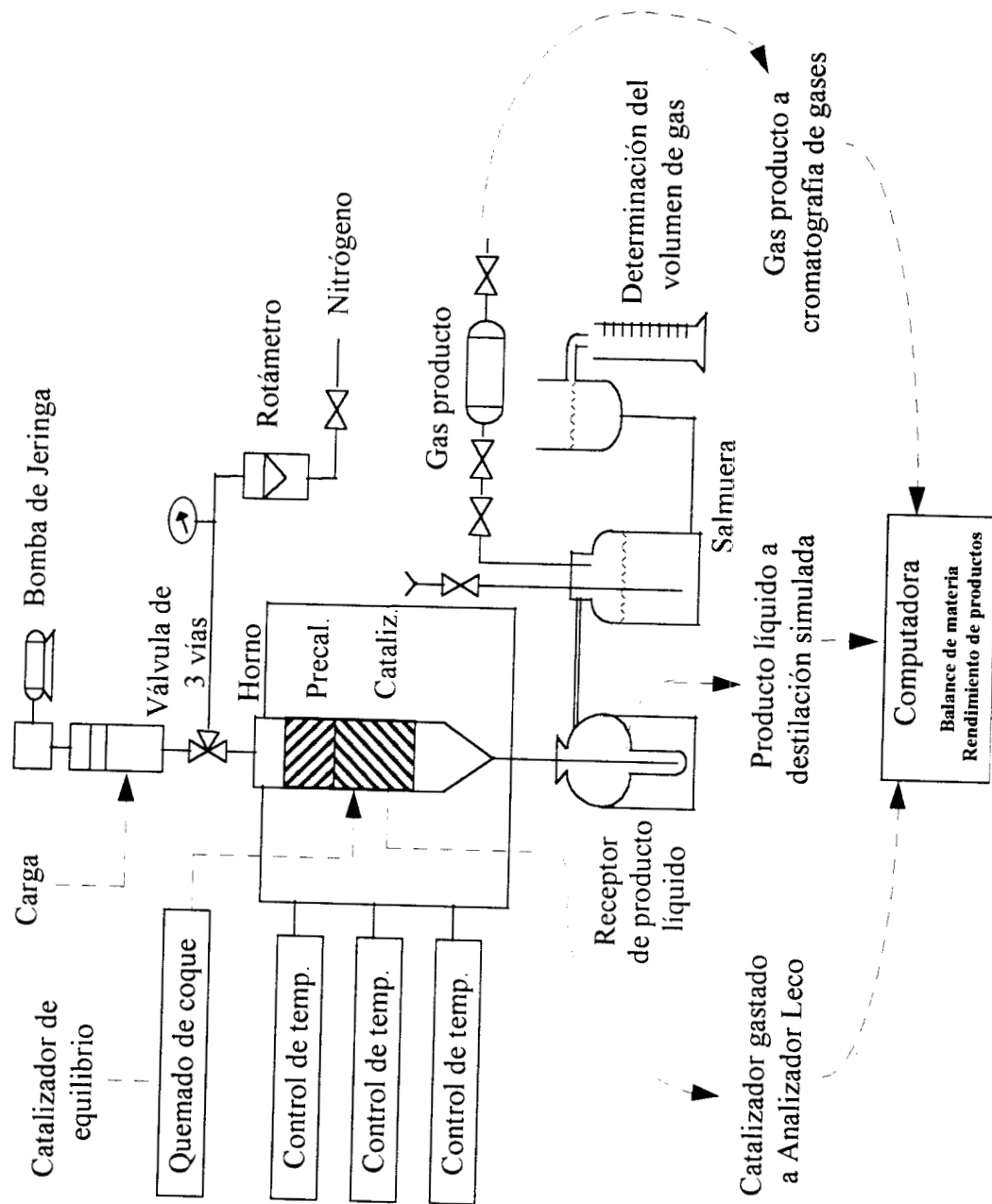


Figura 5.1. Diagrama de la planta de microactividad MAT

5.3. Experimentación y análisis de productos.

5.3.1. Procedimiento experimental.

a) Preparación del reactor.

1. Enjuagar la línea de alimentación con acetona u otro solvente adecuado, y secarlo con aire. Limpiando periódicamente el inserto (reactor) con una purga de aire a la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción durante 1 hora.
2. Lavar el reactor y el receptor del producto con acetona u otro solvente apropiado y secarlo. Si es necesario, realizar un quemado del coque depositado en el reactor con aire a la temperatura de reacción antes del lavado.
3. Insertar un tapón de esferas de cuarzo o vidrio de boro silicato de sodio (alrededor de 20 mm de largo) en el reactor. Adicionar el catalizador sin compactarlo. Golpear ligeramente el reactor para asegurar una buena distribución radial. Adicionar otro tapón de lana de vidrio (cerca de 6 mm de largo), encima del lecho de catalizador. No presionar los tapones de lana excesivamente.
4. Inspeccionar el inserto de reactor antes de usarlo para estar seguro de que el extremo del termopar esté doblado debajo del extremo de la aguja de la jeringa (esto es necesario para controlar adecuadamente la temperatura de precalentamiento de la carga). Colocar el inserto en el reactor y ajustarlo, si es necesario, de modo que la aguja del inserto esté entre 10 y 50 mm, encima del lecho de catalizador. Colocar el reactor en el horno que se precalentó a la temperatura de reacción y conectar la línea de purga de nitrógeno directamente a la línea de alimentación al reactor. Purgar con 30 ml/min de nitrógeno por lo menos durante 30 min.
5. Hacer las conexiones eléctricas, precalentar y conectar el termopar para el registro de datos.

b) Preparación de la jeringa y receptor de producto líquido.

1. Llenar la jeringa con el gasóleo de carga e invertirla para permitir la salida de aire.
2. Remover las burbujas de aire. La jeringa contendrá una pequeña cantidad de hidrocarburo en exceso del volumen nominal a ser cargado.
3. Después de que la jeringa se llena y la válvula está en posición correcta, el exceso de hidrocarburo sale de la válvula y limpia la superficie de la jeringa.
4. Pesar la jeringa.
5. Desconectar el nitrógeno de la línea de carga al reactor, instalar la jeringa y conectar el nitrógeno a la válvula de la jeringa. Colocar el termopar que detecta la temperatura de la jeringa sobre el cuerpo de la misma. Fijar la temperatura de la jeringa en $40\pm 5^{\circ}\text{C}$.
6. Obtener la tara (el peso) del receptor.
7. Instalar el receptor y conectar la línea de gas para el venteo.

c) Condiciones del experimento.

1. Verificar la temperatura de la jeringa ($40\pm 5^{\circ}\text{C}$) y la del reactor.
2. Ajustar la bomba de jeringa para proporcionar la cantidad de carga necesaria para el experimento en el tiempo previamente establecido.
3. Introducir la jeringa en la entrada del reactor.
4. Cambiar la válvula de tres vías de la jeringa de flujo de nitrógeno a la posición de alimentación de la carga.
5. Arrancar la bomba para alimentar la carga al reactor.
6. Las partículas finas de catalizador pueden causar excesiva presión diferencial en el lecho catalítico, afectando significativamente los resultados, por lo que se recomienda que el catalizador esté libre de partículas menores de 325 de malla ($44\ \mu\text{m}$).
7. Inmediatamente después de alimentar la carga, reiniciar el flujo de nitrógeno (30 ml/min) cambiando la posición de la válvula de tres vías.
8. Purgar el reactor y el sistema de colección de producto durante 15 minutos con un flujo de 30 ml/min de nitrógeno.

9. Remover el producto del receptor del reactor, sellarlo, secar y pesar inmediatamente. Si la muestra no puede analizarse en el momento, guardarlo en un recipiente hermético y refrigerarlo.
10. Colectar el líquido detenido en la línea de salida del reactor y alrededor de las juntas reactor-receptor. Determinar el peso de este líquido. Por experiencia se sabe que este producto es material no convertido.
11. Remover la jeringa del reactor y pesarla.
12. Quitar el reactor del horno, enfriarlo y descargar el catalizador.

d) Resumen de la prueba y observaciones.

Durante un tiempo de contacto catalizador-aceite previamente fijado, la carga se inyecta mediante una jeringa, en el lecho fijo del reactor que contiene 4 g de catalizador de equilibrio, previamente decoquizado durante 3 horas a 580°C, con el fin de eliminar prácticamente todo el coque depositado.

La jeringa está equipada con una válvula de tres vías de alta presión para permitir la alimentación de nitrógeno y cargar el reactor a través de una línea común de alimentación.

Antes de la inyección, la jeringa se calienta a $40\pm 5^\circ\text{C}$ usando una lámpara calorífica, un calentador de resistencias eléctricas o algún otro medio conveniente.

Para la inyección se usa una bomba de jeringa, la cual proporciona un flujo uniforme de carga a tiempo variable para mantener la misma relación catalizador/aceite y diferentes tiempos de residencia de la carga.

La temperatura de reacción durante la experimentación se obtiene mediante un horno con tres zonas de calentamiento, con las siguientes alturas:

1. Zona superior de 50 mm.
2. Zona media de 50 mm.
3. Zona inferior de 75 mm.

El lecho de catalizador se coloca en la zona media. Los controladores de temperatura de las tres zonas se calibran para lograr una temperatura constante sobre toda la longitud del lecho.

Durante la reacción, el producto líquido se recupera en un colector. La balanza que se usa para pesar la muestra, el receptor y la jeringa, tienen una precisión de 1 mg.

En cada experimento se usa una nueva porción de catalizador de equilibrio previamente decoquizado.

5.3.2. Análisis de productos.

Los productos obtenidos en la planta MAT están constituidos por una fracción líquida, un producto gaseoso y el coque depositado en el catalizador.

Para el análisis de los gases se utiliza un cromatógrafo de gases (Modelo HP 5890 Serie 2 GC), el cual detecta desde hidrógeno hasta algunos compuestos de con seis átomo de carbono. El cromatógrafo contiene cinco columnas y está equipado con dos detectores de conductividad térmica (TCD), uno para la cuantificación de hidrógeno y otro para los hidrocarburos (C_1 a C_6). Este equipo opera en forma isotérmica a 50°C .

El producto líquido se analiza mediante cromatografía de gases (Modelo HP 5890 Serie 2 GC) usando la técnica de destilación simulada descrita por el método ASTM D-2887 (1992). El cromatógrafo contiene una columna y un detector de ionización de flama (FID). El equipo opera con temperaturas desde 0 hasta 350°C , con incrementos de 10°C por minuto.

En el equipo de destilación simulada se cuantifica (1) La fracción de gasolina, desde pentano hasta el punto de ebullición de 220°C , (2) El aceite ciclico ligero (ACL) de 220 - 342°C y (3) el aceite decantado (ACP o AD) como los compuestos que ebulen arriba de 342°C .

El contenido de carbón en el catalizador se analiza después de la reacción mediante un analizador elemental modelo LECO VIA-510 Serie 571138032 siguiendo el método IMP-QA-207 (1989). En este equipo, el carbón depositado en el catalizador se oxida a 650°C en

una atmósfera de oxígeno. El CO₂ producido durante esta combustión se detecta y cuantifica mediante un análisis infrarrojo, y posteriormente se transforma a contenido de carbón.

Los rendimientos de productos se calculan como el porcentaje peso en base a la carga alimentada. Por ejemplo, el rendimiento de gasolina se evalúa de la siguiente manera:

$$y_{gasolina} = \frac{g \text{ de gasolina producida}}{g \text{ de carga}} \times 100 \quad (5.1)$$

El balance de materia debe obtenerse en el intervalo de 100±5%peso, de otra manera la prueba se repite.

La conversión total en %peso se evalúa como la suma de los rendimientos de gasolina, gas LP, gas seco y coque, o sea, cien menos el rendimiento del gasóleo no convertido, de la siguiente manera:

$$x = y_{gasolina} + y_{gas LP} + y_{gas \text{ seco}} + y_{coque} = 100 - y_{gasóleo} \quad (5.2)$$

5.4. Repetibilidad en la planta MAT.

Con el fin establecer la confiabilidad y repetibilidad en la información obtenida en la planta MAT, se realizaron diez pruebas experimentales utilizando el catalizador, carga y las siguientes condiciones de operación constantes recomendadas y estandarizadas por la ASTM (1992):

Temperatura de reacción (<i>T</i>)	: 516°C
Espacio-Velocidad (<i>WHSV</i>)	: 16 hr ⁻¹
Tiempo de contacto (<i>t_c</i>)	: 75 seg.
Relación catalizador/aceite (<i>C/O</i>)	: 3
Número de repeticiones	: 10
Variación del balance de materia	: ± 5 %peso

El tiempo de contacto alto se requiere para lograr conversiones similares a las industriales (Tabla 5.1), puesto que la diferencia entre los reactores experimental e industrial en términos del modo de operación y el tipo de reactor, entre otras, influyen grandemente en la conversión y rendimiento de productos. Los resultados experimentales y la evaluación estadística de cada uno de los experimentos se presentan en los Apéndices A y B respectivamente.

En la Tabla 5.2 se resumen los resultados estadísticos de la información experimental. En promedio se obtuvieron desviaciones estándar para los rendimientos de productos entre 0.030 y 0.595, mientras que las condiciones de operación (*WHSV* y *C/O*) entre 0.030 y 0.158.

Tabla 5.2. Resumen de resultados estadísticos de la repetibilidad en la planta de microactividad MAT (AutoMAT-Xytel)

	Intervalo	Promedio	Desviación Estándar
Condiciones de operación			
<i>WHSV</i> , hr ⁻¹	15.62 - 16.18	16.87	0.158
<i>C/O</i>	2.97 - 3.07	3.03	0.030
Rendimiento de productos, %peso			
Gas seco	2.80 - 2.90	2.85	0.030
Gas LP	11.02 - 11.46	11.20	0.147
Gasolina	51.05 - 51.89	51.51	0.296
ACL	18.91 - 19.56	19.17	0.269
ACP	10.82 - 12.50	11.69	0.595
Coque	3.34 - 3.80	3.56	0.169
Conversión, %peso	68.55 - 69.76	69.13	0.478

El rendimiento de aceite decantado (ACP) fue el que presentó mayor desviación estándar. Esto se debe a que las pérdidas que se tienen contempladas durante la experimentación ($\pm 5\%$ peso), que en estas pruebas fueron de 3.62%peso en promedio (Apéndice B), son

básicamente del producto líquido pesado que no se puede recuperar totalmente, ya que se queda remanente en el reactor o en el recipiente de producto.

Con estos resultados, se puede considerar que la planta de microactividad (MAT) tiene una repetibilidad aceptable y por lo tanto es confiable para la obtención de información experimental con fines de estimación de parámetros cinéticos.

5.5. Materias primas y caracterización físico-química.

Para evaluar el efecto de la composición de la carga sobre los parámetros cinéticos se emplearon cuatro diferentes cargas, cuyas propiedades se detallan en la Tabla 5.3:

1. *Carga ligera (CL)*. Mezcla de gasóleos de carga a la unidad FCC de la Refinería de Tula, Hgo. que fueron previamente hidrodesulfurados a presión de 54 kg/cm^2 , temperatura de reacción de 360°C , espacio velocidad (*LHSV*) de 2.5 hr^{-1} y relación hidrógeno/hidrocarburo de $1800 \text{ ft}^3/\text{Bl}$.
2. *Carga típica (CT)*. Mezcla de gasóleos de carga a la unidad FCC de la Refinería de Tula, Hgo.
3. *Carga pesada (CP)*. Mezcla de gasóleos de carga a la unidad FCC de Tula, Hgo. contaminados con 5%vol de residuo atmosférico.
4. *Carga extra pesada (CEP)*. Gasóleo pesado de vacío de Tula, Hgo.

Todas las pruebas experimentales se realizaron con un catalizador comercial de equilibrio recuperado del inventario circulante de la misma unidad de desintegración catalítica de donde se tomaron las cargas (Unidad FCC Modelo Orthoflow F de la Refinería de Tula, Hgo.). Las propiedades del catalizador se muestran en la Tabla 5.4.

El catalizador contiene 33.75 %peso de una zeolita ultraestable tipo Y intercambiada con tierras raras (REUSY).

Para la determinación del peso molecular, factor de caracterización y distribución de carbones de las cargas, se emplearon las correlaciones estandarizadas presentadas en el Apéndice C (Sadeghbeigi, 1995; Ancheyta y cols, 1993b).

Tabla 5.3. Propiedades de las cargas empleadas en la experimentación a escala de microactividad MAT

Propiedades	Método	Carga	Carga	Carga	Carga
	ASTM	Ligera (CL)	Típica (CT)	Pesada (CP)	Extra Pesada (CEP)
Peso específico 20/4°C	D-287	0.8940	0.9095	0.9135	0.9291
Gravedad API	D-1298	26.3	24.0	22.9	20.3
Temperatura de anilina, °C	D-613	83	78	-	-
Peso molecular promedio	API 2B2.1	363	377	381	386
Factor de caracterización, <i>K</i>	UOP-375	12.10	12.00	11.84	11.67
Azufre, %peso	D-4294	0.53	1.98	2.10	2.56
Nitrógeno total, %peso	D-4629	0.0580	0.0877	0.0915	0.1340
Índice de refracción @20°C	D-1218	1.5006	1.5075	1.5098	1.5172
Níquel, ppm	IMP-018	< 0.01	0.10	0.11	0.15
Vanadio, ppm	IMP-018	0.03	0.80	0.84	0.95
Curva de Destilación, °C	D-1160				
TIE		232	235	238	270
10 %vol		327	346	365	373
30 %vol		393	409	410	418
50 %vol		427	433	436	448
70%vol		461	467	469	473
90 %vol		518	517	516	511
TFE		554	568	562	557
Distribución de carbones	n-d-M				
Parafínicos, %peso		62.7	61.0	60.5	60.3
Nafténicos, %peso		20.1	19.3	19.2	13.9
Aromáticos, %peso		17.2	19.6	20.3	25.8

Tabla 5.4. Propiedades del catalizador de equilibrio

Propiedades	Valor
<i>Físicas</i>	
Area superficial total, m ² /g	155
Area sup. de zeolita, m ² /g	105
Densidad aparente, kg/m ³	890
Diámetro prom. de part., μm	72
Diámetro prom. de poro, Å	48.8
Porosidad	0.196
Volumen de poro, cm ³ /g	0.22
<i>Químicas</i>	
Al ₂ O ₃ , %peso	34.8
Re ₂ O ₃ , %peso	1.50
SiO ₂ , %peso	62.51
Na, %peso	0.40
Fe, %peso	0.51
Ni, ppm	503
V, ppm	2200
Cu, ppm	20
C *, %peso	0.17

* Contenido inicial de carbón antes del decoquizado.

5.6. Resultados experimentales.

La experimentación se efectuó a tres temperaturas de reacción, 480, 500 y 520°C variando el espacio-velocidad (*WHSV*) en el intervalo de 6.1-48.3 hr⁻¹. En todos los experimentos se mantuvo una relación catalizador/aceite (*C/O*) de 5. Esta relación es diferente a la que se empleó en las pruebas de repetibilidad de la planta MAT, ya que éstas

se efectuaron siguiendo las condiciones estándar recomendadas por la ASTM ($T=516^{\circ}\text{C}$, $WHSV=16\text{ hr}^{-1}$ y $C/O=3$), y en la experimentación se utilizó la relación C/O reportada a escala industrial.

El estudio de los efectos de la variación del espacio-velocidad y temperatura de reacción se realizó para las cuatro cargas.

Los resultados de rendimientos de productos obtenidos durante la experimentación a escala de microactividad MAT para las cargas CL, CT, CP y CEP, se detallan en los Apéndices D, E, F y G respectivamente. En las Figuras 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5 se muestran los rendimientos de gasolina, gas LP, gas seco y coque, y la conversión total en función del espacio-velocidad para las cuatro cargas estudiadas.

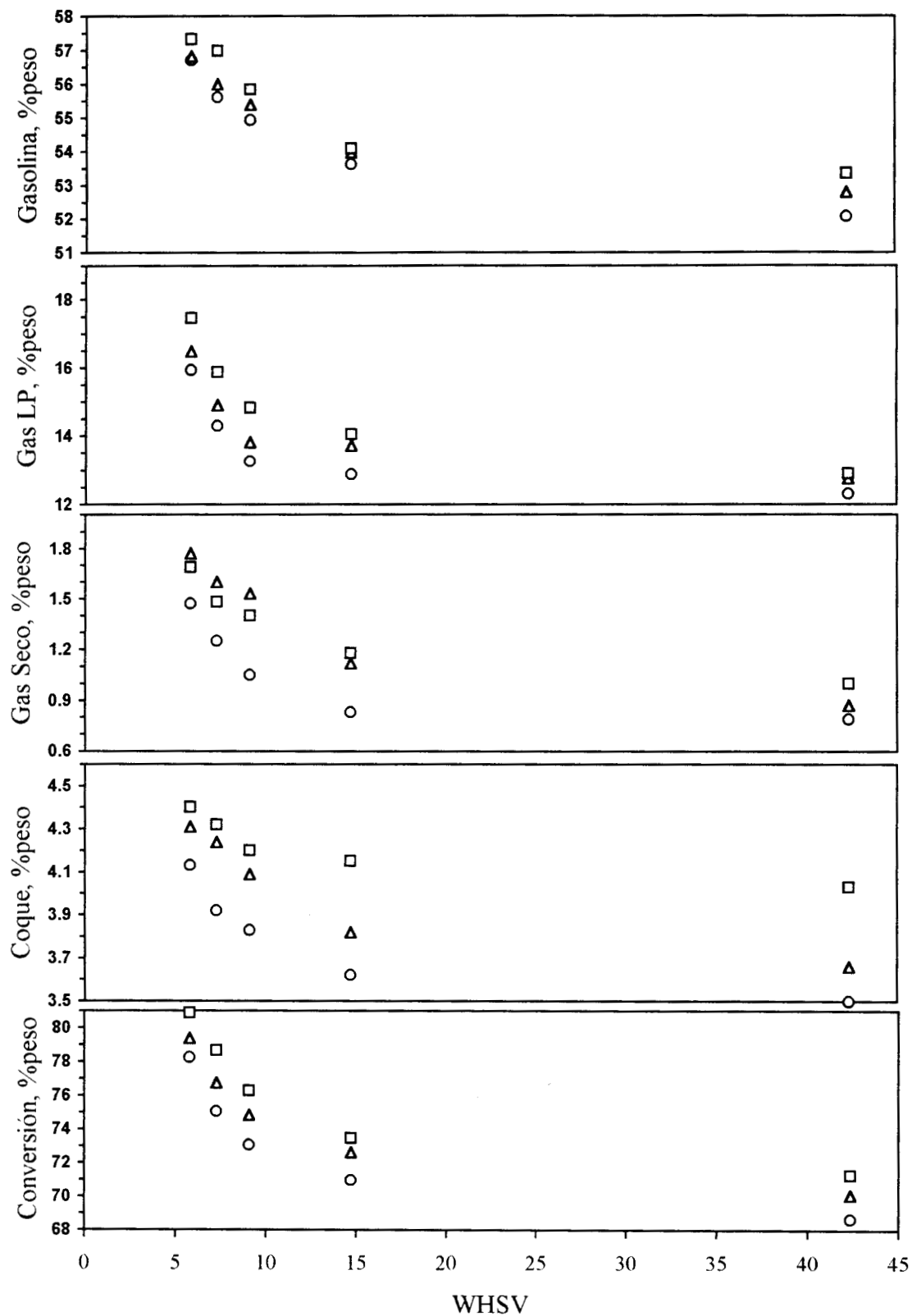


Figura 5.2. Resultados experimentales con la carga CL

○ 480°C, ▽ 500°C, □ 520°C

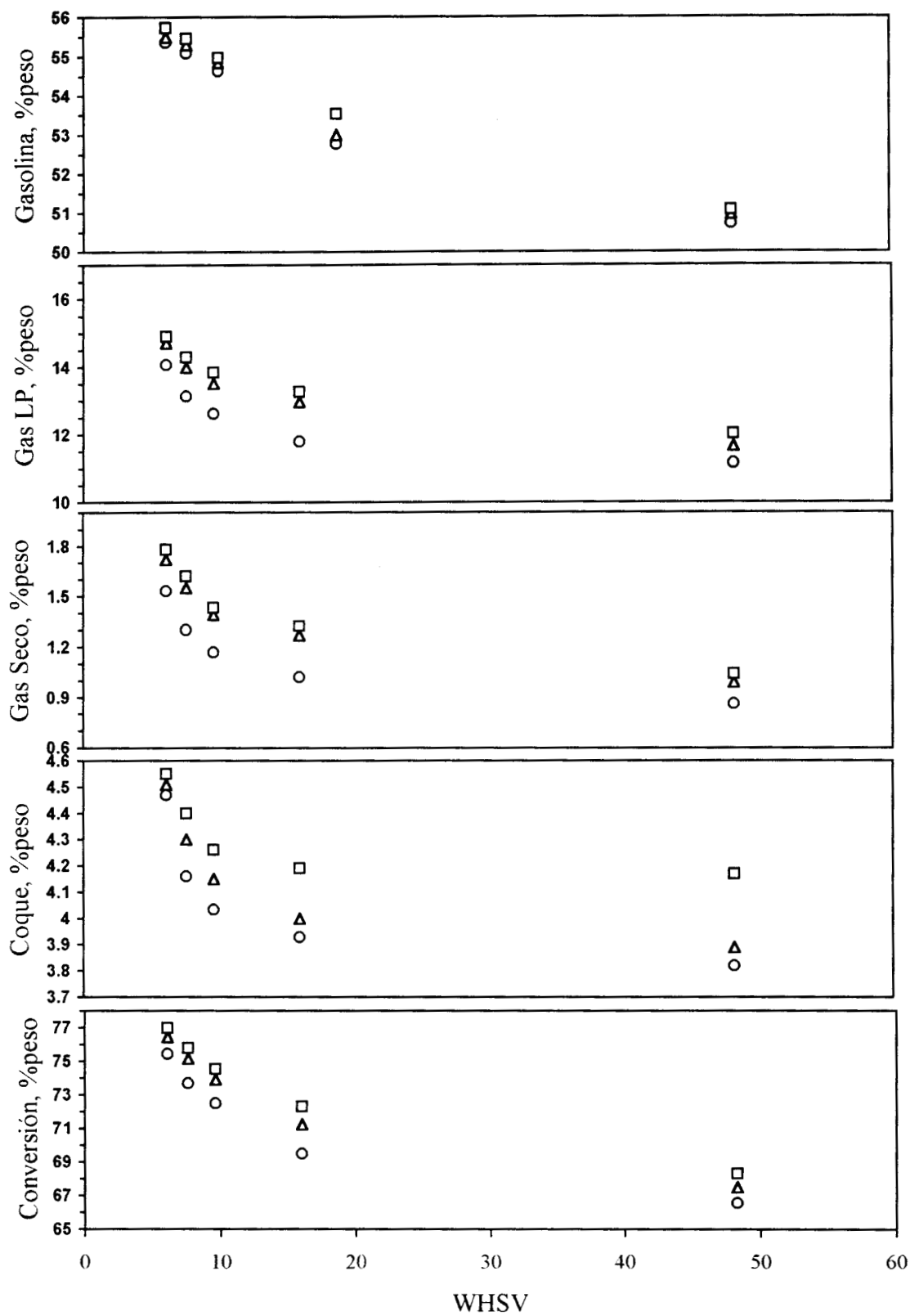


Figura 5.3. Resultados experimentales con la carga CT
 ○ 480°C, ▽ 500°C, □ 520°C

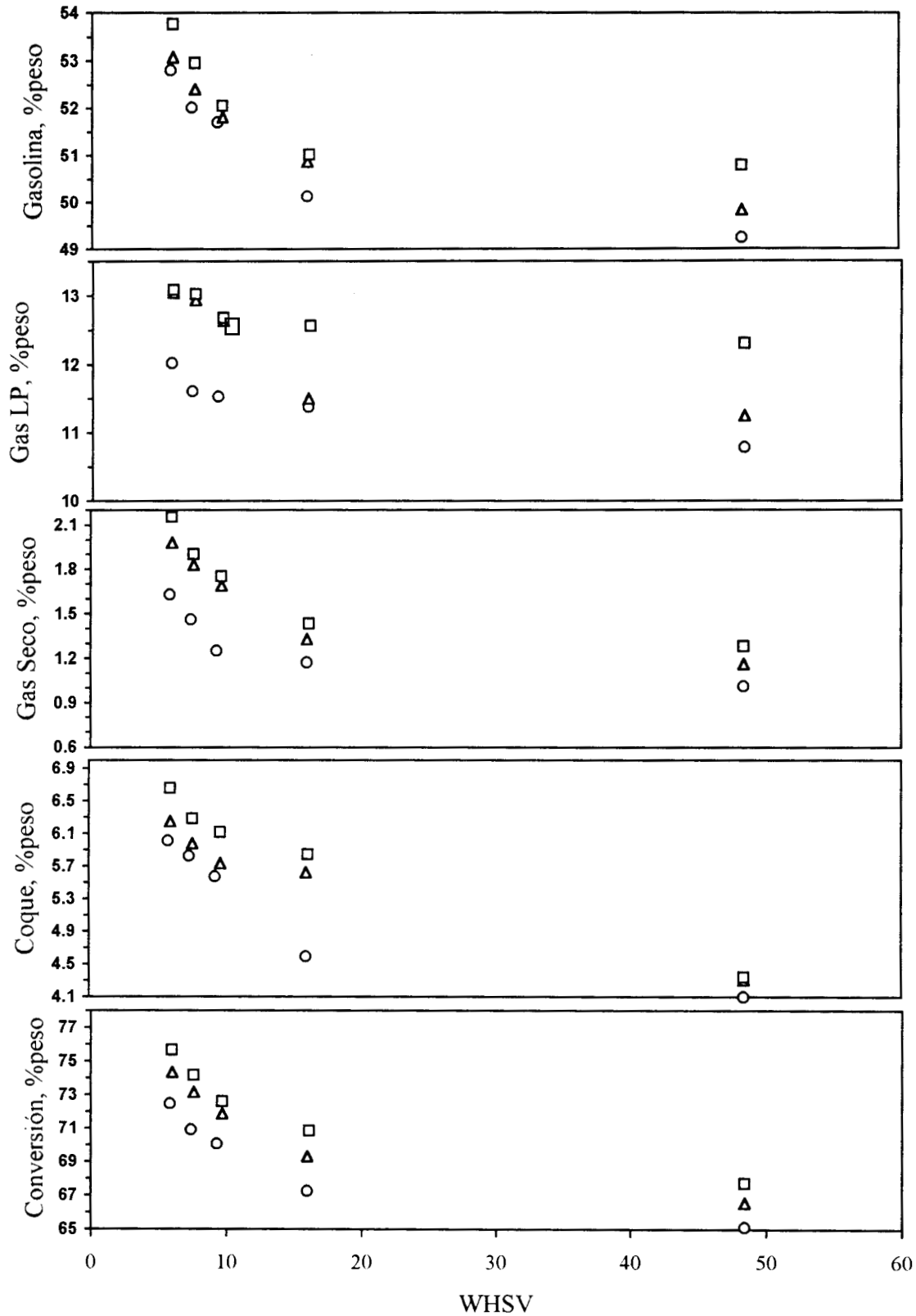


Figura 5.4. Resultados experimentales con la carga CP
 ○ 480°C, ▽ 500°C, □ 520°C

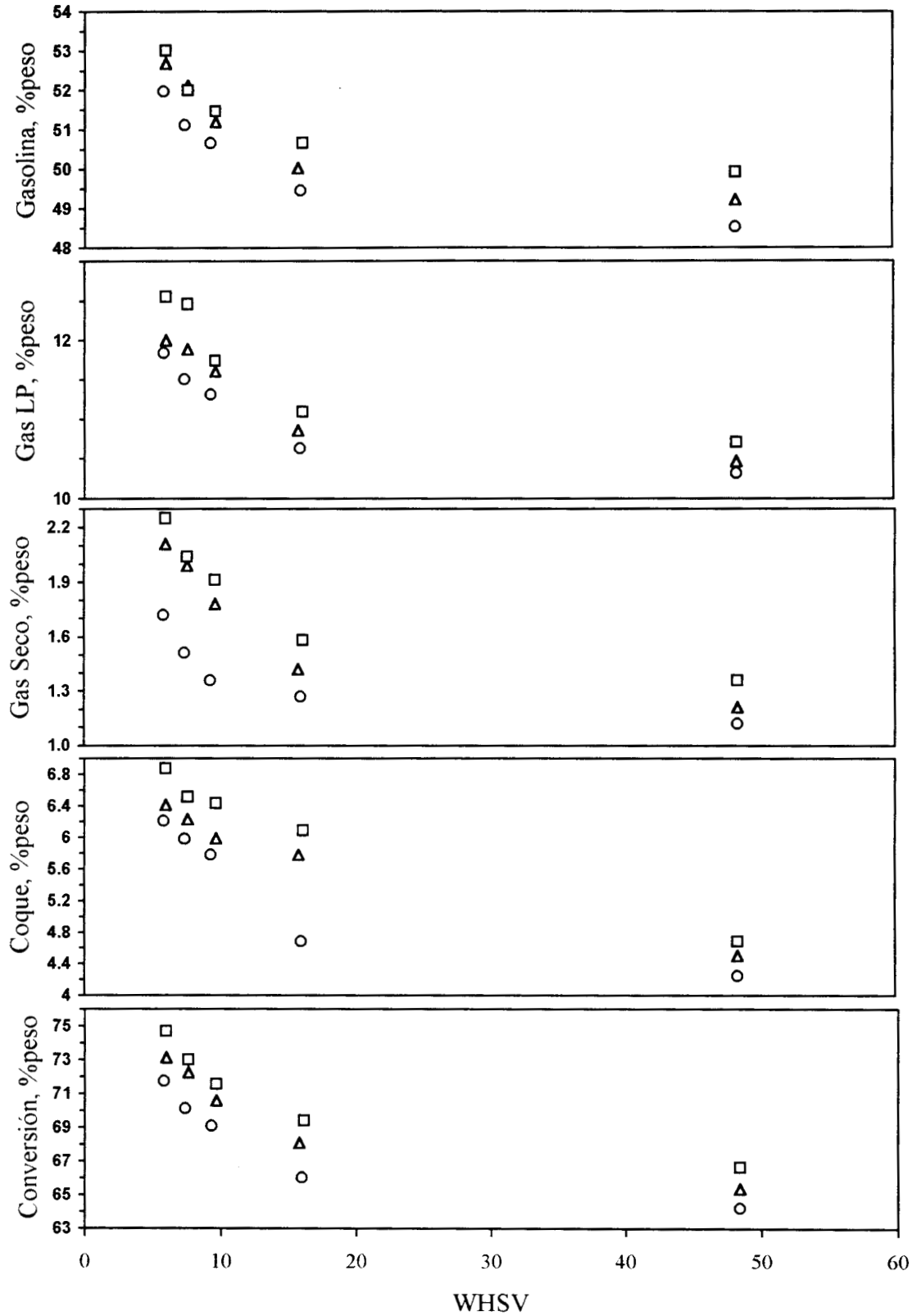


Figura 5.5. Resultados experimentales con la carga CEP
 ○ 480°C, ▽ 500°C, □ 520°C

De las figuras anteriores puede notarse que dado que a *WHSV* bajos se incrementa el tiempo de contacto, se favorece la conversión total. La reacción se estudió fuera de las condiciones de sobredesintegración, ya que el rendimiento de gasolina siempre se incrementa al bajar el espacio-velocidad. Sin embargo, los últimos puntos (a *WHSV* bajos) indican el inicio de dicha sobredesintegración.

La conversión total se incrementa al aumentar la temperatura de reacción y disminuye al procesar una carga más pesada, como puede observarse en la Figura 5.6. La reducción de la conversión al incrementar el peso específico de la carga, se debe también al cambio en la naturaleza química del gasóleo, es decir, que la carga ligera tiene menor concentración de compuestos aromáticos (Tabla 5.3), los cuales son difíciles de desintegrar, comparada con las otras. El efecto de la composición de la carga sobre la conversión y rendimiento de productos se estudia detalladamente en el capítulo 5.

El intervalo de conversiones para las diferentes cargas fue el siguiente:

Carga ligera	:	68.7 – 80.7 %peso
Carga típica	:	66.6 – 77.0 %peso
Carga pesada	:	65.1 – 75.7 %peso
Carga extra pesada	:	64.2 – 74.7 %peso

Estos valores cubren el intervalo de conversiones reportadas en las unidades FCC industriales. Los gasóleos con alto contenido de aromáticos no se emplean frecuentemente como cargas a las unidades FCC, ya que la mayoría de estas moléculas no se desintegran. La desintegración de aromáticos involucra principalmente la ruptura de las cadenas laterales, lo cual resulta en un incremento en la producción de gases. Además, algunos de estos aromáticos contienen varios anillos que terminan depositándose como coque en el catalizador. En el caso de los gasóleos estudiados, los mayores rendimientos de coque se tienen para la carga pesada (Figura 5.7).

Las fracciones pesadas que destilan arriba de 482°C (normalmente se considera el 90%vol como punto de ebullición, ya que este valor es más reproducible experimentalmente que la TFE) y que están incluidas en los gasóleos de carga a las unidades FCC, proporcionan

un indicativo de la tendencia a la formación de coque, puesto que asociados con esta fracción, se encuentran altos niveles de contaminantes, principalmente metales (Ni y V), y éstos desactivan al catalizador de manera irreversible, además de que actúan como catalizadores en reacciones de deshidrogenación, incrementando así la producción de gases y coque (Nielsen y Doolin, 1993). Esto explica los rendimientos mayores de coque obtenidos con la carga pesada.

La carga ligera (CL) presentó mayores conversiones y rendimientos de productos valiosos durante la desintegración a escala MAT comparada con las otras cargas (CT y CP), ya que ésta fue previamente hidrotratada. El hidrotratamiento catalítico básicamente mejora la capacidad para desintegrarse de las cargas al proceso FCC, logrando además, reducir la concentración de nitrógeno básico, que causa la desactivación temporal de los catalizadores de FCC, y reduce el contenido de metales (principalmente Ni y V) que ocasionan la desactivación permanente (Ancheyta y cols, 1993a).

El hidrotratamiento catalítico también cambia la naturaleza química del gasóleo, haciéndolo menos aromático y más nafténico, obteniendo con esto, rendimientos mayores de productos deseados, como es el caso de la gasolina, la cual se muestra en la Figura 5.7.

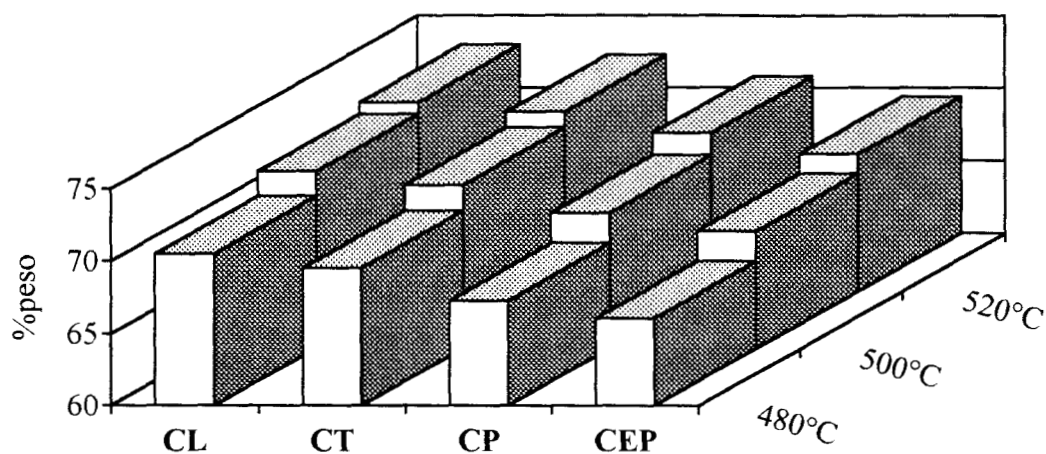


Figura 5.6. Conversión total para diferentes cargas (WHSV=16)

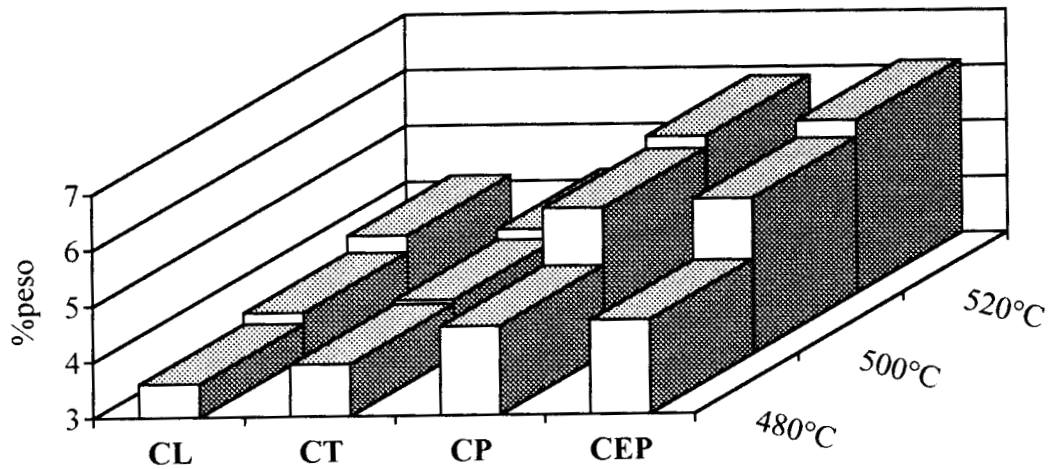


Figura 5.7. Rendimiento de coque para diferentes cargas (WHSV=16)

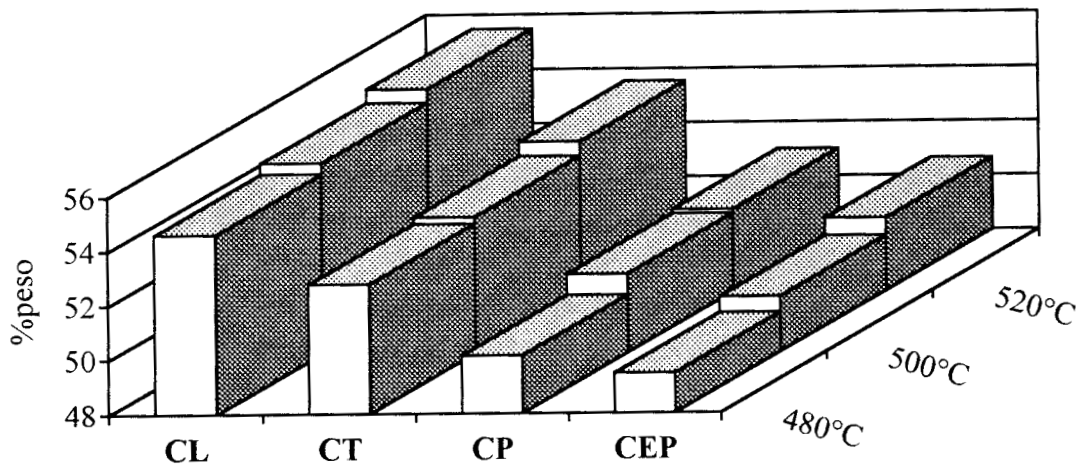


Figura 5.8. Rendimiento de gasolina para diferentes cargas (WHSV=16)

Como se observa en las figuras anteriores, es evidente que la naturaleza de la carga afecta directamente la distribución de los productos de FCC, teniéndose siempre el siguiente comportamiento: las cargas ligeras o hidrotratadas proporcionan mayores rendimientos de gasolina y gas LP e incrementan la conversión total en comparación a las cargas pesadas o contaminadas con residuo; entre más pesada sea la carga, mayor es el rendimiento de coque y gas seco.

Lo anterior es muy importante para predecir el comportamiento de las unidades FCC industriales, ya que si se procesan cargas pesadas con altas concentraciones de contaminantes, el catalizador se desactiva temporalmente por el nitrógeno básico que se le adsorbe y permanentemente por los metales, principalmente níquel y vanadio. Además, el incremento en los rendimientos de gas seco y coque podría limitar la capacidad de las unidades comerciales dependiendo de la capacidad de procesamiento de gases y suministro de aire que éstas dispongan (compresor de gases y soplador de aire, respectivamente).

La operación con cargas ligeras trae como consecuencia, además de incrementos en rendimientos de productos valiosos, la producción de combustibles con menor concentración de compuestos contaminantes, principalmente el azufre.

Las propiedades físicas y químicas de los cuatro gasóleos estudiados en este trabajo cubren las características de los gasóleos actualmente procesados en las unidades industriales, y además, la de gasóleos más pesados previendo la incorporación de mayores proporciones de cargas más pesadas.

Capítulo 6

Modelo cinético propuesto y estimación de parámetros.

6.1. Estimación de parámetros de modelos cinéticos reportados en la literatura.

En la Tabla 6.1 se presentan los valores de las constantes cinéticas de los modelos de 3 y 4 lumps que se realizaron en este trabajo, empleando la información experimental reportada por Wang (1974) (Tabla 4.2).

Tabla 6.1. Parámetros de los modelos cinéticos de 3 y 4 lumps a 548.9°C y C/O=4

Parámetro	Modelo	3 lumps (3L)	4 lumps (4L)	4 lumps ^a (4LA)
k_1 , frac. peso ⁻¹ hr ⁻¹		44.119	44.123	44.034
k_2 , hr ⁻¹		2.592	(2.494) ^b	(2.394) ^b
$k_{2,1}$, hr ⁻¹		-	1.904	1.784
$k_{2,2}$, hr ⁻¹		-	0.590	0.610
k_3 , frac. peso ⁻¹ hr ⁻¹		14.459	(14.677) ^c	(14.564) ^c
$k_{3,1}$, frac. peso ⁻¹ hr ⁻¹		-	10.935	10.886
$k_{3,2}$, frac. peso ⁻¹ hr ⁻¹		-	3.742	3.678
k_4 , hr ⁻¹		-	-	6 X 10 ⁻⁸
k_d , hr ⁻¹		6.401	6.551	6.540

^a Incluye la desintegración de gases, ^b $k_2 = k_{2,1} + k_{2,2}$, ^c $k_3 = k_{3,1} + k_{3,2}$

Los parámetros cinéticos se estimaron mediante la minimización de la suma del cuadrado de los errores (SCE) entre los rendimientos experimentales de productos (Tabla 4.2) y los calculados empleando las ecuaciones diferenciales de velocidad de reacción presentadas en el capítulo 2 para los modelos de 3 y 4 lumps (Ecs. 2.1-2.13) y la ecuación de balance de material del reactor experimental. Se observa que el cálculo de los parámetros k_1 , k_2 , k_3 y k_d para los modelos 3L y 4L conduce prácticamente al mismo resultado.

Sin embargo, al comparar los resultados del modelo 4L con los reportados en la literatura (Tabla 4.3) se tuvieron diferencias significativas, sobre todo en la constante de desactivación del catalizador k_d .

En las Figuras 6.1 y 6.2 se muestra una comparación de los rendimientos de gasolina y gases+coque respectivamente, calculados empleando los parámetros de la Tabla 6.1 (Modelos 3L, 4L y 4LA) y Tabla 4.3 (Datos cinéticos reportados en la literatura del modelo de 4 lumps, denominado 4LB).

El rendimiento de gases+coque para los modelos 4L y 4LA se obtuvo sumando y_3' y y_4 (Rendimiento de gases y coque, respectivamente).

En estas figuras se puede observar nuevamente que los parámetros reportados en la literatura para el modelo cinético 4LB conducen a predicciones menos exactas que los modelos 3L y 4L.

La diferencia entre los valores de los parámetros cinéticos reportados en la literatura por Lee y cols (1989) para el modelo de 4 lumps (Tabla 4.3) y los determinados en este trabajo (Tabla 6.1) se debe probablemente a la técnica de estimación utilizada. Ya que estos autores evaluaron los parámetros mediante una solución lineal de las ecuaciones de velocidad de reacción y en este trabajo se empleó el algoritmo de estimación no lineal propuesto por Marquardt (1963) que utiliza la minimización de una función objetivo basada en la SCE.

En lo que respecta a la desintegración de gases a coque, de la Tabla 6.1 se observa que los parámetros evaluados para el modelo 4LA (que incluye esta reacción) son prácticamente los mismos que el modelo 4L.

También se determinó que la constante cinética k_4 presenta un valor muy pequeño comparado con las demás (6×10^{-8} vs valores mayores de 0.6), por lo que esta reacción

puede despreciarse. Oliveria y Biscaia (1989) y Pitault y cols (1995) encontraron un comportamiento similar.

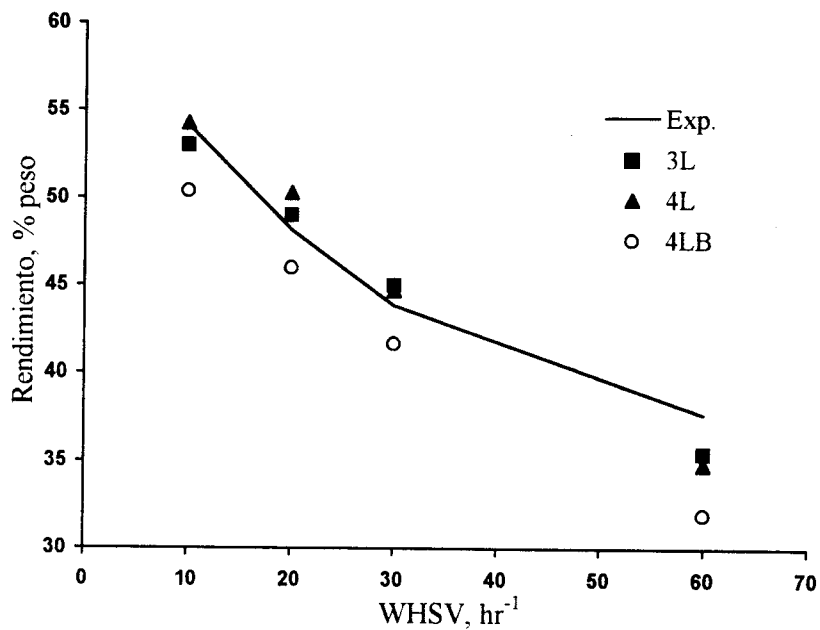


Figura 6.1. Rendimiento de gasolina

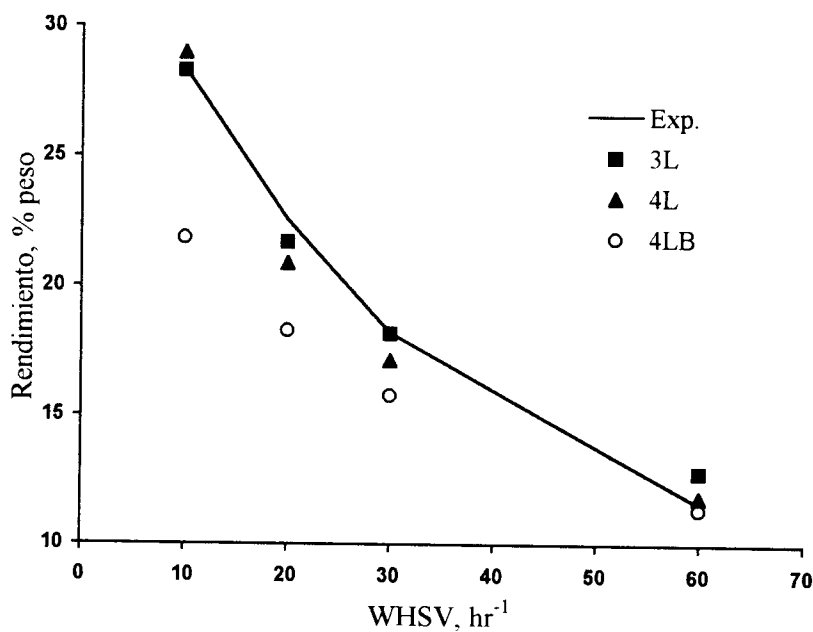


Figura 6.2. Rendimiento de gases+coque

Como ya se mencionó anteriormente, el modelo de 3 lumps es el que más se ha utilizado en estudios de simulación y control del proceso FCC. De hecho la estimación de los parámetros cinéticos de este modelo se puede hacer de manera sencilla, sin emplear un análisis de regresión no lineal.

Para esto se despejan de las ecuaciones (2.2) y (2.3), los términos que contienen la concentración del gasóleo ($k_1 y_1^2 \phi$):

$$k_1 y_1^2 \phi = y_2' + k_2 y_2 \phi \quad (6.1)$$

$$k_3 y_1^2 \phi = y_3' - k_2 y_2 \phi \quad (6.2)$$

estas ecuaciones se sustituyen en la ecuación (2.1):

$$-y_1' = y_2' + k_2 y_2 \phi + k_3 y_1^2 \phi \quad (6.3)$$

$$-y_1' = y_3' - k_2 y_2 \phi + k_1 y_1^2 \phi \quad (6.4)$$

después de arreglar los términos, se obtienen las siguientes ecuaciones lineales:

$$-\left(\frac{y_1' + y_3'}{y_2}\right) = k_2 \phi + k_1 \phi \left(\frac{y_1^2}{y_2}\right) \quad (6.5)$$

$$-\left(\frac{y_1' + y_2'}{y_2}\right) = k_2 \phi + k_3 \phi \left(\frac{y_1^2}{y_2}\right) \quad (6.6)$$

donde y_1' y y_2' son las variaciones de los rendimientos de gasóleo y gasolina con respecto al tiempo (dy_1/dt y dy_2/dt , respectivamente).

Empleando la información experimental de la Tabla 4.2 reportada por Wang (1974) y las ecuaciones (6.5) y (6.6), es posible obtener mediante regresión lineal los siguientes parámetros cinéticos (Figura 6.3):

$$k_1\phi = 0.7116$$

$$k_2\phi = 0.0438$$

$$k_3\phi = 0.2458$$

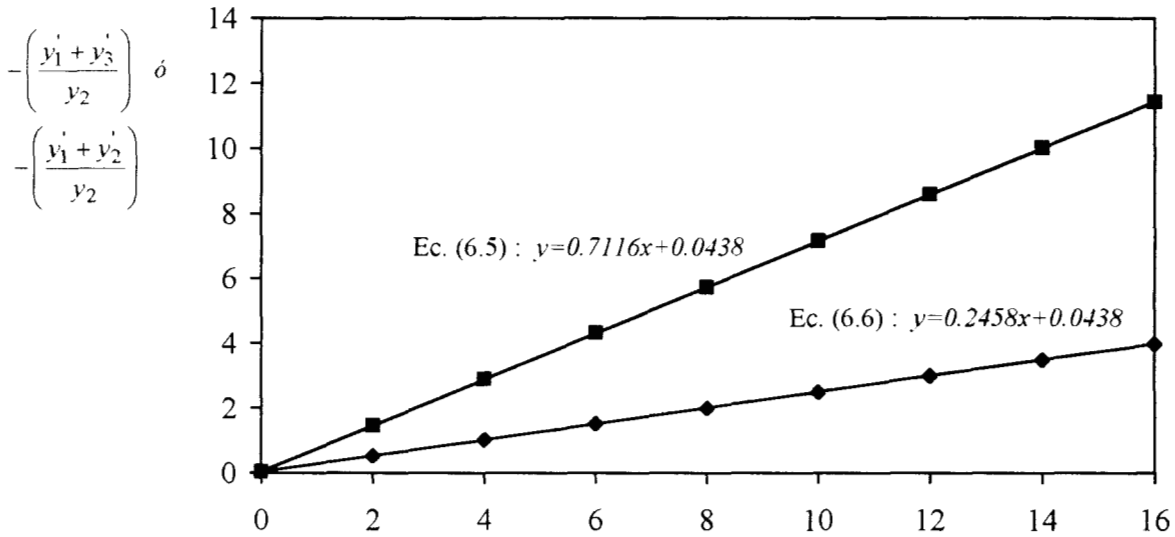


Figura 6.3. Ajuste de los parámetros del modelo de 3 lumps por regresión lineal

Si se plantean las ecuaciones diferenciales de velocidad de reacción del modelo de 3 lumps en forma de selectividades (variación de rendimientos respecto a la conversión), se tiene lo siguiente:

$$\text{Selectividad hacia gasolina} \quad : \quad \frac{dy_2}{dx} = r_1 - r_2 \left(\frac{y_2}{y_1^2} \right) \quad (6.7)$$

$$\text{Selectividad hacia gases+coque} \quad : \quad \frac{dy_3}{dx} = r_3 + r_2 \left(\frac{y_2}{y_1^2} \right) \quad (6.8)$$

donde los parámetros r_1 , r_2 y r_3 se evalúan con los valores calculados anteriormente ($k_1\phi$, $k_2\phi$ y $k_3\phi$) de la siguiente manera:

$$r_1 = \frac{k_1\phi}{k_0\phi} = \frac{0.7116}{0.7116+0.2458} = 0.7433 \quad (6.9)$$

$$r_2 = \frac{k_2\phi}{k_0\phi} = \frac{0.0438}{0.7116+0.2458} = 0.0458 \quad (6.10)$$

$$r_3 = \frac{k_3\phi}{k_0\phi} = \frac{0.2458}{0.7116+0.2458} = 0.2567 \quad (6.11)$$

Estos valores son muy similares a los determinados mediante regresión no lineal con los mismos datos experimentales empleando los valores de las constantes cinéticas (Tabla 6.1) ($k_1=44.119$, $k_2=2.592$, $k_3=14.459$):

$$k_0 = 44.119 + 14.459 = 58.578 \quad (6.12)$$

$$r_1 = \frac{k_1\phi}{k_0\phi} = \frac{k_1}{k_0} = \frac{44.119}{58.578} = 0.7532 \quad (6.13)$$

$$r_2 = \frac{k_2\phi}{k_0\phi} = \frac{k_2}{k_0} = \frac{2.592}{58.578} = 0.0442 \quad (6.14)$$

$$r_3 = \frac{k_3\phi}{k_0\phi} = \frac{k_3}{k_0} = \frac{14.459}{58.578} = 0.2468 \quad (6.15)$$

Por lo que las ecuaciones de selectividad son finalmente:

$$\frac{dy_2}{dx} = 0.7433 - 0.0458 \left(\frac{y_2}{y_1^2} \right) \quad (6.16)$$

$$\frac{dy_3}{dx} = 0.2567 + 0.0458 \left(\frac{y_2}{y_1^2} \right) \quad (6.17)$$

Las ecuaciones anteriores se pueden usar para obtener las curvas de selectividad de los productos en todo el intervalo de conversiones, como se ilustra en la Figura 6.4, en donde se aprecia un buen ajuste respecto a la información experimental reportada por Wang (1974).

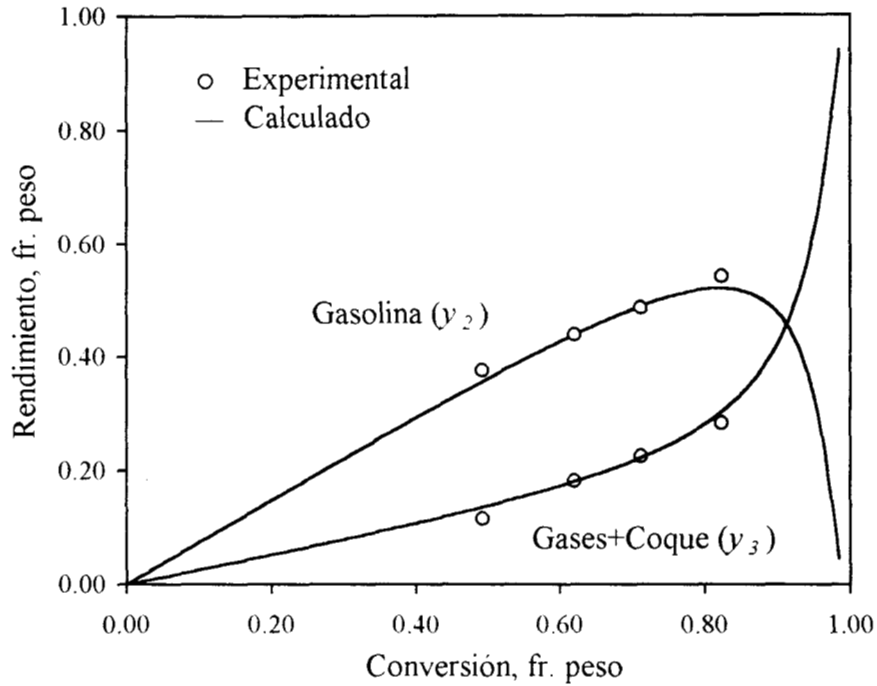


Figura 6.4. Curvas de selectividad de productos con el modelo de 3 lumps

Como se puede observar, la estimación de los parámetros del modelo de 3 lumps es relativamente sencilla. Sin embargo, la principal desventaja de este modelo es que considera de manera agrupada a los gases y el coque.

6.2. Estimación de parámetros de modelos de desactivación reportados en la literatura.

En este trabajo se empleó la información experimental reportada en el capítulo 4 a una temperatura de reacción de 500°C, relación *C/O* de 5 y espacio velocidad (*WHSV*) en el intervalo de 6.1-48.3 hr⁻¹ para la carga típica (CT), y se estimaron las constantes de los siguientes modelos de desactivación basados en el concepto TOS.

1. Modelo 1 ó exponencial (Ec. 3.10).
2. Modelo 2 ó de segundo orden (Ec. 3.12).
3. Modelo 3 ó ley de potencias (Ec. 3.15).
4. Modelo 4 ó hiperbólico (Ec. 3.18).
5. Modelo 5 ó empírico (Ec. 3.20).

Estos modelos de desactivación se han reportado en la literatura para estudiar el proceso FCC. Sin embargo, los trabajos publicados por los diferentes autores (Weekman, 1968; Weekman y Nace, 1970; Nace y cols, 1971; Wojciechowsky, 1974; Corella y cols, 1985; Das y Wojciechowsky, 1992) difieren en cuanto la aplicabilidad de los mismos.

Por tal motivo en este trabajo se analizaron los cinco modelos anteriores con el fin de seleccionar el más adecuado para emplearlo posteriormente en la estimación de los parámetros del modelo cinético propuesto.

Por su sencillez se utilizó el modelo cinético de 3 lumps reportado por Weekman (1968) para determinar las constantes cinéticas y de desactivación del catalizador, las cuales se presentan en la Tabla 6.2.

En las Figuras 6.5 y 6.6 se muestran los valores de los rendimientos experimentales y calculados para los lumps de gasolina y gases+coque respectivamente, empleando los modelos de desactivación anteriores.

Tabla 6.2. Parámetros cinéticos evaluados con diferentes modelos de desactivación

Parámetro	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5
k_0	0.2446	0.7460	0.3649 *	0.9214	0.9164
k_1	0.1951	0.6001	0.2811 *	0.7358	0.7317
k_2	0.0095	0.1459	0.0078 *	0.0362	0.0359
k_3	0.0495	0.1259	0.0838 *	0.1836	0.1847
m	1	2	2.268	1.635	-
k_d	0.0875	1.2864	-	0.9269	-
N	-	-	0.7888	1.5741	-
G	-	-	-	0.5889	-
β	-	-	-	-	0.9335
γ	-	-	-	-	1.3575
k_1/k_0	0.7977	0.8044	0.7703	0.7986	0.7985

* $k_1' = k_1 A$

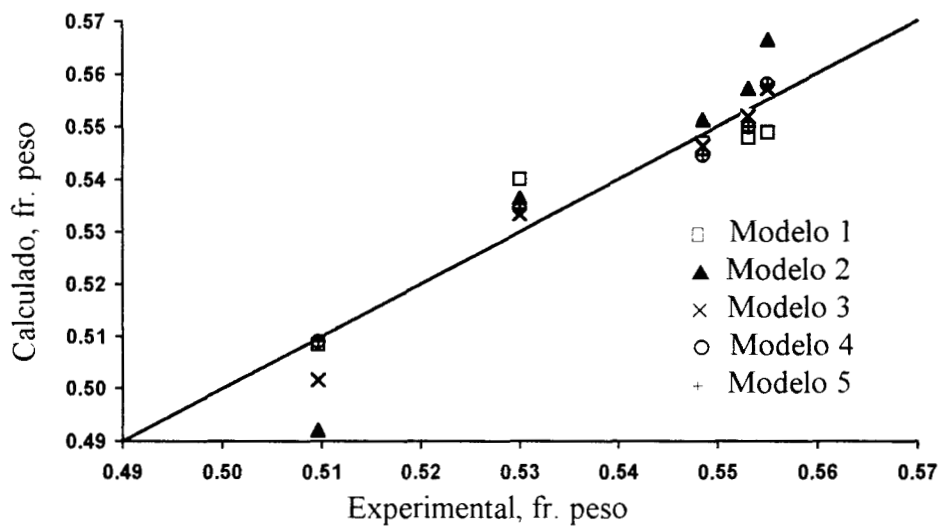


Figura 6.5. Rendimiento de gasolina experimental y calculado

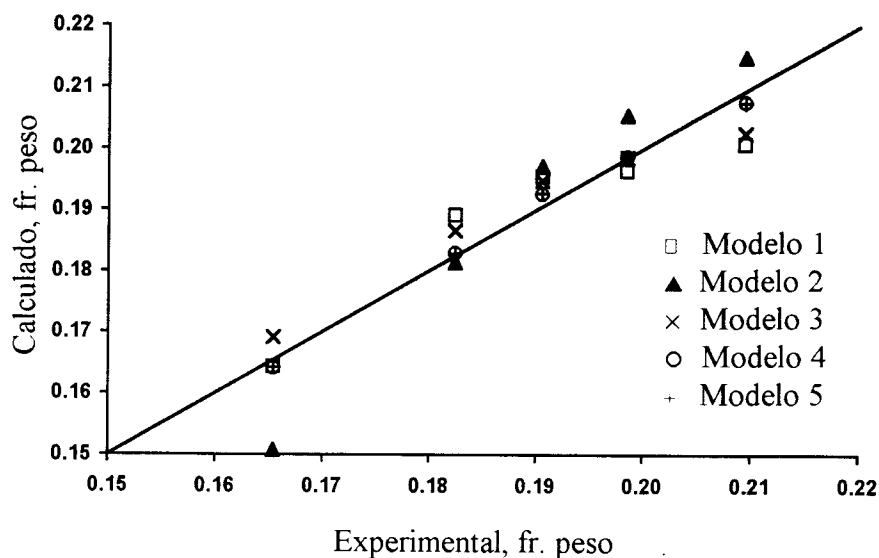


Figura 6.6. Rendimiento de gases+coque experimental y calculado

En la Figura 6.7 se muestra una comparación de la conversión determinada experimentalmente y la calculada al resolver el sistema de ecuaciones diferenciales del modelo cinético de 3 lumps junto con los diferentes modelos de desactivación.

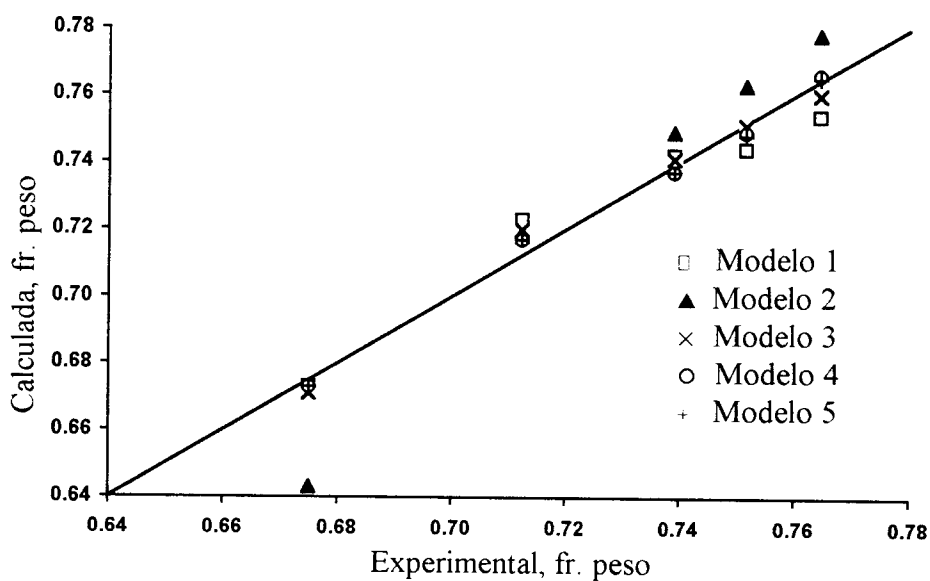


Figura 6.7. Conversión experimental y calculada

De las figuras anteriores se puede observar que los modelos 1, 3, 4 y 5 representan los datos experimentales con suficiente precisión. Mientras que el modelo de segundo orden fue el que presentó mayores desviaciones.

Esto concuerda con lo reportado por Corella y Frances (1991b), quienes recomendaron el modelo de segundo orden para $WHSV$ muy altos ($> 55 \text{ hr}^{-1}$), los cuales quedan fuera del intervalo de espacio-velocidad estudiado en este trabajo ($6.1-48.3 \text{ hr}^{-1}$).

Esto también se puede notar en la Tabla 6.2 en donde se presenta la selectividad a gasolina dada por la relación de las constantes cinéticas k_1/k_0 , la cual es muy similar para los modelos 1, 4 y 5 (≈ 0.798) y ligeramente menor para el modelo 3 (≈ 0.770).

Cabe mencionar nuevamente, que para el modelo 3 se evalúa una constante combinada de desintegración y desactivación, como se explicó en el capítulo 4.

Aunque el modelo 5 es de naturaleza empírica, presentó valores de las constantes cinéticas (k_i) muy cercanos al modelo 4.

Partiendo de la definición de las constantes de desactivación: $G=k_d(m-1)$ y $N=1/(m-1)$ del modelo 4 (hiperbólico), y de sus valores presentados en la Tabla 6.2 ($G=0.5889$ y $N=1.5741$), se calcularon el orden y la constante de desactivación ($m=1.635$ y $k_d=0.9269$), los cuales estuvieron entre los valores de los modelos de primero y segundo orden, como se observa a continuación:

Modelo	m	k_d
Exponencial	1	0.0875
Hiperbólico	1.635	0.9269
Segundo orden	2	1.2864

En lo que respecta a los modelos 1, 3 y 4, la constante cinética de desintegración del gasóleo (k_0) y los parámetros de desactivación del catalizador que se determinaron empleando la información experimental obtenida en este trabajo a una temperatura de reacción de 500°C presentaron los siguientes:

Modelo 1.

$$k_d=0.0875$$

$$k_0=0.2446$$

Modelo 3.

$$m=2.268$$

$$N=0.7888$$

Modelo 4.

$$m=1.635$$

$$k_d=0.9269$$

$$G=0.5889$$

$$N=1.5741$$

Comparando estos resultados con los reportados en la literatura (Tabla 4.9) se puede observar nuevamente que existen diferencias significativas en los valores absolutos de las constantes cinéticas y de desactivación, lo cual se debe principalmente a las diferentes condiciones que se usaron para general la información experimental (carga, catalizador, condiciones de operación, tipo de reactor, etc.).

Tomando en cuenta los resultados obtenidos y lo reportado en la literatura, en este trabajo se considerará el modelo exponencial para representar la desactivación del catalizador.

Una ventaja muy importante de este modelo sobre los demás, es que sólo incluye una constante de desactivación a estimar. Además de que el modelo exponencial es el que más se ha empleado en estudios cinéticos y de modelamiento, simulación y optimización de reactores industriales.

6.3. Fundamentos del modelo cinético propuesto.

Para predecir el comportamiento de una unidad comercial de FCC, es necesario usar modelos cinéticos que involucren una distribución detallada de productos (Wojciechowski y Corma, 1986). Sin embargo, mientras más lumps involucre el modelo cinético, más parámetros se necesitan estimar (Tabla 6.3) y en consecuencia, se requiere mayor cantidad de datos experimentales.

Tabla 6.3. Número de parámetros en modelos cinéticos para el proceso FCC

Lumps	Parámetros	Referencia
3	4	Weekman, 1968
4	6	Lee y cols, 1989
	7	Yen y cols, 1987
5	8	Larocca y cols, 1990
	9	Corella y cols, 1991
	10	Maya y López-Isunza, 1993
6	15	Takatsuka y cols, 1987
10	23	Jacob y cols, 1976

Como ya se mencionó, Coxson y Bischoff (1987) compararon los resultados obtenidos con modelos de seis y diez lumps, encontrando que no existen mejoras en la predicción de rendimientos usando más de seis lumps.

Basado en lo anterior, y tomando en cuenta que los productos más importantes a escala industrial en el proceso FCC son: (1) El gasóleo no convertido, que se considera como la suma de los aceites cíclico ligero y decantado, (2) La gasolina, desde pentanos hasta los compuestos con temperatura de ebullición de 220°C, (3) El gas LP, formado por los propanos y butanos, (4) El gas seco, que se integra por H₂, H₂S, metano, etano y etileno, y (5) El coque, el esquema de reacción que se muestra en la Figura 6.8 es adecuado para describir la desintegración catalítica de gasóleos.

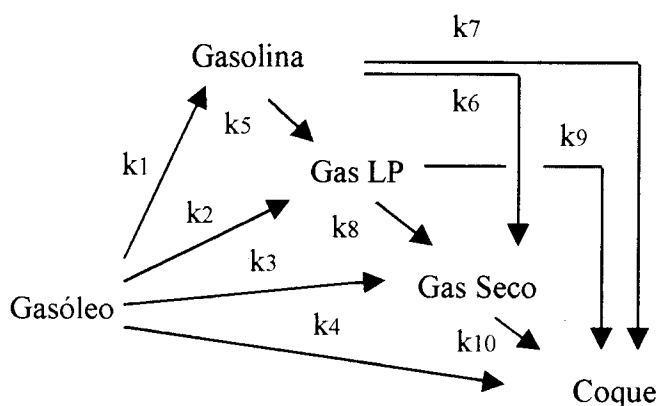


Figura 6.8. Esquema de reacción basado en los principales productos del proceso FCC.

Gas LP : C_3 's + C_4 's. Gas Seco : C_2 y ligeros.

Algunos autores encontraron que la reacción de gases a coque se puede despreciar, ya que la constante cinética de esta reacción es varios órdenes de magnitud menor que las otras (Maya y López-Isunza, 1993; Pitault y cols, 1995).

También se reportó en algunos estudios que la desintegración de gasolina a coque se puede despreciar (Corella y Frances, 1991; Oliveira y Biscaia, 1989), sin embargo, otros autores reportan lo contrario (Jacob y cols, 1976), por lo que en el modelo propuesto esta reacción se siguió tomando en cuenta. Con base en las consideraciones anteriores, el modelo cinético representado en la Figura 6.9 sería más conveniente.

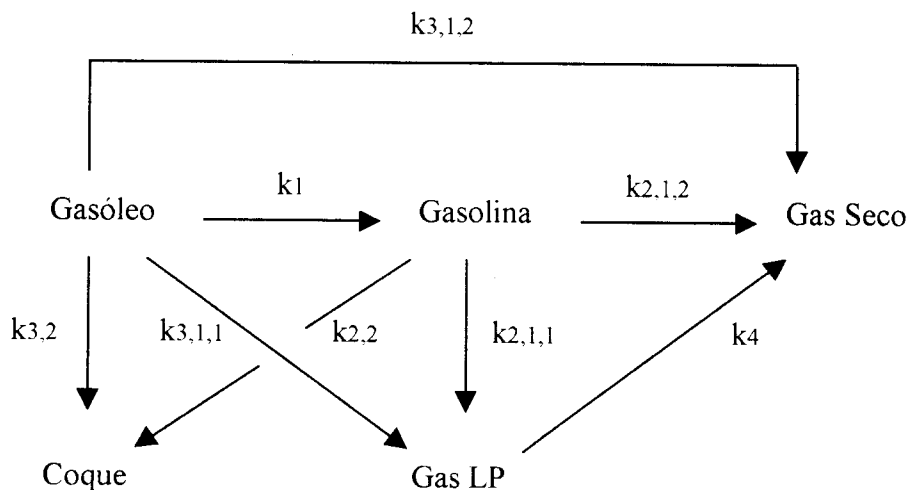


Figura 6.9. Modelo cinético de 5 lumps propuesto.

Gas LP : C_3 's + C_4 's. Gas Seco : C_2 y ligeros.

En la Figura 6.9, la nomenclatura de las constantes cinéticas es diferente a la de la Figura 6.8. Este cambio facilita el entendimiento de la estrategia utilizada para la estimación de parámetros, como se explica posteriormente en la sección 6.6.

Como ya se mencionó, la reacción de desintegración de la gasolina a coque se siguió incluyendo en el modelo propuesto con el fin de verificar si la constante cinética de esta reacción puede o no despreciarse.

6.4. Ecuaciones de velocidad de reacción.

El esquema de reacción de la Figura 6.9 toma en cuenta 5 lumps (Gasóleo no convertido, Gasolina, Gas LP, Gas seco y Coque) y tiene sólo 7 constantes cinéticas y una de desactivación para ser estimadas.

Las ventajas que este modelo presenta sobre los anteriores es que predice los rendimientos de gas seco, gas LP y coque de manera separada.

Para plantear las ecuaciones de velocidad en cada reacción se tiene que formular una expresión cinética en función la concentración de las pseucomponentes involucrados, la función de desactivación y las constantes cinéticas.

La desintegración del gasóleo se tomó como de segundo orden y para la gasolina y gas LP, como de primer orden según lo reportado en la literatura (Blanding, 1953; Van Landeghem y cols, 1996).

Para la desactivación del catalizador se utilizó el modelo exponencial, el cual depende del tiempo de corrida (TOS). Además se consideró que la desactivación es la misma para todas las reacciones.

Basado en estas suposiciones, el modelo cinético se representa por las siguientes ecuaciones:

$$\text{Gasóleo} \quad : \quad (r_1) = -(k_1 + k_{3,1,1} + k_{3,1,2} + k_{3,2})y_1^2\phi \quad (6.18)$$

$$\text{Gasolina} \quad : \quad (r_2) = (k_1 y_1^2 - k_{2,1,1} y_2 - k_{2,1,2} y_2 - k_{2,2} y_2)\phi \quad (6.19)$$

$$\text{Gas LP} \quad : \quad (r_3) = (k_{3,1,1} y_1^2 + k_{2,1,1} y_2 - k_4 y_3)\phi \quad (6.20)$$

$$\text{Coque} \quad : \quad (r_4) = (k_{3,2}v_1^2 + k_{2,2}v_2) \phi \quad (6.21)$$

$$\text{Gas Seco} \quad : \quad (r_5) = (k_{3,1,2}v_1^2 + k_{2,1,2}v_2 + k_4v_3) \phi \quad (6.22)$$

$$\text{Desactivación} \quad : \quad \phi = e^{-k_d t_c} \quad (6.23)$$

6.5. El reactor de microactividad.

Como se describió anteriormente en el capítulo 4, el reactor de microactividad consta de un cuerpo cilíndrico de vidrio pyrex que también puede ser de acero inoxidable con las dimensiones que se muestran en la Figura 6.10.

En esta misma figura se incluyen las variables principales que se consideran posteriormente en el balance de materia.

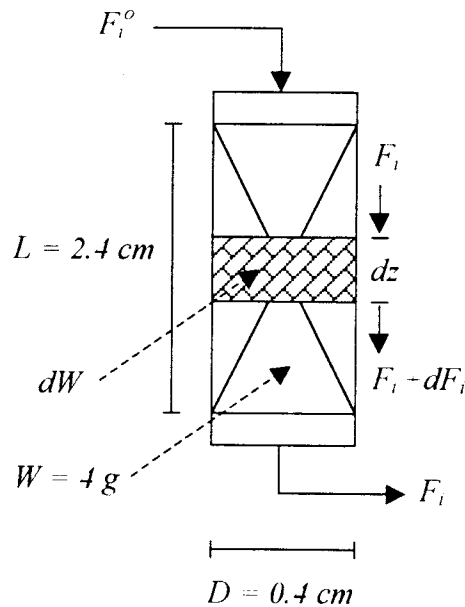


Figura 6.10. Reactor de microactividad

A continuación se presenta la aplicación de algunos criterios reportados en la literatura para verificar si los datos experimentales obtenidos en el reactor MAT están efectivamente dentro de un régimen cinético y no están afectados por dispersión axial, transporte externo o transporte interno.

Se seleccionaron las condiciones de operación intermedias de todo el intervalo estudiado para realizar estos cálculos. Es por eso que se emplearon los datos de las propiedades de la carga típica (CT) (Tabla 4.3).

También se emplearon los datos de las condiciones de operación de los experimentos realizados a una temperatura de reacción de 500°C, que es el valor intermedio de las temperaturas de reacción estudiadas (480-520°C). Además, se utilizó el dato de la prueba a un espacio-velocidad igual a 16.0 hr⁻¹.

La información del experimento a estas condiciones (Carga Típica, T=500°C, WHSV=16 hr⁻¹), es la siguiente:

Características del reactor:

Longitud del lecho	: 2.4 cm
Diámetro interior del reactor	: 0.4 cm
Peso de catalizador	: 4 g

Condiciones del experimento:

Temperatura	: 500°C = 773.15°K
Presión *	: 609.5 mmHg = 0.802 atm
WHSV	: 16 hr ⁻¹
Conversión	: 0.7124 g/g
Flujo de gasóleo	: 0.0178 g/seg
Flujo de nitrógeno	: 40 ml/min

* La presión del experimento se determinó como $P = P_{atm} + P_{man} - \Delta P_{sistema} = 585 + 26.5 - 2 = 609.5$ mmHg.

Propiedades de la carga:

Peso molecular promedio	:	377 g/gmol
Densidad a 20°C	:	0.9095 g/ml
Temperatura pseudocrítica *	:	853.4°K
Presión pseudocrítica *	:	168.6 psia
Volumen pseudocrítico *	:	0.0533 ft ³ /lb = 3.327 cm ³ /g

@ 500°C:

Viscosidad *	:	5.57X10 ⁻⁵ g/cm seg
Densidad *	:	5.89X10 ⁻³ g/cm ³

* Estas propiedades se calcularon con el programa de cómputo PETRPROP publicado por Huggins (1987).

Los cálculos se basan en correlaciones y métodos propuestos para la ASTM.

Propiedades del catalizador:

Diámetro promedio de partícula	:	7.2 X10 ⁻³ cm
Radio promedio de partícula	:	3.6 X10 ⁻³ cm
Diámetro promedio de poro	:	4.88X10 ⁻⁷ cm
Radio promedio de poro	:	2.44X10 ⁻⁷ cm
Densidad	:	0.89 g/cm ³
Area superficial	:	155 m ² /g = 1.55X10 ⁶ cm ² /g
Porosidad	:	0.196

6.5.1. Cálculos previos.

Densidad del nitrógeno:

$$\rho_{N_2} = \frac{PM_{N_2}P}{RT} = \frac{(28.01 \frac{g}{gmol})(0.802 atm)}{(0.08205 \frac{atm \cdot l}{gmol \cdot K})(773.15^\circ K)} \frac{1 l}{1000 cm^3} = 3.541X10^{-4} \frac{g}{cm^3}$$

Flujo másico de nitrógeno:

$$(F_w)_{N_2} = \rho_{N_2} (F_v)_{N_2} = \left(3.541 \times 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \left(40 \frac{\text{ml}}{\text{min}} \right) \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ seg}} = 2.361 \times 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{seg}}$$

Velocidad superficial de masa:

$$G = \frac{F_w}{A} = \frac{(F_w)_{go} + (F_w)_{N_2}}{\frac{\pi D^2}{4}} = \frac{(0.0178 + 2.361 \times 10^{-4}) \frac{\text{g}}{\text{seg}}}{\frac{\pi (0.4 \text{ cm})^2}{4}} = \frac{0.018 \frac{\text{g}}{\text{seg}}}{0.1257} = 0.1434 \frac{\text{g}}{\text{seg cm}^2}$$

Flujos molares:

$$(F_m)_{go} = \frac{(F_w)_{go}}{(PM)_{go}} = \frac{0.0178 \frac{\text{g}}{\text{seg}}}{377 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}} = 4.72 \times 10^{-5} \frac{\text{gmol}}{\text{seg}}$$

$$(F_m)_{N_2} = \frac{(F_w)_{N_2}}{PM_{N_2}} = \frac{2.361 \times 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{seg}}}{28.01 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}} = 8.43 \times 10^{-6} \frac{\text{gmol}}{\text{seg}}$$

$$F_m = (F_m)_{go} + (F_m)_{N_2} = 4.72 \times 10^{-5} + 8.43 \times 10^{-6} = 5.56 \times 10^{-5} \frac{\text{gmol}}{\text{seg}} = 3.34 \times 10^{-3} \frac{\text{gmol}}{\text{min}}$$

Fracciones molares:

$$y_{go} = \frac{(F_m)_{go}}{F_m} = \frac{4.72 \times 10^{-5} \frac{\text{gmol}}{\text{seg}}}{5.56 \times 10^{-5} \frac{\text{gmol}}{\text{seg}}} = 0.849$$

$$y_{N_2} = \frac{(F_m)_{N_2}}{F_m} = \frac{8.43 \times 10^{-6} \frac{\text{gmol}}{\text{seg}}}{5.56 \times 10^{-5} \frac{\text{gmol}}{\text{seg}}} = 0.151$$

Viscosidad del nitrógeno:

Se calculó con el procedimiento 11B1.6 (“Viscosity of gases at low pressure”) del libro de datos técnico de la API. Los parámetros de Lennard-Jones se obtuvieron de tablas (Reid y cols, 1977; Satterfield y Sherwood, 1963):

$$\sigma = 3.681 \quad \text{y} \quad \Omega_v = 0.7642$$

$$\mu_{N_2} = 2.6693 \times 10^{-5} \frac{(PM_{N_2} T)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_v} = 2.6693 \times 10^{-5} \frac{[(28.01)(773.15)]^{1/2}}{(3.681)^2 (0.7642)} = 3.794 \times 10^{-4} \text{ g/cm seg}$$

Viscosidad de la mezcla:

Se evaluó con la siguiente ecuación (Reid y cols, 1977):

$$\mu_m = \frac{y_1 \mu_1}{y_1 + y_2 \phi_{12}} + \frac{y_2 \mu_2}{y_2 + y_1 \phi_{21}} \quad (6.24)$$

$$\phi_{12} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} \right)^{1/2} \left(\frac{PM_2}{PM_1} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{PM_1}{PM_2} \right) \right]^{1/2}} \quad \text{y} \quad (6.25)$$

$$\phi_{21} = \phi_{12} \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} \right) \left(\frac{PM_1}{PM_2} \right) \quad (6.26)$$

para este caso :

$$y_1 = 0.849$$

$$y_2 = 0.151$$

$$\mu_1 = 5.57 \times 10^{-5} \text{ g/cm seg}$$

$$\mu_2 = 3.79 \times 10^{-4} \text{ g/cm seg}$$

$$PM_1 = 377 \text{ g/gmol}$$

$$PM_2 = 28.01 \text{ g/gmol}$$

sustituyendo estos valores en las ecuaciones (6.25) y (6.26):

$$\phi_{12} = \frac{\left[1 + \left(\frac{5.57 \times 10^{-5}}{3.79 \times 10^{-4}} \right)^{1/2} \left(\frac{28.01}{377} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{377}{28.01} \right) \right]^{1/2}} = 0.1339$$

$$\phi_{21} = 0.1339 \left(\frac{3.79 \times 10^{-4}}{5.57 \times 10^{-5}} \right) \left(\frac{377}{28.01} \right) = 12.2648$$

y finalmente, de la ecuación (6.26) se tiene:

$$\mu_m = \frac{(0.849)(5.57 \times 10^{-5})}{0.849 + (0.151)(0.1339)} + \frac{0.151(3.79 \times 10^{-4})}{0.151 + (0.849)(12.2648)} = 5.98 \times 10^{-5} \text{ g/cm seg}$$

Densidad de la mezcla:

$$\rho_m = y_1 \rho_1 + y_2 \rho_2 = (0.849)(5.89 \times 10^{-3}) + (0.151)(3.4 \times 10^{-4}) = 5.05 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

Peso molecular de la mezcla:

$$PM_m = y_1 PM_1 + y_2 PM_2 = (0.849)(377) + (0.151)(28.01) = 324.3 \text{ gmol}$$

6.5.2. Dispersión axial.

Para una reacción en fase gas, el comportamiento de flujo tipo pistón (con dispersión axial despreciable) se tiene siempre y cuando se cumplan los siguientes criterios propuestos por Mears (1971):

$$\frac{L}{d_p} > \frac{20n}{Pe} \ln \frac{1}{1-x} \quad (6.27)$$

$$Pe > Pe_{min} \quad (6.28)$$

donde

$$\frac{L}{d_p} = \frac{2.4 \text{ cm}}{7.2 \times 10^{-3} \text{ cm}} = 333.33$$

$$Re_p = \frac{d_p G}{\mu} = \frac{(7.2 \times 10^{-3} \text{ cm}) \left(0.1434 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{seg}} \right)}{(5.98 \times 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{cm seg}})} = 17.26$$

Los número de Peclet (Pe y Pe_{min}) se evaluaron con las siguientes ecuaciones propuestas por Mears (1971):

$$Pe = 0.087 Re_p^{0.23} \left(\frac{L}{d_p} \right) = 0.087 (17.26)^{0.23} \left(\frac{2.4 \text{ cm}}{7.2 \times 10^{-3} \text{ cm}} \right) = 55.84$$

$$Pe_{min} = 8n \ln \frac{1}{1-x} = 8(3.32 \times 10^{-3}) \ln \frac{1}{1-0.7124} = 0.033$$

$$\frac{20n}{Pe} \ln \frac{1}{1-x} = \frac{20(3.34 \times 10^{-3})}{55.86} \ln \frac{1}{1-0.7124} = 0.0015$$

De los resultados anteriores se puede observar que los criterios dados por las ecuaciones (6.27) y (6.28) se cumplen satisfactoriamente, ya que :

$$\left(\frac{L}{d_p} = 333.3 \right) \gg \left(\frac{20n}{Pe} \ln \frac{1}{1-x} = 0.0015 \right) \quad \text{y}$$

$$(Pe = 55.84) \gg (Pe_{min} = 0.033)$$

Con los resultados anteriores se concluye que la dispersión axial se puede despreciar.

6.5.3. Transporte externo.

La importancia de la resistencia a la difusión externa se puede determinar por medio del cálculo de la diferencia de concentraciones entre el fluido y la superficie catalítica ($C_{Af}-C_{As}$) de la siguiente manera (Smith, 1990):

$$(C_{Af} - C_{As}) = \frac{(r_A)\rho_s c^{2/3}}{a_{se}j_D G} \quad (6.29)$$

Mears (1971) sugirió que si la siguiente relación es menor a 5%, los efectos de difusión externa se pueden despreciar:

$$\frac{(C_{Af} - C_{As})}{C_{Af}} \times 100 < 5\% \quad (6.30)$$

Concentración del gasóleo.

$$C_{Af} = \frac{Py_A}{RT} = \frac{(0.802 \text{ atm})(0.849)}{\left(0.08205 \frac{\text{atm lt}}{\text{gmol}^\circ\text{K}}\right)(773.15)^\circ\text{K}} \frac{1 \text{ lt}}{1000 \text{ cm}^3} = 1.073 \times 10^{-5} \frac{\text{gmol}}{\text{cm}^3}$$

Coefficiente de difusión molecular.

Se calculó mediante la fórmula de Chapman-Enskog (Satterfield y Sherwood, 1963), la cual es adecuada para evaluar coeficientes de difusión molecular en sistemas que involucren hidrocarburos (Smith, 1990):

$$D_{go-N_2} = \frac{0.0018583T^{3/2}}{P\sigma_{go-N_2}^2\Omega_D} \left(\frac{1}{PM_{go}} + \frac{1}{PM_{N_2}} \right)^{1/2} \quad (6.31)$$

Los parámetros de Lennard-Jones para el nitrógeno (N₂) son (Satterfield y Sherwood, 1963):

$$\sigma = 3.681$$

$$\varepsilon/k_b = 91.5^\circ K$$

$$\Omega_D = 0.7642.$$

Los parámetros de Lennard-Jones para el gasóleo se pueden calcular con las siguientes expresiones (Satterfield y Sherwood, 1963):

$$\sigma = 0.84 W_c^{1/3} = 0.841 \left[\left(3.327 \frac{cm^3}{g} \right) \left(377 \frac{g}{gmol} \right) \right]^{1/3} = 9.07$$

$$\frac{\varepsilon}{k_b} = \frac{T_c}{1.3} = \frac{853.4}{1.3} = 656.46^\circ K$$

finalmente:

$$\sigma_{go-N_2} = \frac{\sigma_{go} + \sigma_{N_2}}{2} = \frac{9.07 + 3.681}{2} = 6.376 \text{ \AA}$$

$$\frac{\varepsilon_{go-N_2}}{k_b} = \left[\left(\frac{\varepsilon_{go}}{k_b} \right) \left(\frac{\varepsilon_{N_2}}{k_b} \right) \right]^{1/2} = [(656.46)(91.5)]^{1/2} = 245.084^\circ K$$

$$\frac{k_b T}{\varepsilon_{go-N_2}} = \frac{(500 + 273.15)^\circ K}{245.084^\circ K} = 3.155$$

De tablas (Satterfield y Sherwood, 1963), con el valor de $k_b T/\varepsilon=3.155$ se obtiene el valor de $\Omega_D=0.9367$. Sustituyendo estos valores en la ecuación (6.31) se tiene:

$$D_{go-N_2} = \frac{0.0018583(773.15)^3}{(0.802)(6.376)^2(0.9367)} \left(\frac{1}{377} + \frac{1}{28.01} \right)^{1/2} = 0.2562 \frac{cm^2}{seg}$$

Número de Schmidt.

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} = \frac{5.98 \times 10^{-5} \text{ g/cm seg}}{\left(5.05 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3 \right) \left(0.2562 \text{ cm}^2/\text{seg} \right)} = 0.046$$

Factor j_D .

Para $Re < 190$ (en este caso $Re = 17.26$) y partículas esféricas, se puede usar la siguiente expresión para calcular j_D (Froment y Bischoff, 1990):

$$j_D = 1.66 Re^{-0.51} = 1.66 (17.26)^{-0.51} = 0.388$$

El mismo resultado se obtiene de manera gráfica (Fig. 2.1, pág. 33) con el libro de Satterfield y Sherwood (1963).

Area superficial externa.

Para una partícula esférica el área superficial externa se calcula de la siguiente manera (Smith, 1990):

$$a_{se} = \frac{6}{\rho_c d_p} = \frac{6}{\left(0.89 \text{ g/cm}^3 \right) \left(7.2 \times 10^{-3} \text{ cm} \right)} = 936.33 \text{ cm}^2/\text{g}$$

Velocidad de reacción.

Se consideró la operación del reactor MAT en régimen integral, ya que las conversiones obtenidas fueron superiores al 60% peso (Apéndices D-G). Por lo tanto, la ecuación que representa el comportamiento de la reacción es (Doraiswamy y Sharma, 1984):

$$\frac{W}{(F_m)_A} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(r_A)} \quad (6.32)$$

Según la ecuación anterior, la velocidad de reacción para el gasóleo (A) se puede determinar mediante la diferenciación de la gráfica de los datos de x_A vs $W/(F_m)_A$.

Para construir esta gráfica se consideraron todos los resultados obtenidos con la carga típica (CT) a 500°C, como se observa en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Datos de los experimentos con la carga típica a 500°C

$(F_W)_A$ (g/seg)	$(F_m)_A$ (g/hr)	$W/(F_m)_A$ (g _{cat} hr/g)	x_A (g/g)
0.0533	191.88	0.0208	0.6750
0.0178	64.08	0.0624	0.7124
0.0106	38.16	0.1048	0.7390
0.0084	30.24	0.1323	0.7516
0.0067	24.12	0.1658	0.7645

En la Figura 6.11 se representan en forma gráfica los valores de la Tabla 6.4. En esta figura, el símbolo (○) representa los valores experimentales y la línea continua (—), el ajuste de estos mismos datos a una ecuación polinomial del tipo:

$$x_A = a_0 + a_1 \left(\frac{W}{F_{mA}} \right) + a_2 \left(\frac{W}{F_{mA}} \right)^2 + a_3 \left(\frac{W}{F_{mA}} \right)^3 + a_4 \left(\frac{W}{F_{mA}} \right)^4 + \dots \quad (6.33)$$

La velocidad de reacción se puede obtener al derivar la ecuación (6.33) con respecto a $W/(F_m)_A$ de la siguiente manera (Fogler, 1992). Cabe mencionar que estas ecuaciones son válidas únicamente para el intervalo de conversiones y relaciones $W/(F_m)_A$ con que fueron desarrolladas.

$$(r_A) = \frac{dx_A}{d\left(\frac{W}{F_{mA}}\right)} = a_1 + 2a_2\left(\frac{W}{F_{mA}}\right) + 3a_3\left(\frac{W}{F_{mA}}\right)^2 + 4a_4\left(\frac{W}{F_{mA}}\right)^3 \quad (6.34)$$

El mejor ajuste se logró con un polinomio de cuarto orden (coeficiente de correlación: $r^2=0.999$), por lo que la ecuación de velocidad de reacción es:

$$(r_A) = 1.181172 - 6.318164\left(\frac{W}{F_{mA}}\right) - 18.333297\left(\frac{W}{F_{mA}}\right)^2 + 176.9102\left(\frac{W}{F_{mA}}\right)^3 \quad (6.35)$$

La velocidad de reacción para el caso estudiado ($W/(F_m)_A = 0.0624 \text{ g}_{\text{cat}}\text{hr/g}$) se puede calcular con la ecuación (6.35), resultando que $(r_A) = 1.1282 \text{ g/g}_{\text{cat}} \text{ hr}$. Al dividir entre el peso molecular del gasóleo ($PM_A = 377 \text{ g/gmol}$) se tiene finalmente que:

$$(-r_A) = \frac{1.1282 \text{ g}_{\text{cat}}\text{hr}}{377 \text{ g}_{\text{mol}}} = 2.99 \times 10^{-3} \frac{\text{gmol}}{\text{g}_{\text{cat}}\text{hr}}$$

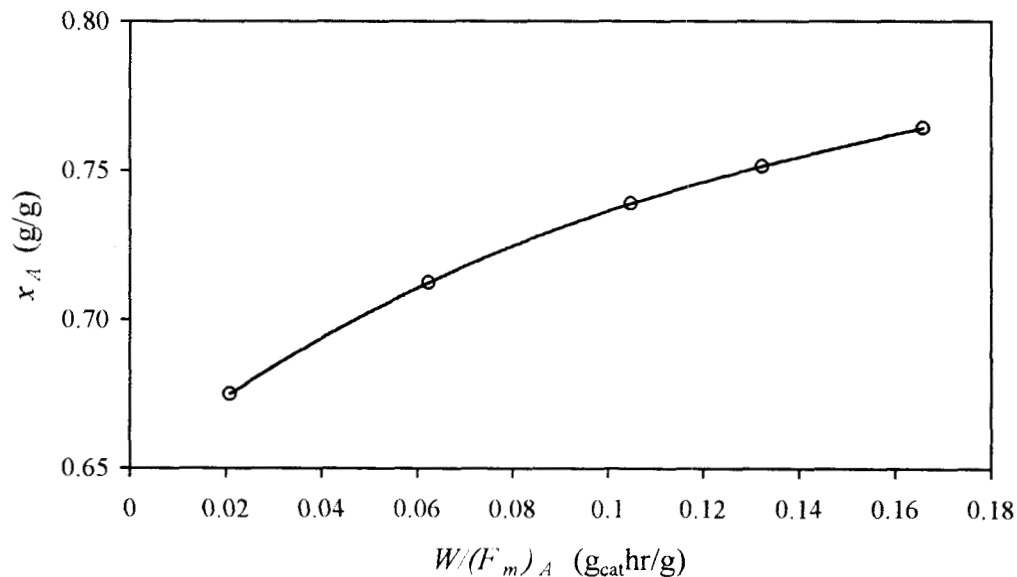


Figura 6.11. Resultados del reactor MAT para la CT a 500°C

Sustituyendo los valores anteriores en la ecuación (6.29) se tiene:

$$(C_{Af} - C_{As}) = \frac{\left(2.99 \times 10^{-3} \frac{\text{gmol}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{hr}}\right) \left(5.05 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) (0.046)^{2/3}}{\left(936.33 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}_{\text{cat}}}\right) (0.388) \left(0.1434 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{seg}}\right)} \frac{1 \text{ hr}}{3600 \text{ seg}} = 1.034 \times 10^{-11} \frac{\text{gmol}}{\text{cm}^3}$$

y finalmente, al sustituir en la ecuación (6.30):

$$\frac{(C_{Af} - C_{As})}{C_{Af}} \times 100 = \frac{1.034 \times 10^{-11}}{1.073 \times 10^{-5}} \times 100 = 1 \times 10^{-4}$$

Como esta relación es bastante menor a 5%, se puede concluir que los efectos de difusión externa no estuvieron presentes en la reacción estudiada.

6.5.4. Transporte interno.

Para una operación isotérmica, el efecto de la difusión interna se puede evaluar con el Módulo de Thiele (ϕ), que incluye la constante de rapidez de reacción. Como aún no se conoce el valor de dicha constante se puede emplear un Módulo de Thiele Modificado (Satterfield, 1980; Froment, 1990):

$$\phi_s^2 = \frac{r_p^2 \rho_c(r)}{D_{ef} C_{As}} \quad (6.36)$$

Coficiente de difusión efectiva.

La difusividad efectiva (D_{ef}) se puede evaluar como (Doraiswamy y Sharma, 1984):

$$D_{ef} = \frac{D_c \theta}{\tau} \quad (6.37)$$

donde

$$\frac{1}{D_c} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} \quad (6.38)$$

El coeficiente de difusión molecular ya se calculó anteriormente: $D_{AB}=0.2562 \text{ cm}^2/\text{seg}$.

Para determinar el coeficiente de difusión Knudsen se necesita el radio de poro. En el caso de los catalizadores de FCC, éstos se integran por una matriz y la zeolita. La matriz actúa como soporte y la zeolita está distribuida de manera homogénea en dicha matriz. Además, la matriz cataliza también algunas reacciones de desintegración a baja escala (Woltermann y col, 1993). Debido a esto para calcular D_K se usó el radio promedio de poro de la partícula.

El coeficiente de difusión Knudsen se evaluó de la siguiente manera (Satterfield y Sherwood, 1963):

$$D_K = 9700 r_p \left(\frac{T}{PM} \right)^{0.5} = 9700 \left(2.44 \times 10^{-7} \text{ cm} \right) \left(\frac{773.15}{377} \right)^{0.5} = 3.39 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

Con la ecuación (6.38) se puede calcular el coeficiente de difusión combinada (D_c):

$$\frac{1}{D_c} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} = \frac{1}{0.2562} + \frac{1}{3.39 \times 10^{-3}} = 299$$

por lo que : $D_c=3.346 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{seg}$. La tortuosidad (τ) se consideró igual a 4 (Satterfield y Sherwood, 1963). Sustituyendo valores en la ecuación (6.37):

$$D_{ef} = \frac{(3.346 \times 10^{-3})(0.196)}{4} = 1.639 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

de cálculos anteriores se conoce que:

$$C_{Af} = C_{As} = 1.073 \times 10^{-5} \text{ gmol/cm}^3$$

$$(r_A) = 2.99 \times 10^{-3} \text{ gmol/g}_{\text{cat}}\text{hr}$$

por lo que el Módulo de Thiele modificado, según la ecuación (6.36) es:

$$\phi_s^2 = \frac{(3.6 \times 10^{-3})^2 \text{ cm}^2 (0.89 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{cm}^3) (2.99 \times 10^{-3} \text{ gmol/g}_{\text{cat}}\text{hr})}{(1.639 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}) (1.073 \times 10^{-5} \text{ gmol/cm}^3)} \frac{1 \text{ hr}}{3600 \text{ seg}} = 0.005 \quad \text{y} \quad \phi_s = 0.071$$

Mientras más pequeño es el valor del módulo de Thiele, ϕ_s , el gradiente de concentraciones dentro de la partícula catalítica es también más pequeño y el factor de efectividad, η , tiende a la unidad.

Para reacciones de segundo orden, como es el caso de la desintegración catalítica de gasóleos, se considera que no hay efectos de difusión interna cuando $\eta > 0.95$, lo cual se tiene para $\phi_s < 0.3$ (Satterfield, 1980).

En el caso estudiado se determinó un módulo de Thiele inferior a 0.3, por lo que se puede concluir que la reacción de desintegración no está influenciada por la difusión interna, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura (Hari y cols, 1995).

6.5.5. Balance de materia.

El modelo cinético propuesto se incorporó en el modelo del reactor de microactividad, en el cual se efectúa una reacción en fase gas siguiendo un comportamiento ideal de flujo en pistón. Los efectos de transporte de externos e internos, así como la dispersión axial en el reactor se pueden despreciar, como se demostró anteriormente.

Con base en estas suposiciones y empleando la ecuación de diseño de un reactor de flujo en pistón para un elemento diferencial de peso de catalizador dW (Figura 6.10), se tiene lo siguiente (Hill, 1977):

$$F_1^o dx = (-r_1)dW \quad (6.39)$$

La conversión (x) se puede expresar en función del rendimiento de gasóleo ($x=1-y_1$):

$$-F_1^o dy_1 = (-r_1)dW \quad (6.40)$$

Introduciendo el espacio-velocidad ($WHSV$) en la ecuación anterior:

$$WHSV = \frac{1}{\tau} = \frac{F_1^o}{W} \quad (6.41)$$

$$-dy_1 = (-r_1)d\left(\frac{W}{F_1^o}\right) = (-r_1)d\left(\frac{1}{WHSV}\right) = (-r_1)d\tau \quad (6.42)$$

y finalmente

$$-\frac{dy_1}{d\tau} = (-r_1) \quad (6.43)$$

$$-\frac{dy_1}{d\tau} = (-r_1) \quad (6.44)$$

La ecuación anterior de balance de materia se resolvió junto con el modelo cinético (Ecs. 6.18-6.23) empleando el método de Runge-Kutta de cuarto orden, con el fin de evaluar los rendimientos de productos para un grupo de parámetros cinéticos dado a una temperatura constante.

Para determinar los valores óptimos de las constantes cinéticas, se empleó la función objetivo basada en la minimización de la suma del cuadrado de los errores (*SCE*) entre los rendimientos experimentales de productos y los calculados con la ecuación (6.44), de la siguiente manera (n_p es el número de productos de la reacción y n_d , el número de datos experimentales):

$$SCE = \sum_{j=1}^{n_p} \sum_{i=1}^{n_d} (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{calc}})^2 \quad (6.45)$$

Esta función objetivo se resolvió empleando el criterio de mínimos cuadrados con el procedimiento de regresión no lineal basado en el algoritmo de Marquardt (1963), empleando el programa *UWHAUS* desarrollado por Meeter (1966).

6.6. Estrategia para la estimación de parámetros.

6.6.1. Ecuaciones de velocidad de reacción.

La estrategia de estimación de parámetros propuesta requiere de la utilización de las ecuaciones de velocidad de reacción de los modelos de 3 y 4 lumps, además del modelo de 5 lumps propuesto, las cuales se plantearon en secciones previas y se presentan nuevamente en la Tabla 6.5. En todos los casos se empleó el modelo de desactivación de tipo exponencial.

Tabla 6.5. Ecuaciones de velocidad de reacción de los modelos de 3, 4 y 5 lumps

Modelo de 3 lumps	Relación de constantes cinéticas
$(-r_1) = -(k_1 + k_3)y_1^2\phi = -k_0y_1^2\phi$	$k_0 = k_1 + k_3$
$(-r_2) = (k_1y_1^2 - k_2y_2)\phi$	
$(-r_3) = (k_3y_1^2 + k_2y_2)\phi$	
Modelo de 4 lumps	
$(-r_1) = -(k_1 + k_{3,1} + k_{3,2})y_1^2\phi = -k_0y_1^2\phi$	$k_0 = k_1 + k_{3,1} + k_{3,2} = k_1 + k_3$
$(-r_2) = (k_1y_1^2 - k_{2,1}y_2 - k_{2,2}y_2)\phi = (k_1y_1^2 - k_2y_2)\phi$	$k_2 = k_{2,1} + k_{2,2}$
$(-r_3) = (k_{3,1}y_1^2 + k_{2,1}y_2)\phi$	
$(-r_4) = (k_{3,2}y_1^2 + k_{2,2}y_2)\phi$	
Modelo de 5 lumps	
$(r_1) = -(k_1 + k_{3,1,1} + k_{3,1,2} + k_{3,2})y_1^2\phi = -k_0y_1^2\phi$	$k_0 = k_1 + k_{3,1,1} + k_{3,1,2} + k_{3,2} = k_1 + k_3$
$(r_2) = (k_1y_1^2 - k_{2,1,1}y_2 - k_{2,1,2}y_2 - k_{2,2}y_2)\phi = (k_1y_1^2 - k_2y_2)\phi$	$k_2 = k_{2,1,1} + k_{2,1,2} + k_{2,2} = k_{2,1} + k_{2,2}$
$(r_3) = (k_{3,1,1}y_1^2 + k_{2,1,1}y_2 - k_4y_3)\phi$	
$(r_4) = (k_{3,2}y_1^2 + k_{2,2}y_2)\phi$	
$(r_5) = (k_3y_1^2 + k_6y_2 + k_7y_3)\phi$	

6.6.2. Descripción del método.

La lógica del método propuesto es realizar la estimación de los parámetros en forma secuencial. La estrategia inicia con la determinación de los cuatro parámetros del modelo de 3 lumps, k_1 , k_2 , k_3 y k_d (Tabla 6.5).

La estimación de estos parámetros puede realizarse mediante técnicas de regresión no lineal, en este caso se utilizó el algoritmo propuesto por Marquardt (1963).

El siguiente paso consiste en estimar los parámetros cinéticos del modelo de 4 lumps, k_1 , $k_{2,1}$, $k_{2,2}$, $k_{3,1}$, $k_{3,2}$ y k_d (Tabla 6.5).

Cabe mencionar que el modelo de 4 lumps desarrollado por Yen y cols (1987) es una extensión al modelo de 3 lumps propuesto por Weekman (1968).

En ambos modelos existen rutas de reacción similares, como se ilustra en la Tabla 6.6. Por ejemplo, la desintegración de gasóleo a gasolina se da por la constante cinética k_1 en ambos modelos. Además, la desintegración de gasóleo a gases+coque en el modelo de 3 lumps corresponde a las reacciones separadas de gasóleo a gases y gasóleo a coque para el modelo de 4 lumps.

Tabla 6.6. Rutas de reacción de los modelos de 3 y 4 lumps

3 lumps	k	4 lumps	k
Gasóleo → Gasolina	k_1	Gasóleo → Gasolina	k_1
Gasóleo → Gas+Coque	k_3	Gasóleo → Gases	$k_{3,1}$
		Gasóleo → coque	$k_{3,2}$
Gasolina → Gas+Coque	k_2	Gasolina → Gases	$k_{2,1}$
		Gasolina → coque	$k_{2,2}$

Sin embargo, en la estimación de los parámetros del modelo de 3 lumps, ya se conocen los valores de k_1 , k_2 , k_3 y k_d , donde:

$$k_2 = k_{2,1} + k_{2,2} \quad (6.46)$$

$$k_3 = k_{3,1} + k_{3,2} \quad (6.47)$$

En consecuencia, el problema original en el modelo de 4 lumps se reduce de estimar dos en lugar de seis parámetros.

Este mismo procedimiento se repite con el modelo de 5 lumps. En este caso ya se conocen seis parámetros determinados en forma secuencial con los modelos de 3 y 4 lumps, k_1 , $k_{2,1}$, $k_{2,2}$, $k_{3,2}$, k_d y $k_{2,1,1}$ ó $k_{2,1,2}$ y $k_{3,1,1}$ ó $k_{3,1,2}$ y solamente tres se desconocen, y $k_{2,1,1}$ ó $k_{2,1,2}$ y $k_{3,1,1}$ ó $k_{3,1,2}$ y k_4 .

6.6.3. Ventajas y limitaciones del método de estimación.

El método de estimación de parámetros en forma secuencial propuesto para determinar los parámetros de modelos cinéticos en las reacciones de desintegración catalítica disminuye el número de parámetros simultáneos a estimar (Tabla 6.7).

Tabla 6.7. Parámetros simultáneos a estimar en los modelos cinéticos

Lumps	Estimación	Estimación
	Original (EO)	Secuencial (ES)
3	4	4
4	6	2
5	9	3

Debido al gran número de parámetros cinéticos involucrados en las reacciones del proceso de desintegración catalítica FCC, el método secuencial propuesto es muy conveniente ya que se incrementa la probabilidad de obtener un solo grupo de parámetros que satisfagan la función objetivo que se está minimizando, que en este caso fue la suma del cuadrado de los errores entre los rendimientos de productos experimentales y los calculados.

Es importante hacer notar que no se tuvieron problemas de convergencia durante la aplicación de este método.

En el estudio de la cinética de las reacciones de desintegración catalítica se ha empleado la metodología de lumping desde hace muchos años. Algunos de los productos se agrupan y se tratan cinéticamente como una sola especie química con diferentes órdenes de reacción.

La debilidad de estos modelos es que las constantes cinéticas dependen de las propiedades de la carga y tipo de catalizador, sin embargo, son los más comúnmente empleados en el modelamiento de reactores industriales.

La inmensa complejidad del gasóleo de carga a FCC hace extremadamente difícil su caracterización y descripción de la cinética a nivel molecular, es aquí donde las técnicas de

agrupamiento por pseudocomponentes encuentran su utilidad práctica. Sin embargo, con el fin de mejorar las estimaciones, se debe disponer de suficiente información experimental, ya que mientras mayor sea el número de datos experimentales en comparación con los parámetros desconocidos, el error en las estimación de los mismos será más pequeño.

6.6.4. Aplicación del método de estimación.

Empleando la información experimental obtenida en la planta de microactividad y siguiendo la metodología de estimación detallada anteriormente, se obtuvieron los parámetros cinéticos del modelo propuesto de 5 lumps para cada una de las cargas y a las diferentes temperaturas de reacción estudiadas.

En la Tabla 6.8 se muestra un ejemplo de los resultados obtenidos en la estimación de los parámetros cinéticos a 500°C para la carga típica (CT).

También se presentan los parámetros estimados empleando la estimación original (EO) para los modelos de 4 y 5 lumps, los cuales presentaron valores muy similares en comparación con los estimados secuencialmente (ES).

La ventaja principal de la estimación secuencial (ES) sobre la estimación original (EO) es que no se tienen problemas de inicialización de parámetros, puesto que con la función objetivo (SCE) siempre se obtuvo a un mínimo global.

Lo anterior se demostró mediante un análisis de sensibilidad de parámetros, por ejemplo, en la Figura 6.12 se presenta la sensibilidad de la constante k_1 sobre la función objetivo para una variación de su valor óptimo de $\pm 20\%$. Se puede observar que el mínimo global se presenta en el valor óptimo de k_1 (0% de variación). Un comportamiento similar se tuvo para las demás constantes.

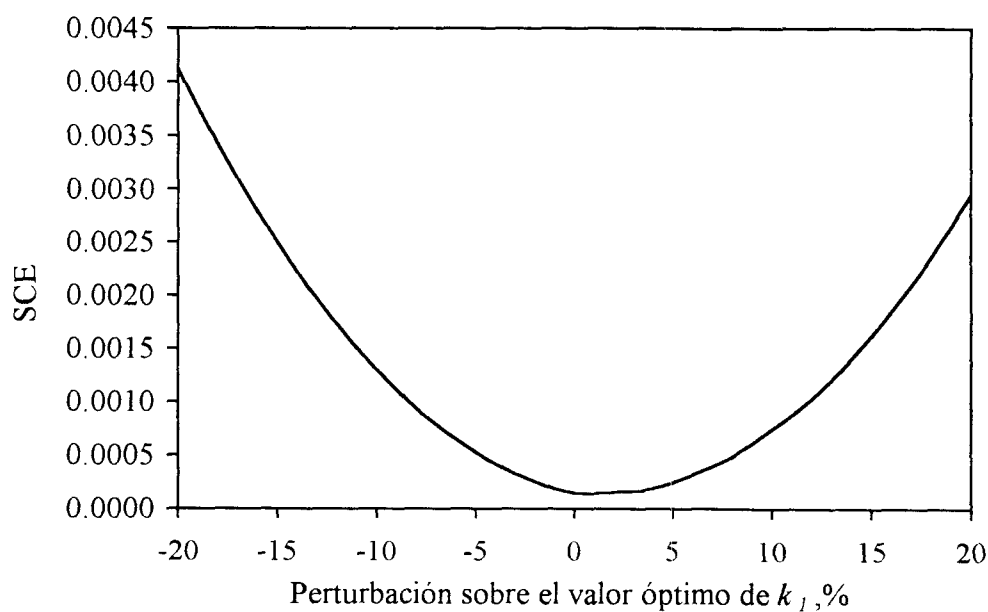
Al emplear la estimación original (EO), estimando simultáneamente todos los parámetros, se tuvieron problemas para asignar los valores iniciales de los parámetros cinéticos, ya que éstos convergían a diferentes mínimos locales.

La convergencia a un mínimo global se logró solamente al inicializar los parámetros con valores con órdenes de magnitud similares a los determinados con la estimación secuencial.

Tabla 6.8. Parámetros cinéticos a 500°C empleando la carga típica

Parámetro	Reacción	3 Lumps	4 Lumps	4 Lumps	5 Lumps	5 Lumps
		ES ⁽¹⁾	ES ⁽¹⁾	EO ⁽²⁾	ES ⁽¹⁾	EO ⁽²⁾
k_1	$GO \rightarrow Gna$	0.1942	0.1942	0.1947	0.1942	0.1945
k_2	$Gna \rightarrow Gases+Coque$	0.0093				
$k_{2,1}$	$Gna \rightarrow Gases$		0.0093	0.0089		
$k_{2,1,1}$	$Gna \rightarrow Gas LP$				0.0061	0.0059
$k_{2,1,2}$	$Gna \rightarrow Gas Seco$				0.0032	0.0035
$k_{2,2}$	$Gna \rightarrow Coque$		2×10^{-8}	1×10^{-8}	2×10^{-8}	2×10^{-8}
k_3	$GO \rightarrow Gases+Coque$	0.0488				
$k_{3,1}$	$GO \rightarrow Gases$		0.0348	0.0365		
$k_{3,1,1}$	$GO \rightarrow Gas LP$				0.0347	0.0350
$k_{3,1,2}$	$GO \rightarrow Gas Seco$				0.0001	0.0001
$k_{3,2}$	$GO \rightarrow Coque$		0.0140	0.0139	0.0140	0.0137
k_4	$Gas LP \rightarrow Gas Seco$				0.0200	0.0202
k_d		0.0875	0.0875	0.0874	0.0875	0.0873

GO : Gasóleo, Gna : Gasolina, ⁽¹⁾ ES: Estimación Secuencial. ⁽²⁾ EO: Estimación Original


 Figura 6.12. Análisis de sensibilidad del parámetro k_1

Varios autores han encontrado que la constante cinética para la desintegración de gasolina a gases+coque es muy pequeña comparada con la demás constantes (ver datos compilados por Forissier y Bernard, 1989). En este trabajo se demostró que la constante cinética que realmente tiene un valor pequeño en comparación con las otras, es la de la desintegración de gasolina a coque como se observa en la Tabla 6.8 ($k_{2,2}$ en los modelos de 4 y 5 lumps).

Este comportamiento también fue encontrado por Oliveira y Biscaia (1989) cuando usaron un modelo de 4 lumps para describir la desintegración de gasolina.

En la Tabla 6.9 se presentan algunos resultados de selectividad hacia productos dadas por la relación de constantes cinéticas k_i/k_0 , los cuales están de acuerdo a lo reportado en la literatura.

Las selectividades hacia Gas LP y Gas seco presentaron valores de 0.656 y 0.344 respectivamente ($k_{2,1,1}/k_2$ y $k_{2,1,2}/k_2$) a 500°C con respecto a la desintegración global de gasolina.

En el Apéndice H se detallan los valores de las constantes cinéticas evaluadas siguiendo el procedimiento descrito anteriormente para las cuatro cargas estudiadas a las diferentes temperaturas de reacción.

Tabla 6.9. Selectividad hacia productos de FCC

Selectividad	Este trabajo	Datos de la literatura	
k_1/k_0	0.799 ⁽¹⁾	0.78 ⁽¹⁾	Corella y cols, 1986
		0.75 ⁽¹⁾	Kraemer y de Lasa, 1988
$k_{3,1}/k_0$	0.143 ⁽¹⁾	0.164 ⁽²⁾	Lee y cols, 1989
$k_{3,2}/k_0$	0.058 ⁽¹⁾	0.064 ⁽²⁾	Lee y cols, 1989

(1) 500°C, (2) 482°C

6.7. Desarrollo de correlaciones para predecir el efecto de la composición de la carga sobre las constantes cinéticas.

6.7.1. Correlaciones propuestas para el modelo de 3 lumps.

Empleando la información experimental reportada por Nace y cols (1971), en este trabajo se desarrollaron correlaciones para evaluar en las constantes k_1 , k_2 , k_3 y k_d , a partir de la concentración de azufre y nitrógeno total, además del contenido de carbones aromáticos y la relación carbones parafínicos/carbones aromáticos.

Es de mencionar que el nitrógeno básico tiene un mayor efecto sobre la desactivación del catalizador comparado con el nitrógeno total. Sin embargo, la información experimental reportada por Nace y cols (1971), que se empleó para desarrollar las correlaciones, sólo incluía el nitrógeno total de la carga. Las ecuaciones resultantes fueron las siguientes:

$$k_1 = 278.926 C_A^{-0.9} \left(\frac{C_P}{C_N} \right)^{-0.151} S^{0.068} N^{0.018} \quad (6.48)$$

$$k_2 = 3.02 - \frac{7.583}{C_A} - 0.071 \ln \left(\frac{C_P}{C_N} \right) + 0.485 S - 16.727 N \quad (6.49)$$

$$k_3 = 32.801 C_A^{-0.708} \left(\frac{C_P}{C_N} \right)^{0.072} S^{0.034} N^{0.045} \quad (6.50)$$

$$k_d = 29.01 C_A^{0.139} \left(\frac{C_P}{C_N} \right)^{0.033} S^{-0.002} N^{0.1} \quad (6.51)$$

En las Figuras 6.13-6.16 se muestra una comparación de las constantes cinéticas calculadas con las ecuaciones anteriores y los datos experimentales, donde además se incluyen los cálculos con la ecuaciones reportadas por Nace y cols (1971).

En estas figuras, el símbolo (●) representa los cálculos de las k 's con las correlaciones propuestas en este trabajo.

Para cuestiones de comparación, también se evaluaron las ecuaciones para k_2 y k_d siguiendo la funcionalidad propuesta por Nace y cols (1971).

$$k_2 = a_2 \left(\frac{A}{N}\right)^{b_2} = 1.9 \left(\frac{A}{N}\right)^{-0.11} \quad (6.52)$$

$$k_d = a_d \left(\frac{A}{N}\right)^{b_d} = 31 \left(\frac{A}{N}\right)^{-0.22} \quad (6.53)$$

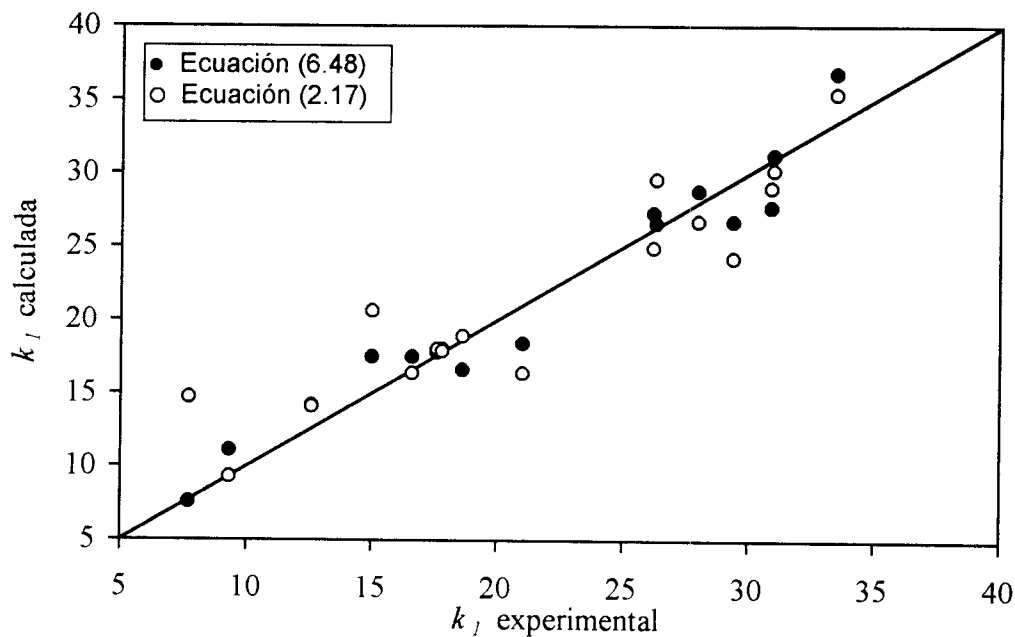


Figura 6.13. Comparación en la predicción de k_1

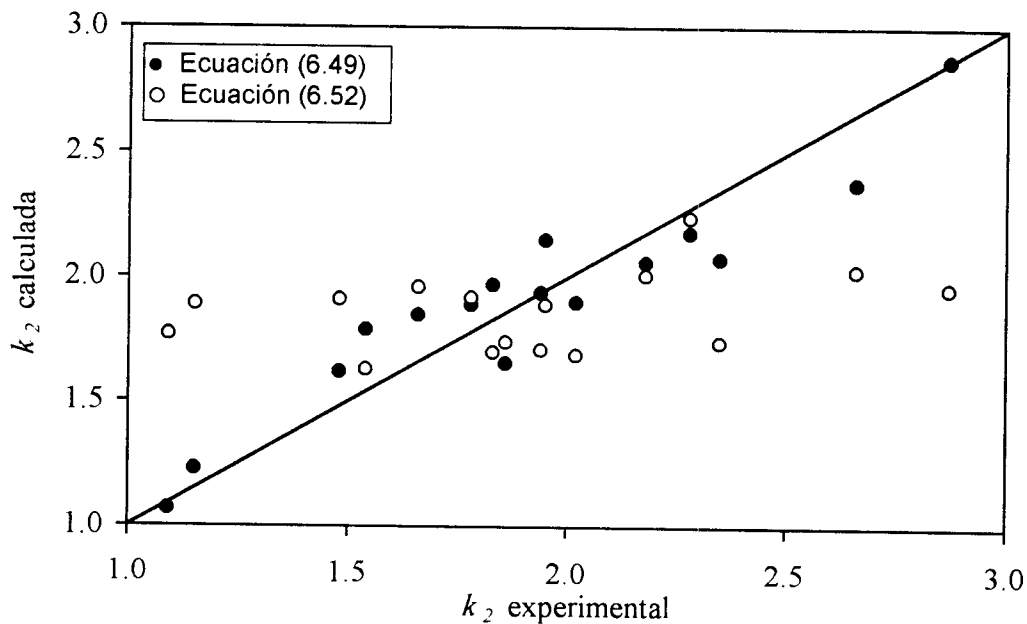


Figura 6.14. Comparación en la predicción de k_2

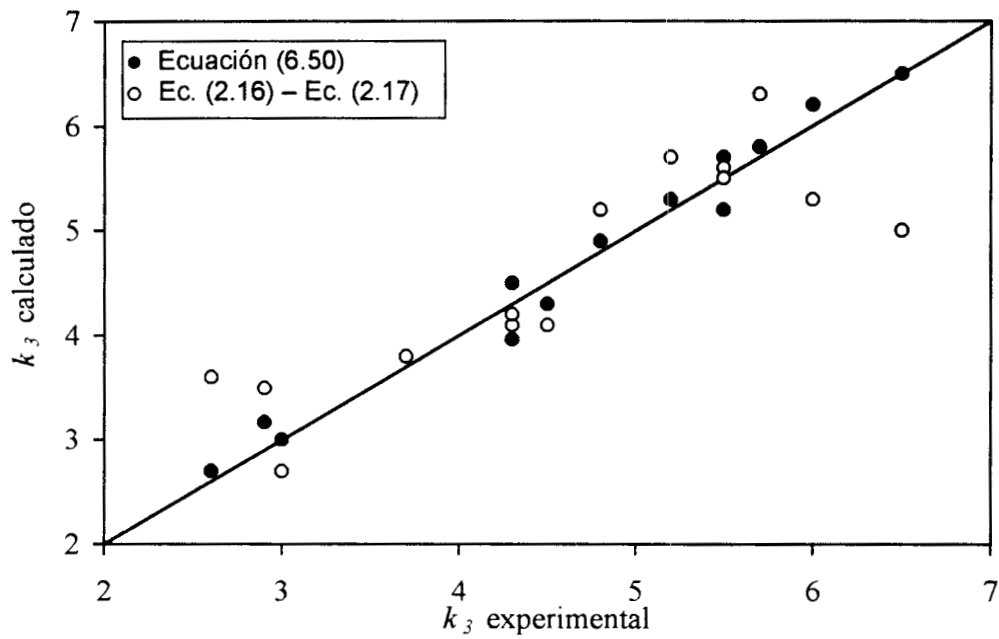


Figura 6.15. Comparación en la predicción de k_3

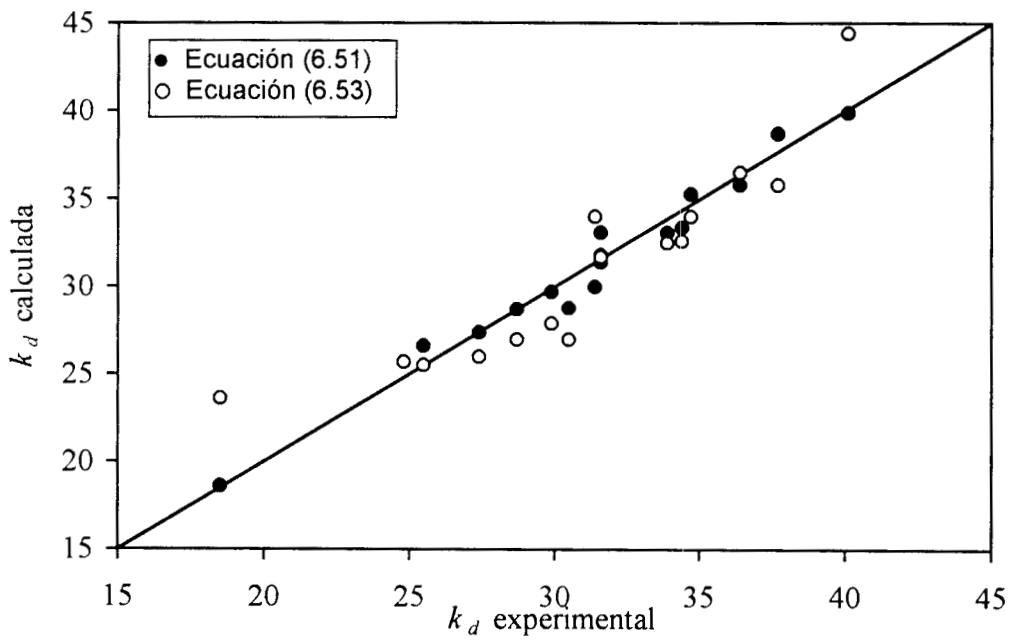


Figura 6.16. Comparación en la predicción de k_d

De la Figura 6.14 se puede observar que la ecuación (6.52) resulta ineficiente para calcular la constante k_2 , lo cual fue encontrado previamente por Voltz y cols.

Los coeficientes de correlación (r) resultantes al graficar los valores experimentales vs los calculados con las ecuaciones propuestas resultaron mayores a 0.93 con un error (E) entre las constantes cinéticas calculadas y las experimentales menor a 1.6 %.

Para las ecuaciones propuestas por Voltz y cols, se tuvieron valores de $r > 0.84$ (excepto para k_2 , la cual presentó el valor más bajo de r , 0.28) y errores menores a 2.8 %.

La Figura 6.17 es un ejemplo de la aplicación de las ecuaciones anteriores (6.48-6.51), en donde se representa el efecto del contenido de aromáticos, nitrógeno y azufre sobre la constante k_1 , para una relación C_A/C_N de 2.5.

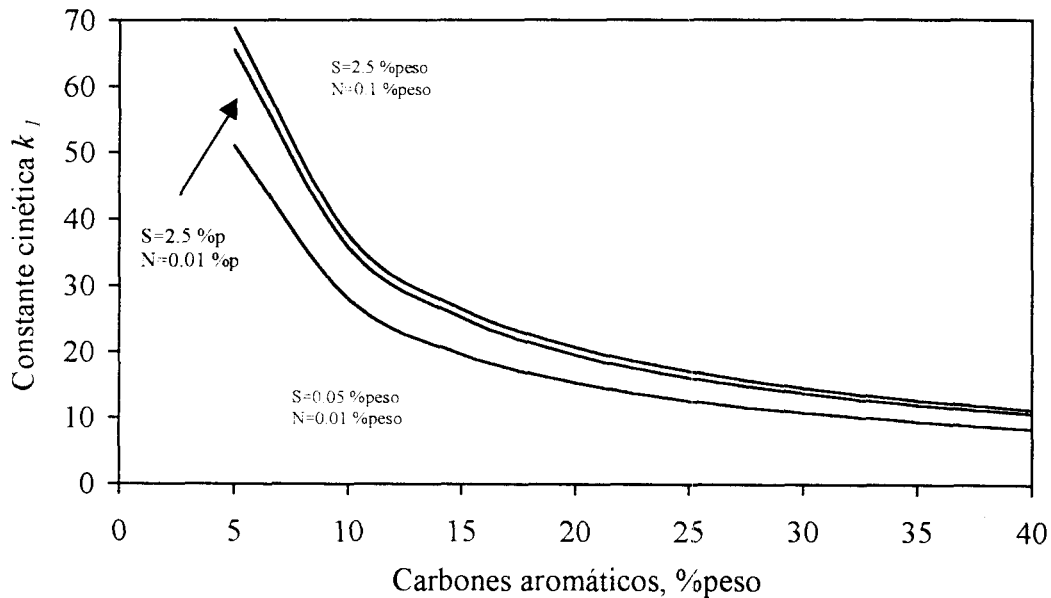


Figura 6.17. Efecto de la concentración de aromáticos, azufre y nitrógeno sobre k_1 para $C_P/C_N=2.5$

Se puede observar una fuerte influencia de la concentración de azufre y menor efecto para la concentración de nitrógeno. Sin embargo, es evidente que ambas deben incluirse en las correlaciones para obtener mayor precisión en las constantes cinéticas.

En la Figura 6.17 también se observa que al incrementar el contenido de azufre o de nitrógeno, la constante cinética k_I aumenta, lo cual implicaría que un gasóleo con mayor concentración de contaminantes proporcionaría mayor rendimiento de gasolina.

Este comportamiento en realidad no es así, puesto que al modificar las concentraciones de azufre o nitrógeno también se altera la distribución de carbones (C_A y C_P/C_N), y el efecto global de estos cambios sobre la constante k_I , sería una reducción de la misma.

En la Tabla 6.10 se presentan los valores de las constantes cinéticas determinadas con las propiedades de las cargas presentadas en la Tabla 5.3, en donde se confirma lo mencionado anteriormente.

Tabla 6.10. Efecto de las propiedades de la carga sobre la constante k_I .

Propiedades	Carga Ligera (CL)	Carga Típica (CT)	Carga Pesada (CP)	Carga Extra Pesada (CEP)
S , %peso	0.53	1.98	2.10	2.56
N , %peso	0.0580	0.0877	0.0915	0.1340
C_A , %peso	17.2	19.6	20.3	25.8
C_P/C_N	3.12	3.16	3.15	4.34
Constante k_I	16.515	16.149	15.729	12.326

6.7.2. Validación de las correlaciones con información experimental.

Para validar las correlaciones desarrolladas, se realizaron corridas experimentales en la planta MAT a una temperatura de reacción de 520°C, relación catalizador/aceite (C/O) de 5 y $WHSV$ de 15.

En la experimentación se empleó el catalizador de equilibrio mencionado en el capítulo 4 (Tabla 5.4) y seis diferentes gasóleos recuperados a escala industrial.

Los gasóleos se seleccionaron para cubrir con un amplio intervalo de valores de sus propiedades físicas y químicas.

En la Tabla 6.11 se muestran las características de estos gasóleos, los cuales están ordenados en forma creciente en cuanto al contenido de carbonos aromáticos.

Tabla 6.11. Propiedades de los gasóleos empleados en la experimentación para validar las correlaciones propuestas para las constantes cinéticas del modelo de 3 lumps

Gasóleo	GO-1	GO-2	GO-3	GO-4	GO-5	GO-6
Propiedad						
Gravedad API	26.5	22.7	19.8	20.3	19.9	20.1
Azufre total, %peso	1.49	2.49	2.17	2.56	2.53	2.62
Nitrógeno total, %peso	0.108	0.129	0.136	0.134	0.135	0.127
Metales (Ni+V), ppm	1.84	0.55	0.81	1.11	1.05	0.85
Peso molecular promedio	330	330	440	386	403	339
Destilación ASTM, °C						
TIE	253	258	383	270	261	260
10 %vol	342	345	426	373	381	322
30 %vol	376	378	450	418	432	382
50 %vol	395	395	470	448	463	427
70 %vol	416	423	497	473	484	457
90 %vol	448	469	531	511	520	502
TFE	480	545	570	557	567	561
Distribución de carbonos por el Método n-d-M						
Parafínicos, %peso	62.06	59.28	61.23	60.31	61.43	56.20
Nafténicos, %peso	19.02	16.68	13.80	13.88	11.98	16.47
Aromáticos, %peso	18.92	24.04	24.97	25.81	26.59	27.33

Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 6.12. En donde se puede observar que la conversión y el rendimiento de gasolina obtenidos se encuentran en el intervalo de valores reportados a escala industrial (61-74 %peso y 42-52 %peso respectivamente).

Tabla 6.12. Resultados de la experimentación a escala MAT sobre la desintegrabilidad de diferentes gasóleos (Condiciones: 520°C, *WHSV* de 15 y *C/O* de 5)

	Gasóleo	GO-1	GO-2	GO-3	GO-4	GO-5	GO-6
Rendimientos, %peso							
Conversión, %peso		74.03	66.44	66.21	68.08	61.33	67.67
ACL		18.18	20.36	17.56	19.91	19.91	24.12
AD		7.79	13.20	16.23	12.01	18.76	8.21
Gasolina		52.11	46.62	46.12	48.24	42.82	44.90
Gases + Coque		21.92	19.92	20.09	19.84	18.51	22.77
Gases		18.07	15.80	15.44	15.47	13.58	16.67
Gas seco		1.95	1.82	2.05	1.82	1.74	2.37
LPG		16.12	13.98	16.12	13.65	11.84	14.30
Coque		3.85	4.02	4.65	4.37	4.93	6.10
Aromáticos en el gasóleo (C_A), %peso		18.92	24.04	24.97	25.81	26.59	27.33
Selectividad a Gasolina, (S_G)		0.7039	0.7017	0.6966	0.7086	0.6982	0.6635
$S_G/C_A \times 100$		3.72	2.92	2.78	2.74	2.63	2.43

Debido a que las constantes cinéticas empleadas para desarrollar las correlaciones están a 482°C (Nace y cols, 1971) y la experimentación en este trabajo sobre la desintegrabilidad de diferentes gasóleos se efectuó a 520°C, fue necesario incluir el efecto de la temperatura de reacción sobre los parámetros cinéticos empleado el modelo de Arrhenius, para lo cual se consideraron los valores de las energías de activación presentadas por Weekman (1968), las cuales corresponden a la misma carga, catalizador y condiciones de operación con que se determinaron las k 's.

Las ecuaciones (6.48)-(6.51) se aplicaron junto con las ecuaciones diferenciales de velocidad de reacción del modelo de tres lumps para determinar las selectividades hacia gasolina y gases+coque para cada una de las cargas.

En la Figura 6.18 se muestra una comparación entre los rendimientos de gasolina y gases+coque experimentales y calculados a los niveles de conversión experimentales.

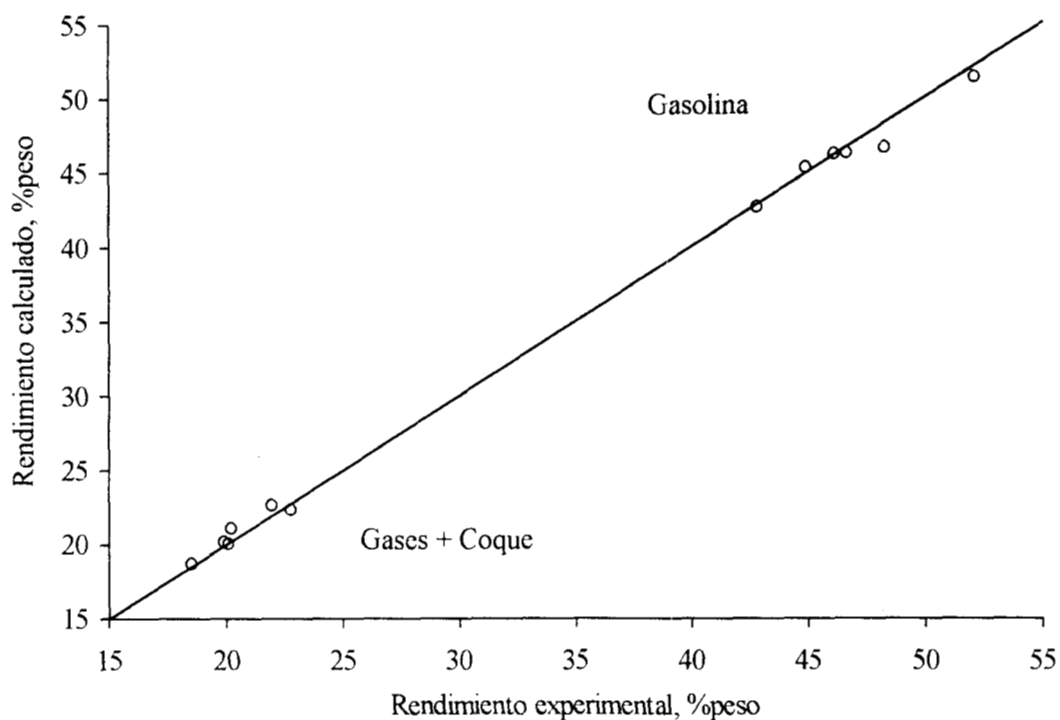


Figura 6.18. Rendimientos de gasolina y gases más coque experimentales y calculados

Las selectividades hacia gasolina (curvas conversión vs rendimiento) para cada carga evaluada se presentan en la Figura 6.19, en donde también se incluyen los rendimientos de gasolina para cada conversión determinada experimentalmente.

Se pueden observar predicciones bastante aceptables con un error absoluto promedio menor de 1.5% con respecto a la información experimental.

El intervalo de conversiones con el mayor cambio en rendimiento de gasolina es de 60 a 85%peso, el cual está dentro de los valores reportados industrialmente.

La carga GO-1, con alto contenido de naftenos y baja en aromáticos, muestra la mejor capacidad de desintegración (74.03 y 52.11 %peso de conversión y rendimiento de gasolina, respectivamente).

La menor desintegrabilidad se observa en las cargas GO-5 y GO-6 debido a la baja y alta concentración de naftenos y aromáticos respectivamente. Este comportamiento concuerda con lo reportado experimentalmente y a escala industrial (Nace y cols, 1971; Sadeghbiegi, 1995).

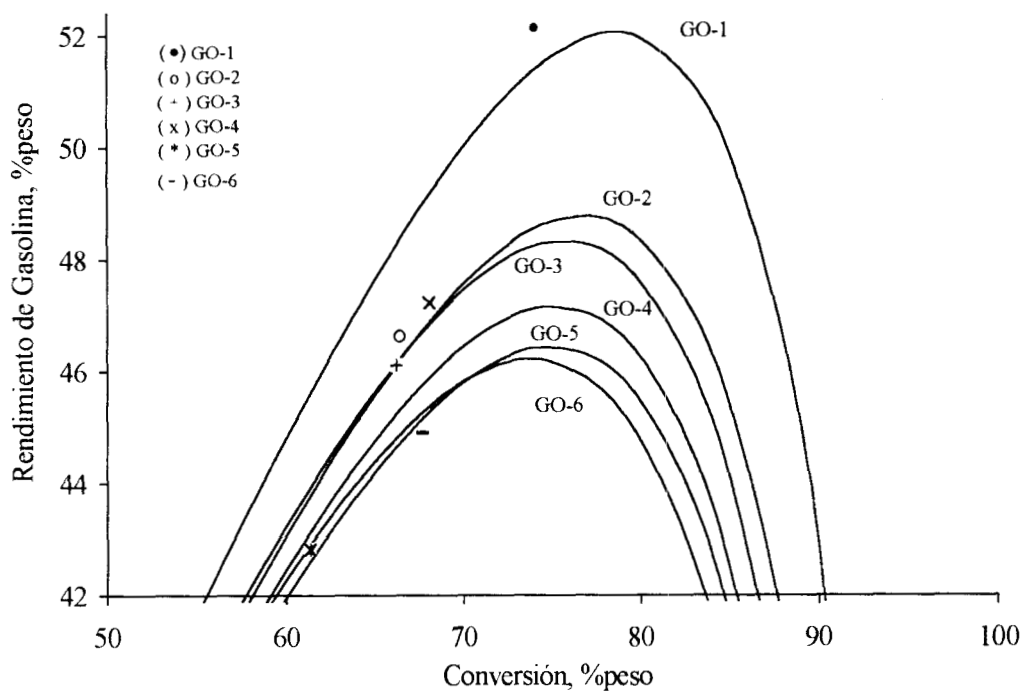


Figura 6.19. Conversión vs rendimiento de gasolina.

En la Tabla 6.12 se observa que la carga GO-1 produce menos coque que las otras, y la carga GO-6 presenta el mayor rendimiento de coque debido a sus bajos y altos contenidos de aromáticos, respectivamente.

Además, de la Tabla 6.11 se nota que las cargas GO-1 y GO-2 presentan temperaturas de ebullición al 90 %vol de 448 y 469°C, y ambas producen menos coque comparadas con las demás (Tabla 6.12).

La selectividad hacia gasolina, calculada como la relación rendimiento/conversión, muestra una relación lineal con respecto a la concentración de aromáticos en la carga. Esto

se puede evaluar como la relación selectividad/aromáticos como se muestra en la Tabla 6.12 y en la Figura 6.20.

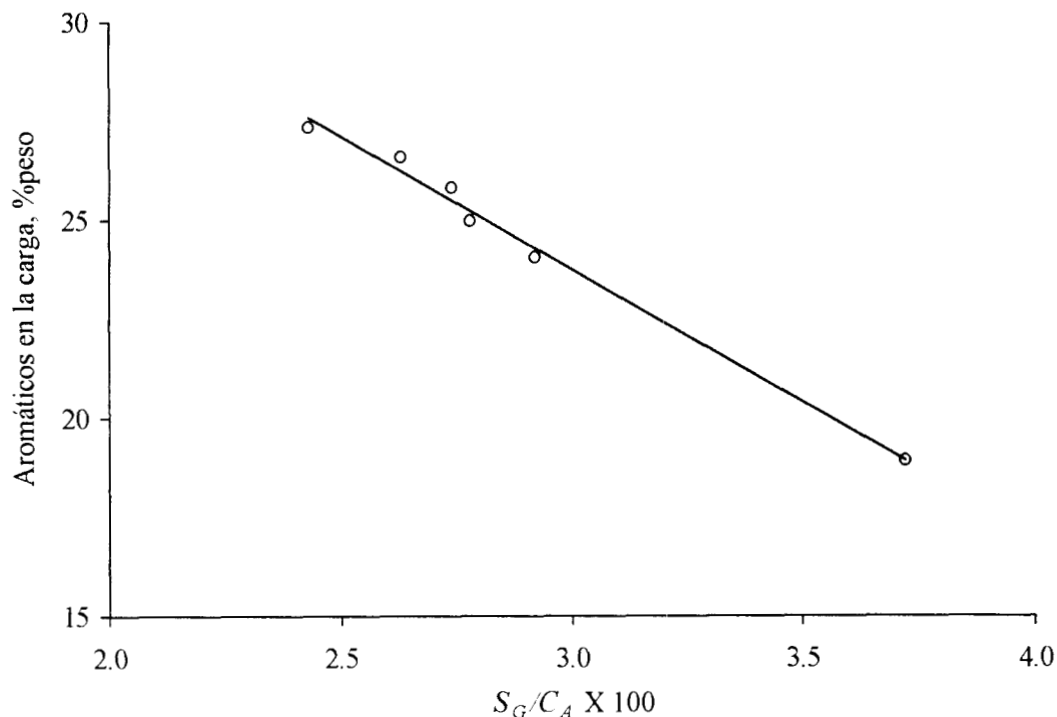


Figura 6.20. Dependencia de la selectividad con la concentración de aromáticos en la carga

6.7.3. Correlaciones para el modelo cinético propuesto.

Las constantes cinéticas calculadas para el modelo propuesto en este trabajo (Apéndice H) y las propiedades de cada una de las cargas estudiadas, CL, CT, CP y CEP (Tabla 5.3), se correlacionaron de manera similar al modelo de 3 lumps. Para esto se mantuvo la misma funcionalidad de las k 's respecto a la concentración de azufre y nitrógeno y a la distribución de carbonos.

$$k_i = f\left(C_A, \frac{C_P}{C_N}, S, N\right) \quad (6.54)$$

Se eligió una temperatura de 500°C para determinar las correlaciones, ya que ésta es la temperatura de reacción intermedia a la cual se realizaron las evaluaciones experimentales. Las funciones empleadas son las siguientes:

$$k_i = aC_A^b \left(\frac{C_P}{C_N} \right)^c S^d N^e \quad (6.55)$$

$$k_i = a + \frac{b}{C_A} + c \ln \left(\frac{C_P}{C_N} \right) + dS + eN \quad \text{para } k_{2,1,1} \text{ y } k_{2,1,2} \quad (6.56)$$

En la Tabla 6.13 se detallan los valores de las constantes a , b , c , d y e , obtenidas mediante un análisis de regresión no lineal.

Tabla 6.13. Constantes para evaluar los parámetros en función de las propiedades de la carga para el modelo cinético propuesto

Parámetro	a	b	c	d	e
k_1	211571.8	-3.30782	0.28393	-0.25281	1.73361
$k_{2,1,1}$	-0.00947	0.04465	0.02505	0.00404	-0.26841
$k_{2,1,2}$	0.01224	0.11539	-0.02816	-0.00516	0.31588
$k_{3,1,1}$	7352.8	-3.30782	0.28939	-0.25281	1.73361
$k_{3,1}$	3.53001	1.54051	1.04119	0.51955	-2.20301
$k_{3,2}$	4.15535	6.15717	-0.86926	0.30302	-2.75841
k_4	1.59962	8.47090	-0.05871	1.00849	-5.56385

Los mismos datos de las constantes cinéticas calculadas para el modelo propuesto y las propiedades de las cargas, se correlacionaron empleando la función propuesta por Nace y cols (1971).

Por ejemplo, para la constante k_1 se determinó la siguiente ecuación:

$$k_1 = a_1 \left(\frac{A}{N} \right)^{b_1} = 0.19 \left(\frac{A}{N} \right)^{-0.24} \quad (6.57)$$

En la Tabla 6.14 se muestra una comparación de los resultados obtenidos en la predicción de la constante k_1 empleando la correlación desarrollada en este trabajo y la obtenida empleando la funcionalidad de Nace y cols (1971).

Como se puede observar el error promedio en las estimaciones de k_1 para las cuatro cargas empleando las correlaciones propuestas es de 0.68%, y para las reportados por Nace y cols (1971), de 2.56%.

Una desventaja adicional de las correlaciones de Nace y cols, es que, como ellos mismos lo reportaron, no es posible predecir la constante de desintegración de la gasolina (k_2) con una función similar a la ecuación (6.57). Lo cual si es posible con las correlaciones propuestas.

Tabla 6.14. Comparación de correlaciones para el cálculo de k_1

Carga	Nace y cols			Este trabajo	
	k_1^{exp}	k_1^{calc}	% error	k_1^{calc}	% error
CL	0.2030	0.1972	2.86	0.2017	0.64
CT	0.1942	0.1893	2.52	0.1929	0.67
CP	0.1827	0.1874	2.57	0.1815	0.66
CEP	0.1675	0.1637	2.27	0.1662	0.77
Promedio			2.56		0.68

6.8. Validación del modelo cinético propuesto con información experimental.

Con las constantes cinéticas evaluadas para cada carga en el intervalo de temperaturas de 480-520°C (Apéndice H), se obtuvieron las correspondientes energías de activación para cada reacción mediante el modelo de Arrhenius.

Cabe mencionar que estos valores son aparentes ya que representan al conjunto de energías de activación que se tiene mediante la desintegración de los componentes individuales que constituyen al gasóleo, además de que se determinaron considerando el agrupamiento por pseudocomponentes o lumps, es decir, que estas energías de activación, son una combinación de los valores de las energías de activación de las etapas elementales.

Los valores de las energías de activación aparentes fueron bastante similares para las cuatro cargas. En la Tabla 6.15 se presenta un promedio de las mismas.

Tabla 6.15. Energías de activación aparentes para el modelo cinético propuesto

Parámetro	Reacción	E_A (Kcal/mol)	
		Este trabajo	Literatura
k_0	$GO \rightarrow \text{Productos}$	13.2	9 – 27
k_1	$GO \rightarrow \text{Gna}$	13.7	10 – 36
k_2	$\text{Gna} \rightarrow \text{Gases} + \text{Coque}$	15.7	15 – 29
$k_{2,1}$	$\text{Gna} \rightarrow \text{Gases}$	15.5	13 – 18
$k_{2,1,1}$	$\text{Gna} \rightarrow \text{Gas LP}$	17.5	-
$k_{2,1,2}$	$\text{Gna} \rightarrow \text{Gas Seco}$	10.8	-
k_3	$GO \rightarrow \text{Gases} + \text{Coque}$	11.1	9 – 18
$k_{3,1}$	$GO \rightarrow \text{Gases}$	12.6	10 – 21
$k_{3,1,1}$	$GO \rightarrow \text{Gas LP}$	12.5	-
$k_{3,1,2}$	$GO \rightarrow \text{Gas Seco}$	11.8	-
$k_{3,2}$	$GO \rightarrow \text{Coque}$	7.6	11 – 15
k_4	$\text{Gas LP} \rightarrow \text{Gas Seco}$	9.5	-

GO: Gasóleo, Gna: Gasolina, Gases: Gas LP+Gas Seco, $k_0=k_1+k_3$, $k_2=k_{2,1}+k_{2,2}$, $k_3=k_{3,1}+k_{3,2}$

De la tabla anterior se puede observar que las energías de activación aparentes se encuentran dentro de los valores reportados en la literatura (ver datos compilados por Forissier y cols, 1989, y Sedran, 1994).

La mayoría de los modelos cinéticos reportados en la literatura no consideran la producción de Gas LP y Gas seco de manera separada, debido a esto es que no existen reportes en la literatura sobre constantes cinéticas o energías de activación aparentes para las reacciones que involucran la formación de estos pseudocomponentes.

La energía de activación aparente de la reacción de desintegración global de la gasolina (Gasolina→Productos, k_2) resultó mayor que para la reacción de desintegración global del gasóleo (Gasóleo→Productos, k_0), 15.7 vs 13.2 Kcal/mol respectivamente, es una relación de 1.2.

Esto concuerda con lo reportado en la literatura: Lee y cols (1989) reportaron que esta relación era 1.4 veces, 17.3 vs 12.4 Kcal/mol y Forissier y Bernard (1989) reportaron energías de activación aparentes de 20.3 y 19.1 Kcal/mol (relación de 1.06) para la desintegración de gasolina y desintegración del gasóleo, respectivamente.

Nace y Voltz (1971) encontraron energías de activación aparentes muy bajas para la desintegración global de gasóleo (5.2 Kcal/mol). Posteriormente, Kraemer y de Lasa (1988) determinaron valores similares (5-6 Kcal/mol) quienes explicaron sus resultados con la posible influencia de un control de la reacción por difusión interna.

En este trabajo, esta reacción presentó una energía de activación aparente de 13.2 Kcal/mol. Lo cual, junto con los cálculos presentados anteriormente, indica que los experimentos fueron efectuados dentro de un régimen cinético.

De esta manera, al conocer las energías de activación aparentes y el valor de las constantes cinéticas a una temperatura, se pueden evaluar dichas constantes a otra temperatura empleando la siguiente ecuación:

$$k_i^T = k_i^{T_{ref}} \exp \left[-\frac{E_{Ai}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (6.58)$$

donde T_{ref} es la temperatura de referencia a la que está evaluada la constante $k_i^{T_{ref}}$. Esta constante es la que se calcula con las ecuaciones (6.55)-(6.56) en función de las propiedades de la carga, por lo que en este caso T_{ref} es igual a 500°C (773.15°K), R , es la constante de los gases, en este caso es igual a 1.987 Cal/gmol°K, y T es la temperatura en °K a la que desea evaluarse la constante k_i^T .

Los rendimientos y selectividades experimentales (curvas de conversión total vs rendimiento) de los productos de FCC se pueden obtener directamente mediante la integración del sistema de ecuaciones diferenciales que integran el modelo cinético (6.18-6.23), conjuntamente con las constantes cinéticas en función de las propiedades de la carga (6.55)-(6.56) y el efecto de la temperatura dado por la ecuación (6.58).

En las Figuras 6.21 y 6.22 se muestra una comparación entre los rendimientos experimentales y los obtenidos mediante el modelo cinético propuesto para la carga típica (CT) a las temperaturas de reacción de 480, 500 y 520°C. Se pueden observar predicciones bastante aceptables con desviaciones menores al 2% en promedio.

En la Figura 6.23 se presentan las curvas de selectividad predichas con el modelo cinético propuesto (líneas) y las que fueron obtenidas experimentalmente para (\square) Gasolina, (\blacksquare) Gas LP, (\circ) Gas Seco y (\bullet) Coque para la carga típica a una temperatura de reacción de 480°C, relación catalizador/aceite de 5.

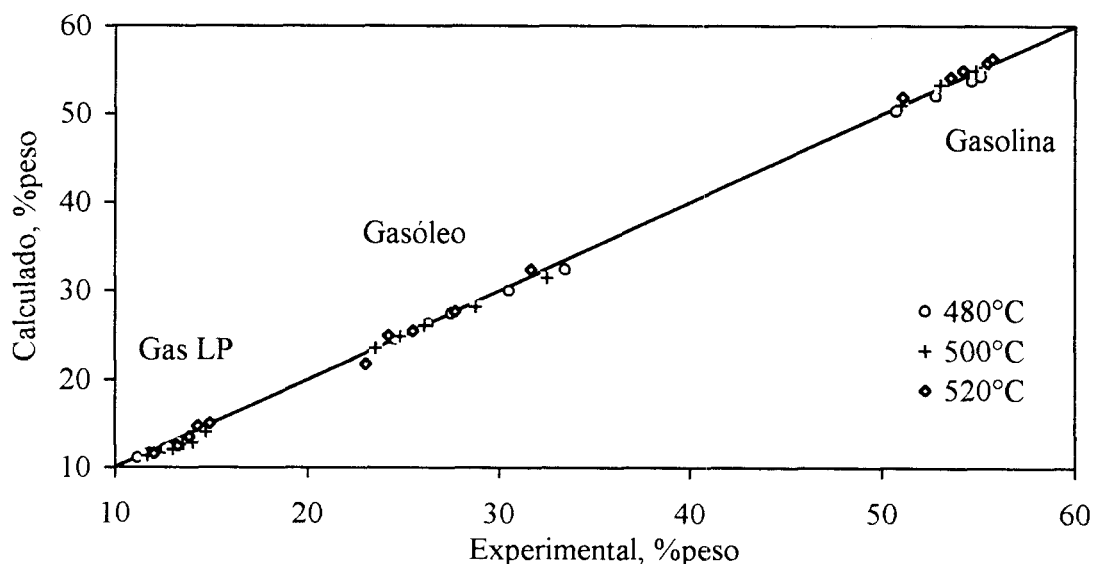


Figura 6.21. Rendimientos de gasolina, gasóleo y gas LP experimentales y calculados

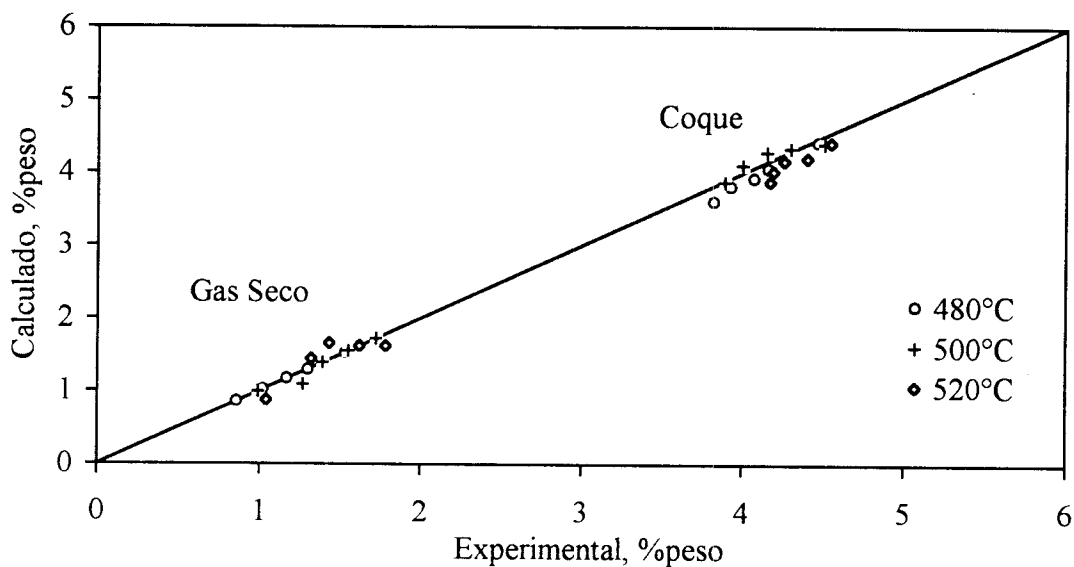


Figura 6.22. Rendimientos de gas seco y coque experimentales y calculados

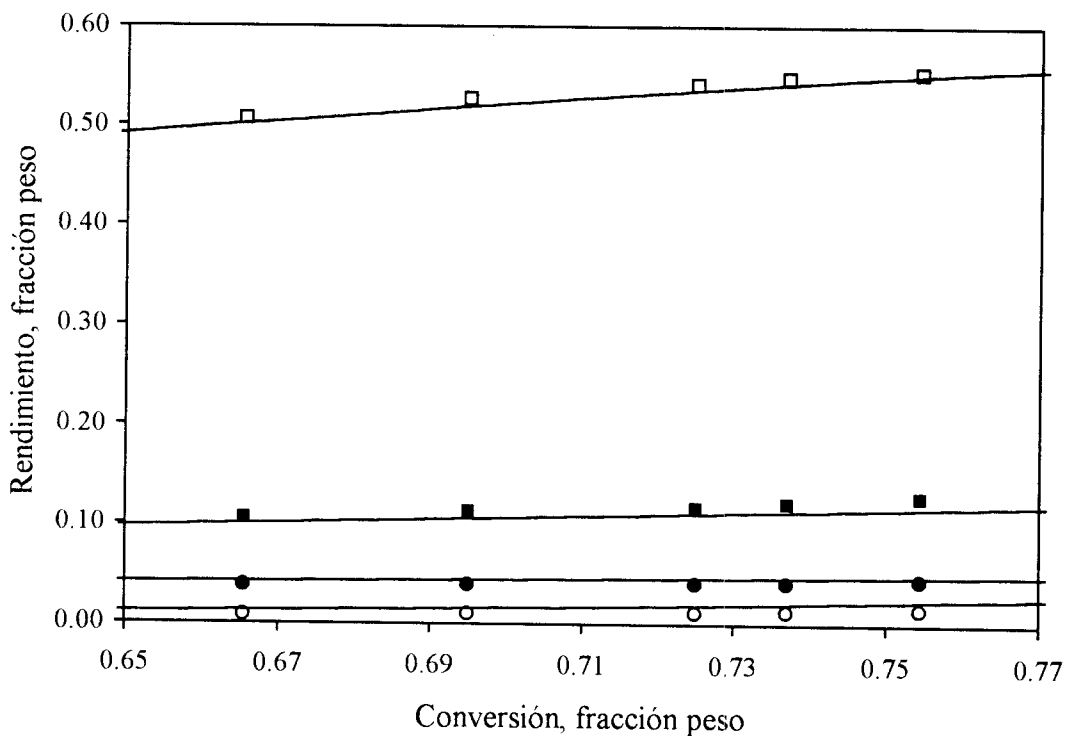


Figura 6.23. Conversión vs rendimientos con el modelo propuesto para la carga típica (CT) a 480°C

El efecto de la temperatura en la selectividad hacia gasolina se puede observar en la Figura 6.24 para la carga típica. Las líneas representan las predicciones con el modelo cinético propuesto y los símbolos, los valores experimentales ((□) 480°C, (○) 500°C y (●) 520°C).

Se observa que el modelo predice rendimientos máximos de gasolina entre 57 y 58% peso para una conversión del 83% peso. Además, se puede notar que la selectividad hacia gasolina disminuye conforme aumenta la temperatura de reacción, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura y a escala industrial.

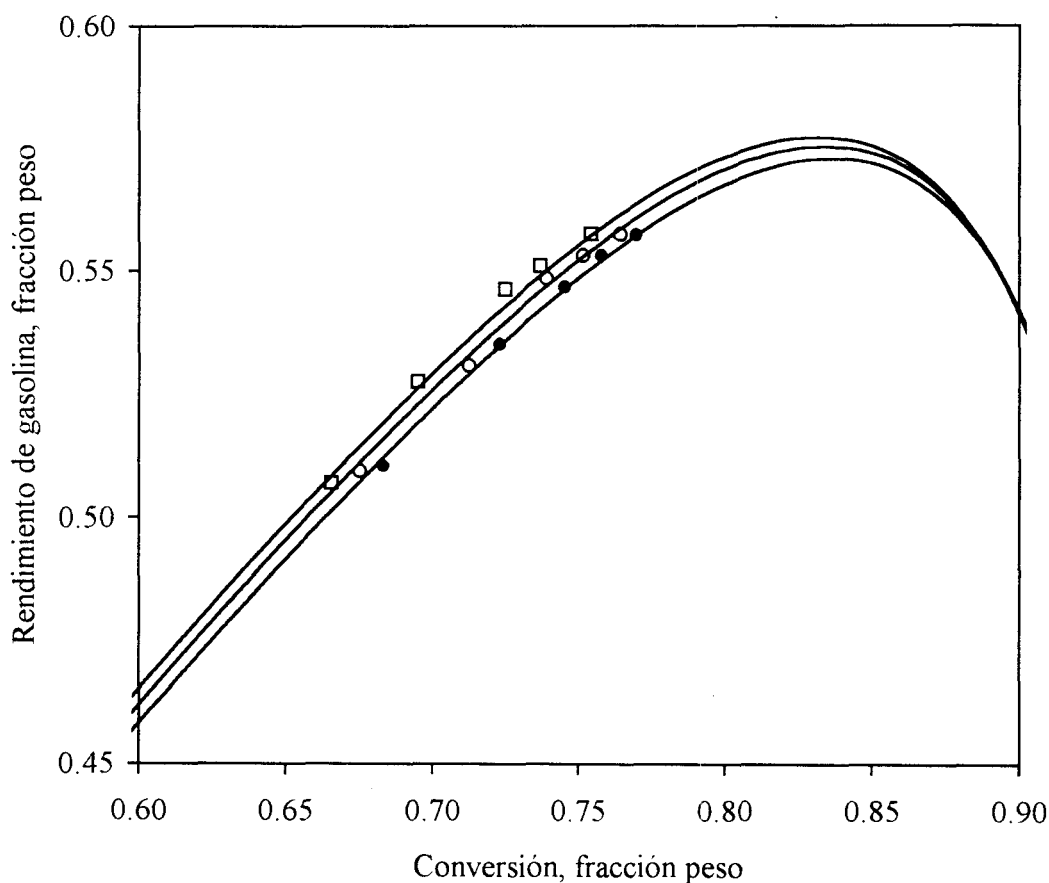


Figura 6.24. Conversión vs rendimientos de gasolina para la carga típica experimentales y calculados

Capítulo 7

Conclusiones y Trabajo Futuro

7.1 Conclusiones.

En este trabajo se utilizó la técnica de agrupamiento por pseudocomponentes o “lumping” para el desarrollo de un modelo cinético para las reacciones que ocurren en el proceso de desintegración catalítica de gasóleos (FCC). Con la aplicación de esta técnica se obtuvieron resultados bastante aceptables en la utilización del modelo para la predicción de rendimientos y selectividades de productos.

Con base en los antecedentes en el modelado cinético y los requerimientos actuales de predicción de rendimientos en las unidades FCC industriales, se propuso un esquema de reacción que toma en cuenta cinco lumps o pseudocomponentes (Gasóleo no convertido, Gasolina, Gas LP, Gas seco y Coque). El modelo tiene siete constantes cinéticas y una constante de desactivación.

Una de las ventajas del modelo propuesto sobre los anteriores es que predice los rendimientos de Gas seco, Gas LP y Coque de manera separada.

La predicción de estos productos separadamente es muy importante para el diseño, simulación y optimización de las unidades FCC industriales.

Al conocer el rendimiento de gas seco se puede conocer la capacidad con que debe diseñarse el compresor de gases y de esta manera evitar los problemas de saturación de la capacidad del mismo cuando se opera con cargas con elevadas concentraciones de metales, los cuales catalizan las reacciones de deshidrogenación y aumentan la producción de gases.

El rendimiento de coque es útil para conocer el flujo de aire de combustión que debe suministrarse mediante un soplador de aire. En consecuencia, el coque producido se utiliza para diseñar dicho soplador.

Además, para simular el sistema reactor-regenerador es indispensable conocer cuanto coque se produce durante la desintegración, ya que éste se deposita en el catalizador y se quema posteriormente en el regenerador. El coque es importante para suministrar el calor requerido para calentar y vaporizar la carga, así como mantener la temperatura del reactor debido a las reacciones endotérmicas.

La estimación de los parámetros cinéticos se realizó con información experimental obtenida en una planta de microactividad (AutoMAT-Xytel) empleando cargas y catalizador recuperados directamente de las unidades industriales

Se estudió el efecto de la temperatura de reacción y espacio-velocidad en el intervalo de 480-520°C y 4-60 hr⁻¹, respectivamente.

Con los resultados experimentales obtenidos y el efecto de las variables de operación estudiadas, se demostró que la planta MAT representa una herramienta importante, no sólo para estudios de evaluación y selección de catalizadores, sino también para la generación de información experimental para fines de construcción de modelos cinéticos.

Los parámetros de los modelos cinéticos complejos se estiman normalmente empleando técnicas de regresión no lineal, el método más recurrido es el propuesto por Marquardt (1963). Sin embargo en algunas ocasiones, la optimización de la función objetivo (usualmente la suma del cuadrado de las diferencias entre los rendimientos de productos experimentales y calculados) puede converger a mínimos locales y no al mínimo global de la función dependiendo de los valores iniciales de los parámetros.

Lo anterior se evitó siguiendo una estrategia de estimación secuencial, desarrollada en este trabajo, con la cual se disminuyó el número de constantes cinéticas a estimar simultáneamente, asegurando la minimización global de la función objetivo con un grupo óptimo de parámetros.

La experimentación empleando gasóleos con diferentes propiedades físicas y químicas, permitió la obtención de correlaciones entre los parámetros cinéticos y la concentración de azufre total, nitrógeno total y distribución de carbonos (parafínicos, aromáticos y nafténicos) en la carga.

Se observó una fuerte influencia de la concentración de azufre y menor efecto para la concentración de nitrógeno, por lo que ambos efectos se incluyeron en las correlaciones para obtener mayor precisión en las constantes cinéticas.

El nitrógeno básico de la carga tiene un efecto más importante sobre la desactivación comparado con el nitrógeno total, ya que neutraliza temporalmente los sitios activos del catalizador. Sin embargo, la información experimental reportada en la literatura con la que se desarrollaron inicialmente las correlaciones, sólo incluía el nitrógeno total de la carga. Es por eso, que dicho nitrógeno total fue el considerado en las correlaciones propuestas.

Con el estudio experimental también se demostró que la naturaleza de la carga afecta directamente la distribución de los productos de FCC, teniéndose el siguiente comportamiento: las cargas ligeras o hidrotratadas proporcionan mayores rendimientos de gasolina y gas LP e incrementan la conversión total en comparación a las cargas pesadas o contaminadas con residuos; entre más pesada sea la carga, mayor es el rendimiento de coque y gas seco.

Esto es muy importante para predecir el comportamiento de las unidades FCC industriales, ya que al procesar cargas pesadas, el catalizador se desactiva temporal o permanentemente por el Nitrógeno básico o los metales (Ni y V) respectivamente. Además, como ya se mencionó, el incremento en la producción de gas seco y coque limita la capacidad de las unidades comerciales dependiendo de la capacidad de procesamiento de gases y suministro de aire que éstas dispongan.

La operación con cargas ligeras también ocasiona incrementos en rendimientos de productos valiosos y la producción de combustibles con menor concentración de compuestos contaminantes, principalmente el azufre.

Las propiedades físicas y químicas de los gasóleos estudiados en este trabajo cubren las características de las cargas actualmente procesadas en las unidades industriales, y además, la de gasóleos más pesados, previendo con esto la incorporación de mayores proporciones de cargas pesadas a las unidades FCC.

Lo anterior representa una aportación importante ya que se pueden predecir cambios en la calidad de la alimentación al proceso FCC sobre los rendimientos de productos, como consecuencia de las variaciones en el petróleo crudo procesado en las refinerías.

En el caso de México, se prevé a futuro la refinación de mezclas de crudos con mayor proporción de crudo pesado Maya, afectando la composición de las cargas a los diferentes procesos de conversión. Es aquí donde la inclusión del efecto de la carga en el modelo cinético cobra mayor relevancia.

Las energías de activación aparentes evaluadas para el modelo cinético propuesto estuvieron dentro del intervalo de las reportadas en la literatura.

Se determinó también que no hubo influencia de efectos difusionales externos e internos sobre la reacción.

Al emplear el modelo propuesto con el efecto de la composición de la carga para predecir los rendimientos de los productos de FCC se obtuvieron desviaciones en promedio menores al 2% entre los datos experimentales y los calculados.

La introducción de cargas pesadas al proceso FCC incrementa la cantidad de coque y gases, causando limitaciones en la operación de las plantas en términos de capacidad de compresión de gases y suministro de aire, además del efecto negativo en el rendimiento de gasolina y desactivación del catalizador. Es por eso, que la predicción del gas seco y coque se vuelve muy importante para diseñar y simular estos equipos.

7.2 Trabajo futuro.

La línea de investigación que se abordó en este trabajo ha sido desde hace mucho tiempo una herramienta muy útil para realizar estudios de modelación, simulación y optimización de unidades industriales.

El proceso estudiado, la desintegración catalítica de gasóleos, por su importancia dentro de los esquemas de refinación actuales y futuros, es un ejemplo claro de los beneficios que pueden obtenerse mediante el estudio de esquemas cinéticos. Por tal motivo, las investigaciones deben seguir en esta misma línea, es decir, continuar con la construcción de modelos cinéticos para las reacciones del proceso FCC.

El modelo cinético propuesto representa un gran avance en términos de la predicción separada de los productos principales de las reacciones de desintegración, sin embargo, dependiendo de las necesidades de producción de cada refinería, existe la necesidad de predecir otros productos (p. ej. el aceite cíclico ligero, que se usa como componente de los combustibles diesel o como diluyente para combustóleos, o las olefinas C_3 y C_4 , que son cargas para la producción de componentes para gasolinas), lo que puede realizarse siguiendo la metodología propuesta en este trabajo.

Una de las opciones para mejorar la calidad de las gasolinas, en términos de concentración de azufre y número de octano principalmente, consiste en optimizar su temperatura final de ebullición, por lo que el lump de gasolina considerado en los modelos cinéticos deberá contemplar el efecto de esta variable. Esto representa un enorme trabajo experimental y sobre todo de análisis, ya que tendría que caracterizarse cada muestra de gasolina obtenida experimentalmente y determinar el rendimiento de la misma en función de su temperatura final de ebullición.

Las propiedades del catalizador también afectan las reacciones de desintegración, por lo que deben realizarse estudios experimentales con diferentes catalizadores y correlacionar sus propiedades con los parámetros cinéticos.

El efecto de la composición de la carga sobre las constantes cinéticas se presentó mediante correlaciones en función de la concentración de azufre total, nitrógeno total y distribución de carbones en la carga, obteniéndose resultados bastante aceptables. También existen otras propiedades que afectan los rendimientos de productos y el funcionamiento de

las unidades de FCC que requieren ser incorporadas, tales la concentración de carbón, nitrógeno básico y los metales (Ni y V, principalmente), entre otras.

La calidad de los productos de FCC también requiere ser predicha, por lo que en los nuevos esquemas cinéticos se deben incorporar la evaluación de propiedades importantes tales como número de octano, presión de vapor, concentración de azufre, etc.

Bibliografía

1. Ancheyta, J.J.; Nares, O.R.; Moreno, T.A. Impacto del hidrot ratamiento del gasóleo de carga en una unidad FCC. *Rev. del Inst. Mex. del Pet.* **1991**, 23 (3), 40-44.
2. Ancheyta, J.J.; Matus, G.M.; Moreno, T.A.; Ramírez, Z.A. Desactivación hidrotérmica de catalizadores de FCC a nivel planta piloto. *Rev. del Inst. Mex. del Pet.* **1993a**, 16 (3), 397-404.
3. Ancheyta, J.J.; Betancourt, R.G.; Moreno, T.A. Cálculo de propiedades fisico-químicas de combustibles diesel. *Rev. del IMIQ.* **1993b**, 3, 48-54.
4. Ancheyta, J.J. Estudio de factibilidad económica para la optimización del proceso de mezclado de gasolinas en México. *Tesis de maestría.* ESIA-IPN, México, **1996**.
5. Arbel, A.; Huang, Z.; Rinard, I.H. Shinnar, R. Dynamic and Control of Fluidized Catalytic Cracker. 1. Modeling of the Current Generation of FCC's. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 1228-1243.
6. Avidan, A.A.; Edwards, M.; Owen, H. Innovative Improvements Highlight FCC's Past and Future. *Oil and Gas J.* Jan. 8, **1990**, 33-58.
7. ASTM Standard Methods. Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. *ASTM D-2887-82 Method.* **1980**.
8. ASTM Standard Methods. Carbon Distribution and Structural Group Analysis of Petroleum Oils by the n-d-m Method. *ASTM D-3238-82 Method.* **1982**.
9. ASTM Standard Methods. Testing Fluid Cracking Catalyst by Microactivity Test. *ASTM D-3907-92 Method.* **1992**.

10. Bhattacharyya, A.; Yoo, J.S. Additives for the catalytic removal of FCC unit flue gas pollutants. *Fluid Catalytic Cracking : Science and Technology*. **1993**. Chap. 14, Vol. 76, 531-562.
11. Biswas, J.; Maxwell, I.E. Octane enhancement in Fluid Catalytic Cracking by operation in the overcracking regime. *Am. Chem. Soc. Sep.* **1989**, 780-787.
12. Blanding, F.H. Reaction rates in Catalytic Cracking of Petroleum. *Ind. Eng. Chem.* **1953**, 45, 1186-1197.
13. Camacho, S.E. Importancia del proceso FCC en la reformulación de gasolinas en Pemex. *2º Foro de avances en la industria de la refinación*. México, ago. **1996**.
14. Campagna, R.J.; Brady, M.F.; Fort, D.L.; Wick, J.P. Fresh FCC Catalyst Test Predict Performance. *Oil Gas J.* March 24, **1986**, 85.
15. Celestinos, I.A. Evolución del uso de las gasolinas y del diesel como combustibles para el transporte. *Rev. del IMIQ*. 20, **1991**, 12-20.
16. Corella, J.; Provost, M.; Espinosa, A.; Gutierrez-Morales, F.; Problemas en el modelado cinético de sistemas reaccionantes catalíticos extremadamente complejos, rápidos y con desactivación. Aplicación al Proceso FCC. *Proc. of the XI Iberoamerican Symp. on Cat.* Guanajuato, México, **1988**, 415-421.
17. Corella, J.; Morales, F.G.; Provost, M.; Espinosa, A.; Serrano, J. The Selective deactivation kinetic model applied to the kinetics of the catalytic cracking (FCC process). *Proc. of the Int. Conf. in Adv. Chem. Eng.* Kanpur, India, **1989**, Jan. 4-6, 192-210.
18. Corella, J.; Frances, E. Analysis of the riser reactor of a fluid cracking unit. Fluid Catalytic Cracking II, *ACS Symposium Series*, **1991a**, 452, 165-182.
19. Corella, J.; Frances, E. On the kinetic equation of deactivation of commercial cracking (FCC) catalysts with commercial feedstocks. *Catalyst Deactivation*, **1991b**, 375-381.
20. Corella, J.; Frances, E. Modelling some revamps of the riser reactors of the FCCUs: Lateral downstream quench flow injections and cross sectional area variation. *AIChE Symposium Series*, **1992**, 8(291), 110-119.

21. Corma, A.; Juan, J.; Martos, J.; Soriano, J.M. *8th Inter. Cong. on Cat.* Berlin, **1984**, II, 293-304.
22. Coxson, P.G.; Bischoff, K.B. Lumping strategy. 1. Introduction Techniques and Applications of Cluster Analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26(6), 1239-1248.
23. Doraiswamy, L.K.; Sharma, M.M. *Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design*. Vol. 1. John Wiley & Sons, New York, **1984**.
24. Dautzenberg, F.M. Ten Guidelines for Catalyst Testing. *Characterization and Catalyst Development*. Am. Chem. Soc. **1989**. Chap. 11. 99-119.
25. Fogler, S. *Elements of chemical reaction engineering*. Prentice-Hall, Inc. **1992**.
26. Forissier, M.; Bernard, J.R. Modelling the Microactivity test of FCC catalysts to compute kinetic parameters. *AIChE Meeting*, **1989**, Houston, TX.
27. Froment, G.F.; Bischoff, K.B. *Chemical Reactor Analysis and Design*. 2nd Ed.. John Wiley & Sons. **1990**.
28. Gates, B.C. Katzer, J.R.; Schuit, G.C. *Chemistry of Catalytic Processes*. Mc. Graw-Hill Inc, New York, **1979**.
29. Greensfelder, D.S.; Voge, H.H. Catalytic Cracking of Pure Hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem.* **1945**, 37(6), 514-520.
30. Hari, C.; Balaraman, K.S.; Balakrishnan, A.R. Fluid Catalytic Cracking : Selectivity and Product Yield Patterns. *Chem. Eng. Technol.* **1995**, 18, 364-369.
31. Hill, Ch.G. *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*. John Wiley & Sons. New York. **1977**.
32. Huggins, P. Program produces wide range of distillate properties. *Oil and Gas J.* **1987**, 101-105.
33. Jacob, S.M.; Gross, B.; Voltz, S.E.; Weekman, V.W. A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking. *AIChE J.* **1976**, 22(4), 701-713.
34. John, T.M.; Wojciechowsky, B.W. On Identifying the Primary and Secondary Products of the Catalytic Cracking of Neutral Distillates. *J. Catal.* **1975**, 37, 240-250.

35. Krambeck, F.J. An industrial viewpoint on lumping. *Kinetics and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures*. Elsevier Science Publishers B.V. **1991**, 111-129.
36. Kraemer, D.W.; de Lasa, J.M. Catalytic Cracking of Hydrocarbons in a Riser Simulator. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27(11), 2002-2008.
37. Kraemer, D.; Larocca, M.; de Lasa, H.I. Deactivation of Cracking Catalyst in Short Contact Time Reactors - Alternative Models. *Can. J. Chem. Eng.* **1991**, 69 (1), 355-360.
38. Krishna, A.S.; Parkin, E.S. Modelling the Regenerator in Commercial Fluid Catalytic Cracking Units. *Chem. Eng. Prog.* **1985**, 31(4), 57-62.
39. Kumar, S.; Chadha, A.; Gupta, R.; Sharma, R. CATCRACK : A Process Simulator for an Integrated FCC-Regenerator System. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 3737-3748.
40. Larocca, M.; Ng, S.; de Lasa, H. Fast Catalytic Cracking of Heavy Gas Oils: Modelling Coke Deactivation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990a**, 29, 171-180.
41. Larocca, M.; Farag, H.; Ng, S.; de Lasa, H. Cracking Catalyst Deactivation by Nickel and Vanadium Contaminants. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990b**, 29, 2181-2191.
42. Lee, L.S.; Chen, Y.W.; Huang, T.N.; Pan, W.Y. Four Lump Kinetic Model for FCC Process. *Can. J. Chem. Eng.* **1989**, 67, 615-619.
43. Li, G. A general analysis of lumping in chemical kinetics. *Ph.D thesis*. Dept. of Chem., Princeton University. May, **1990**.
44. Mariaca. D.E. Evaluación de las gasolinas consumidas en la Ciudad de México y su calidad futura requerida. STI-IMP. *Informe técnico EOB-7315*. Sep. **1996**.
45. Maya, Y.R.; López, I.F. Un esquema cinético para el craqueo catalítico de gasóleos en un reactor de lecho transportado. *Avances en Ing. Quim.* **1993**, 14, 39-43.
46. Marquardt, D.W. Solution of non-linear squares estimation of non-linear parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **1963**, 2, 431-441.
47. Mears, D. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1971**, 10, 541.
48. Meeter, D.A. *Program UWHAUS*. Numerical Analysis Laboratory, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, **1966**.

49. Michel, M.M.; Moore, H.F. Protocol Development for Evaluation of Commercial Catalytic Cracking Catalysts. *Symp. on Prep. and Charac. of Cat.* ACS Meeting, Los Angeles, Sept. 25-30, **1988**, 33(4) 548.
50. Moorehead, E.L.; McLean, J.B.; Cronkright, W.A. Microactivity evaluation of FCC catalysts in the laboratory: principles, approaches and applications. *Fluid Catalytic Cracking : Science and Technology*. **1993**. Chap. 7, Vol. 76, 233-255.
51. Nace, D.M. Catalytic Cracking over Crystalline Aluminosilicates. Micro-reactor Study of Gas oil Cracking. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1970**, 9 (2), 203-209.
52. Nace, D.M., Voltz, S.E., Weekman, V.W. Application of a Kinetic Model for Catalytic Cracking, Effects of Charge Stocks, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1971**, 10(4), 530-537.
53. Nielsen, R.H.; Doolin, P.K. Metals passivation. *Fluid Catalytic Cracking : Science and Technology*. **1993**. Chap. 10, Vol. 76, 339-384.
54. Occelli, M.L. Recent Trends in Fluid Catalytic Cracking Technology. *Fluid Catalytic Cracking : Role in Modern Refining*, ACS Symp. Series. Chap. 1, **1988**, 1-6.
55. O'Connor, P.; Hartkamp, M.B. A Microscale Simulation Test for FCC Development. *Symp on Prep and Charac. of Cat.* ACS Meeting, Los Angeles, Sept. 25-30, **1988**, 33(4) 656.
56. O'Conner, P.; Pouwels, A.C.; Wijngaards, H.N. Catalyst Deactivation in Fluid Catalytic Cracking – A Review of Mechanisms and Testing Methods. 20th ACS Nat. Meeting. Chicago, IL, Aug. (1995) pp. 391-396.
57. Olayo, J. STI-IMP. *Base de datos sobre catalizadores del IMP aplicados en PEMEX*. **1997**.
58. Oliveira, L.L.; Biscaia, E.C. Catalytic Cracking Kinetic Models. Parameter Estimation and Model Evaluation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, 28, 264-271.
59. Ortega, G. F.; Zarate, R.R.; Bermúdez, M.O. STI-IMP. *Catalizador IMP para desintegración catalítica de gasóleos en lecho fluido*. México, **1992**.
60. Plank, C.J. The Invention of Zeolite Cracking Catalyst. *Chemtech*, april, **1984**, 243-249.

61. Pitault, I.; Forissier, M. Bernard, J.R. Determination of Kinetic Constants of Catalytic Cracking in Microactivity Test Modeling. *Can. J. of Chem. Eng.* **1995**, 73(4), 498-504.
62. Pope, A.E.; Ng, S.H. Evaluation of deasphalted heavy oil residues as catalytic cracking feed using a riser kinetic model. *Fuel*, **1990**, 69, 539-546
63. Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Sherwood, T.K. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill Co. **1977**.
64. Sadeghbeigi, R. *Fluid Catalytic Cracking Handbook: Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities*. Gulf Publishing Co., Houston, TX., **1995**.
65. Satterfield, Ch. N. *Heterogeneous catalysis in practice*. Mc-Graw Hill. **1980**.
66. Satterfield, Ch. N.; Sherwood, T.K. *The Role of Diffusion in Catalysis*. Addison-Wesley Pub. Co. **1963**.
67. Sedran, U.A. Laboratory Testing of FCC Catalyst and Hydrogen Transfer Properties Evaluation. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1994**, 36(3), 405-431.
68. Smith, J.M. *Chemical engineering kinetics*. McGraw-Hill Inc. **1990**.
69. Spiegel, M.R.; Abellanas, L. *Mathematical Handbook of Formulas and Tables*. Ed. Mc. Graw Hill. **1988**.
70. Tame, D.M. Evolución y desarrollo de los combustibles en Pemex-Refinación : Enfoque ecológico. 2o. *Foro de avances en la industria de la Refinación*. México, Ago. **1996**.
71. Tame, D.M. Plan estratégico de Pemex-Refinación en la mejora de calidad de las gasolinas. *XXXVI Conv. Nal. del IMIQ*. Monterrey, N.L. Nov. **1996**.
72. Takatsuka, T.; Sato, S.; Morimoto, Y.; Hashimoto, H. A reaction model for fluidized-bed catalytic cracking of residual oil. *Int. Chem. Eng.* **1987**, 27(1), 107-116.
73. Upson, L.L. Catalytically promoted combustion improves FCC operations. *Symp. on adv. in Pet. Proc.*, Honolulu, April, **1979**, 632-644.
74. Upson, L.L.; Dalin, Y.; Wichers, W.R. Balance de calor : la clave para la desintegración catalítica. *3er Simposio Katalistiks de Desintegración Catalítica Fluida*, Amsterdam, Holanda, May 26-27, **1982**.

75. Van Landeghem, F.; Nevicato, D.; Pitault, I.; Forissier, M.; Turlier, P.; Derouin, C.; Bernard, J.R. Fluid catalytic cracking : modelling of an industrial riser. *Applied Catalysis A : General*. **1996**, 138 (1996) 381-405.
76. Venuto, P.; Habib, E. Catalyst Feedstock Engineering Interactions in Fluid Catalytic Cracking. *Cat. Rev.-Sci*. **1978**, 18(1), 1-150.
77. Venuto, P.B.; Habib, T. *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*. Chemical Industries Vol. 1, Marcel Dekker Inc., **1979**.
78. Voltz, S.E., Nace, D.M., Weekman, V.W. Application of a Kinetic Model for Catalytic Cracking, Some Correlations of Rate Constants. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1971**, 10(4), 538-541.
79. Wallenstein, D.; Alkemade, U. Modelling of selectivity data obtained from microactivity testing of FCC catalyst. *Applied Catalysis A : General*. **1996**, 137, 37-54.
80. Wang, Y. High Temperature Catalytic Cracking. *Ph.D. Dissertation*, Fuels Eng. Department, Univ. of Utah, Salt Lake City, Utah, **1970**.
81. Weekman, V.M. A Model of Catalytic Cracking Conversion in Fixed, Moving and Fluid-Bed Reactors. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1968**, 7, 90-95.
82. Weekman, V.W. Kinetics and Dynamics of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed Beds. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1969**, 8(3), 385-391.
83. Weekman, V.W.; Nace, D.M. Kinetics of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed, Moving, and Fluid Bed Reactors. *AIChE J.*, **1970**, 16(3), 397-404.
84. Wei, J.; Kuo, J. A lumping analysis in monomolecular reaction systems. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1969**, 8, 124-133.
85. Wojciechowski B.W.; Corma, A. *Catalytic Cracking Catalysts, Chemistry and Kinetics*. Marcel Dekker, Inc. **1986**.
86. Woltermann, G.M.; Magee, J.S.; Griffith, S.D. Commercial preparation and characterization of FCC catalyst. *Fluid Catalytic Cracking : Science and Technology*. **1993**. Chap. 4, Vol. 76, 105-144.

-
87. Yen, L.C. Reaction Kinetic Correlation for Prediction Gasoline Yield in Fluid Catalytic Cracking. *World Cong. III of Chem. Eng.* Sept. 21-25, **1986**, Vol. IV, Tokyo, Japan, 374-377.
 88. Yen, L.C.; Wrench, R.E.; Ong, A.S. Reaction kinetic correlations for prediction coke yield in Fluid Catalytic Cracking. *Katalistics' 8th Annual Fluid Cat Cracking Symp.* Budapest, Hungria. Jun. **1987**, 7:1-7:7.
 89. Yen, L.C. Wrench, R.E. Ong, A.S. Reaction kinetic correlation equation predicts fluid catalytic cracking coke yields. *Oil and Gas J.* Jan. 11, **1988**, 67-70.
 90. Yen, L.C. Kinetic modelling of Fluid Catalytic Cracking. *Presented at the AIChE Spring Nat. Meeting.* April 2-6, **1989**, Houston, Texas.
 91. Young, G.W.; Wartherbee, G.D. FCCU Studies with an Adiabatic Circulation Pilot Unit. *Presented at the AIChE Annual Meeting*, San Francisco, Nov. **1989**.
 92. Young, G.W. Realistic assessment of FCC catalyst performance in the laboratory. *Fluid Catalytic Cracking : Science and Technology.* **1993**. Chap. 8, Vol. 76, 257-292.

Apéndices

- A. Resultados experimentales de repetibilidad de la planta MAT
- B. Análisis estadístico de la repetibilidad de la planta MAT
- C. Correlaciones para el cálculo del peso molecular, factor de caracterización y distribución de carbones.
- D. Resultados experimentales para la carga ligera.
- E. Resultados experimentales para la carga típica.
- F. Resultados experimentales para la carga pesada.
- G. Resultados experimentales para la carga extrapesada.
- H. Parámetros del modelo cinético propuesto.

Apéndice A

Resultados experimentales de repetibilidad en la planta MAT

Condiciones de operación constantes

Catalizador y carga estándar de la ASTM

Temperatura de reacción de 516°C

Espacio-Velocidad (*WHSV*) de 16

Tiempo de contacto de 75 seg

Relación catalizador/aceite (*C/O*) de 3

	Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Condiciones de operación											
Espacio-Velocidad (<i>WHSV</i>)		15.77	15.91	16.18	15.82	16.06	15.81	15.79	15.62	15.82	15.90
Relación catalizador/aceite (<i>C/O</i>)		3.04	3.02	2.97	3.03	2.99	3.04	3.04	3.07	3.03	3.02
Balance de materia, %peso		96.60	96.66	96.33	96.20	95.84	96.23	96.57	96.28	96.48	96.59
Pérdidas, %peso		3.40	3.34	3.67	3.80	4.16	3.77	3.43	3.72	3.52	3.41
Conversión total, %peso		69.07	68.56	69.76	69.70	69.62	69.43	68.55	69.19	68.64	68.83
Rendimientos normalizados, %peso											
Gas seco		2.86	2.80	2.87	2.85	2.90	2.82	2.87	2.83	2.89	2.88
Gas LP		11.02	11.09	11.43	11.46	11.27	11.08	11.12	11.26	11.18	11.14
Gasolina		51.79	51.32	51.79	51.60	51.89	51.76	51.13	51.38	51.05	51.40
Aceite Cíclico Ligero		19.47	18.94	19.22	18.91	19.56	19.27	18.95	18.96	19.52	18.92
Aceite Decantado		11.46	12.50	11.02	11.39	10.82	11.30	12.50	11.85	11.84	12.25
Coque		3.40	3.34	3.67	3.80	3.56	3.77	3.43	3.72	3.52	3.41
Total		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Apéndice B

Análisis estadístico de la experimentación en la planta MAT

Condiciones de operación constantes

Catalizador y carga estándar de la ASTM
 Temperatura de reacción de 516°C
 Espacio-Velocidad (*WHSV*) de 16
 Tiempo de contacto de 75 seg
 Relación catalizador/aceite (*C/O*) de 3

Experimento	Desv.		Valor		Media Geométrica	Varianza	Varianza de pob.
	Std	Std. Pob.	Máximo	Mínimo			
Condiciones de operación							
Espacio-Velocidad (<i>WHSV</i>)	0.158	0.150	16.183	15.621	15.868	0.025	0.022
Relación catalizador/aceite (<i>C/O</i>)	0.030	0.028	3.073	2.966	3.025	0.001	0.001
Conversión total, %peso	0.478	0.453	69.760	68.550	69.133	0.228	0.206
Rendimientos normalizados, %peso							
Gas seco	0.030	0.029	2.895	2.804	2.856	0.001	0.001
Gas LP	0.147	0.140	11.455	11.023	11.204	0.022	0.020
Gasolina	0.296	0.281	51.890	51.050	51.510	0.088	0.079
Aceite Cíclico Ligero	0.269	0.255	19.560	18.910	19.170	0.072	0.065
Aceite Decantado	0.595	0.564	12.504	10.820	11.680	0.353	0.318
Coque	0.169	0.160	3.796	3.340	3.558	0.029	0.026

Apéndice C

Correlaciones para el cálculo del peso molecular, factor de caracterización y distribución de carbones

Peso molecular.

El peso molecular de una fracción del petróleo representa el valor promedio de los pesos moleculares de las sustancias que entran en su composición. La siguiente ecuación es ampliamente utilizada para evaluar esta propiedad:

$$M = 204.38e^{0.0218MeABP} e^{-3.07sg} MeABP^{0.118} sg^{1.88}$$

Factor de caracterización K .

El factor de caracterización K es un indicador de la desintegrabilidad de cargas al proceso FCC. Se calcula empleando datos de gravedad específica y destilación ASTM. Los valores altos de K indican la presencia de carbones parafínicos y mejor desintegrabilidad de los gasóleos. Para $K > 12.0$ se considera una carga parafínica, entre 11.0 y 12.0, nafténica, y para $K < 11.0$, aromática. Existen dos maneras de calcular el factor de caracterización: K_{Watson} y K_{UOP} . Las ecuaciones son las siguientes:

$$K_{Watson} = \frac{(MeABP + 459.7)^{1/3}}{sg}$$

$$K_{UOP} = \frac{(VABP + 459.7)^{1/3}}{sg}$$

donde

$$VABP = \frac{T_{10\%} + T_{30\%} + T_{50\%} + T_{70\%} + T_{19\%}}{5}$$

Distribución de carbones.

La distribución de carbones puede evaluarse con el procedimiento descrito por el Método n-d-M, el cual emplea los datos de índice de refracción a 20°C (n), densidad a 20°C (d), peso molecular (M) y concentración de azufre total (S), para estimar el porcentaje de carbones aromáticos (C_A), parafínicos (C_P) y nafténicos (C_N). El procedimiento es el siguiente:

$$v = 2.5(n - 1.4750) - (d - 0.8510)$$

$$w = (d - 0.8510) - 1.11(n - 1.4750)$$

Si v es positivo :

$$C_A = 430v + \frac{3660}{M}$$

Si v es negativo :

$$C_A = 670v + \frac{3660}{M}$$

Si w es positivo :

$$C_R = 820w - 3S + \frac{10000}{M}$$

Si w es negativo :

$$C_R = 1440w - 3S + \frac{10600}{M}$$

$$C_N = C_R - C_A$$

$$C_P = 100 - C_R$$

Apéndice D

Resultados experimentales para la Carga Ligera CL (Rel. C/O = 5)

Condiciones de operación												
Temperatura de reacción, °C	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480
Espacio-Velocidad (WHSV)	42.35	14.71	9.09	7.26	5.80	42.35	14.71	9.09	7.26	5.80	42.35	14.71
Conversión total, %peso	68.67	70.96	73.06	75.07	78.25	70.09	72.64	74.83	76.75	79.38	71.28	73.47
Rendimientos, %peso												
Gas seco	0.79	0.83	1.05	1.25	1.47	0.87	1.12	1.53	1.60	1.77	1.00	1.18
Hidrógeno	0.03	0.02	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.06	0.07	0.05	0.06
Metano	0.23	0.25	0.29	0.36	0.49	0.27	0.35	0.46	0.47	0.56	0.32	0.36
Etileno	0.31	0.32	0.44	0.52	0.53	0.33	0.40	0.56	0.58	0.59	0.38	0.42
Etano	0.22	0.23	0.29	0.34	0.40	0.23	0.33	0.46	0.50	0.54	0.26	0.35
Gas LP	12.31	12.89	13.25	14.29	15.94	12.77	13.72	13.82	14.90	16.48	12.91	14.05
Propano	0.63	0.66	0.71	0.85	0.99	0.67	0.73	0.77	0.91	1.06	0.70	0.79
Propileno	3.86	4.01	4.09	4.28	4.76	3.93	4.23	4.11	4.36	4.89	3.89	4.26
Isobutano	3.29	3.48	3.53	3.82	4.25	3.34	3.54	3.62	3.95	4.28	3.32	3.57
n-butano	0.57	0.58	0.62	0.74	0.86	0.59	0.62	0.72	0.77	0.88	0.61	0.66
Buteno-1	0.87	0.91	0.98	1.08	1.21	0.92	1.03	1.07	1.18	1.29	1.04	1.06
i-butileno	1.01	1.06	1.06	1.14	1.23	1.10	1.09	1.07	1.16	1.24	1.13	1.17
trans-buteno	1.27	1.33	1.34	1.41	1.57	1.28	1.35	1.34	1.43	1.60	1.28	1.38
cis-buteno	0.81	0.86	0.92	0.97	1.08	0.94	1.13	1.12	1.14	1.23	0.95	1.17
Gasolina	52.07	53.62	54.93	55.61	56.71	52.79	53.98	55.39	56.01	56.82	53.34	54.09
Aceite Cíclico Ligero	21.82	21.60	20.75	19.60	16.77	21.04	20.29	19.48	18.56	16.42	21.00	20.00
Aceite Decantado	9.51	7.44	6.19	6.13	4.68	8.87	7.07	5.69	5.29	4.50	7.72	6.53
Coque	3.50	3.62	3.83	3.92	4.13	3.66	3.82	4.09	4.24	4.31	4.03	4.15
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Apéndice E

Resultados experimentales para la Carga Típica CT (Rel. C/O = 5)

Condiciones de operación		480	480	480	480	500	500	500	500	500	520	520	520	520	520	
Temperatura de reacción, °C		480	480	480	480	500	500	500	500	500	520	520	520	520	520	
Espacio-Velocidad (WHSV)		48.30	16.04	9.64	7.60	6.07	48.30	16.04	9.64	7.63	6.07	48.30	16.04	9.64	7.60	
Conversión total, %peso		66.55	69.50	72.50	73.70	75.44	67.50	71.24	73.90	75.16	76.45	68.30	72.30	74.52	75.77	
Rendimientos, %peso																
Gas seco		0.86	1.02	1.17	1.30	1.53	0.99	1.27	1.39	1.55	1.72	1.04	1.32	1.43	1.62	1.78
Hidrógeno		0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.06	0.07	0.05	0.06	0.06	0.07	0.08
Metano		0.25	0.31	0.32	0.37	0.51	0.31	0.40	0.42	0.45	0.55	0.33	0.40	0.43	0.47	0.56
Etileno		0.34	0.40	0.49	0.54	0.55	0.38	0.45	0.51	0.56	0.57	0.39	0.47	0.52	0.58	0.59
Etano		0.24	0.28	0.32	0.35	0.42	0.26	0.38	0.42	0.48	0.53	0.27	0.39	0.42	0.50	0.55
Gas LP		11.16	11.79	12.62	13.14	14.08	11.66	12.97	13.51	14.00	14.72	12.02	13.26	13.85	14.29	14.91
Propano		0.57	0.60	0.68	0.78	0.87	0.61	0.69	0.75	0.85	0.95	0.65	0.75	0.85	0.99	1.00
Propileno		3.50	3.67	3.89	3.94	4.20	3.59	4.00	4.02	4.10	4.37	3.62	4.02	4.07	4.12	4.36
Isobutano		2.98	3.18	3.36	3.51	3.75	3.05	3.35	3.54	3.71	3.82	3.09	3.37	3.58	3.71	3.84
n-butano		0.51	0.53	0.59	0.68	0.76	0.54	0.59	0.71	0.73	0.78	0.57	0.62	0.73	0.74	0.80
Buteno-1		0.79	0.83	0.93	0.99	1.07	0.84	0.97	1.04	1.11	1.16	0.97	1.00	1.07	1.13	1.18
i-butileno		0.92	0.97	1.01	1.05	1.09	1.00	1.03	1.05	1.09	1.11	1.05	1.10	1.12	1.12	1.15
trans-buteno		1.15	1.22	1.28	1.30	1.39	1.17	1.28	1.31	1.35	1.43	1.19	1.30	1.32	1.36	1.45
cis-buteno		0.73	0.79	0.88	0.89	0.95	0.86	1.07	1.09	1.07	1.10	0.88	1.10	1.11	1.12	1.13
Gasolina		50.71	52.76	54.64	55.10	55.36	50.96	53.00	54.85	55.31	55.50	51.07	53.53	54.98	55.46	55.73
Aceite Cíclico Ligero		22.99	22.76	21.04	20.05	18.54	22.28	21.45	20.23	19.31	18.31	21.65	20.63	19.71	18.98	17.90
Aceite Decantado		10.46	7.74	6.46	6.25	6.02	10.22	7.31	5.87	5.53	5.24	10.05	7.07	5.77	5.25	5.13
Coque		3.82	3.93	4.07	4.16	4.47	3.89	4.00	4.15	4.30	4.51	4.17	4.19	4.26	4.40	4.55
Total		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Apéndice F
Resultados experimentales para la Carga Pesada CP (Rel. C/O = 5)

Condiciones de operación												
Temperatura de reacción, °C	480	480	480	480	480	500	500	500	500	500	520	520
Espacio-Velocidad (WHSV)	48.42	15.98	9.29	7.37	5.83	48.42	15.98	9.66	7.59	5.98	48.42	16.14
Conversión total, %peso	65.13	67.26	70.05	70.90	72.47	66.55	69.32	71.87	73.16	74.35	67.71	70.84
Rendimientos, %peso												
Gas seco	1.01	1.17	1.25	1.46	1.63	1.16	1.33	1.69	1.83	1.98	1.28	1.43
Hidrógeno	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.08	0.06	0.07
Metano	0.29	0.35	0.34	0.42	0.52	0.36	0.42	0.51	0.53	0.63	0.41	0.43
Etileno	0.40	0.46	0.52	0.61	0.62	0.45	0.47	0.62	0.66	0.67	0.48	0.51
Etano	0.28	0.32	0.34	0.39	0.43	0.30	0.39	0.51	0.57	0.60	0.33	0.42
Gas LP	10.78	11.38	11.53	11.61	12.02	11.25	11.30	12.64	13.44	13.69	12.30	12.56
Propano	0.56	0.58	0.62	0.64	0.74	0.59	0.60	0.70	0.82	0.88	0.63	0.71
Propileno	3.39	3.52	3.54	3.55	3.56	3.46	3.54	3.76	3.94	4.00	3.75	3.79
Isobutano	2.87	3.07	3.07	3.07	3.13	2.94	2.80	3.29	3.55	3.76	3.37	3.39
n-butano	0.50	0.51	0.54	0.56	0.65	0.52	0.53	0.66	0.70	0.55	0.58	0.59
Buteno-1	0.76	0.82	0.85	0.85	0.91	0.81	0.85	0.98	1.06	1.08	0.89	0.92
i-butileno	0.89	0.92	0.94	0.95	1.00	0.96	0.98	1.00	1.05	1.05	0.99	1.02
trans-buteno	1.11	1.17	1.17	1.17	1.19	1.13	1.13	1.23	1.29	1.33	1.22	1.23
cis-buteno	0.71	0.79	0.80	0.82	0.84	0.83	0.88	1.02	1.03	1.04	0.87	0.91
Gasolina	49.24	50.12	51.70	52.01	52.81	49.83	50.87	51.81	52.41	53.08	50.79	51.01
Aceite Cíclico Ligero	24.09	22.85	21.22	20.42	19.57	22.95	21.70	20.76	20.01	19.33	22.07	20.42
Aceite Decantado	10.78	9.89	8.73	8.68	7.96	10.50	8.98	7.37	6.83	6.32	10.22	8.74
Coque	4.10	4.59	5.57	5.82	6.01	4.31	5.62	5.73	5.98	6.25	4.34	5.84
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Apéndice G

Resultados experimentales para la Carga Extra Pesada CEP (Rel. C/O = 5)

Condiciones de operación												
	480	480	480	480	480	500	500	500	500	500	520	520
Temperatura de reacción, °C	480	480	480	480	480	500	500	500	500	500	520	520
Espacio-Velocidad (WHSV)	48.42	15.98	9.29	7.37	5.83	48.42	15.98	9.66	7.59	5.98	48.42	16.14
Conversión total, %peso	64.22	66.03	69.10	70.12	71.75	65.39	68.08	70.58	72.24	73.12	66.65	69.41
Rendimientos, %peso												
Gas seco	1.12	1.27	1.36	1.51	1.72	1.21	1.42	1.78	1.99	2.11	1.36	1.58
Hidrógeno	0.04	0.04	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.08	0.09	0.07	0.07
Metano	0.33	0.38	0.37	0.43	0.55	0.38	0.45	0.54	0.58	0.67	0.43	0.48
Etileno	0.44	0.50	0.57	0.63	0.65	0.46	0.50	0.65	0.72	0.71	0.51	0.56
Etano	0.31	0.35	0.37	0.41	0.45	0.32	0.42	0.54	0.62	0.64	0.35	0.47
Gas LP	10.32	10.63	11.31	11.51	11.84	10.47	10.86	11.61	11.89	11.91	10.70	11.09
Propano	0.53	0.54	0.61	0.63	0.73	0.55	0.58	0.64	0.72	0.77	0.60	0.62
Propileno	3.25	3.29	3.47	3.52	3.51	3.22	3.34	3.45	3.48	3.65	3.55	3.55
Isobutano	2.75	2.87	3.01	3.04	3.08	2.74	2.80	3.03	3.07	2.98	2.38	3.00
n-butano	0.48	0.48	0.53	0.56	0.64	0.48	0.50	0.61	0.62	0.50	0.51	0.52
Buteno-1	0.73	0.77	0.83	0.84	0.90	0.75	0.81	0.90	0.94	0.94	0.84	0.81
i-butileno	0.85	0.86	0.92	0.94	0.99	0.90	0.93	0.92	0.96	0.96	0.94	0.90
trans-buteno	1.06	1.09	1.15	1.16	1.17	1.05	1.07	1.13	1.14	1.16	1.06	1.09
cis-buteno	0.68	0.74	0.79	0.81	0.83	0.77	0.83	0.94	0.95	0.95	0.82	0.80
Gasolina	48.53	49.45	50.65	51.12	51.98	49.21	50.02	51.20	52.13	52.69	49.91	50.65
Aceite Cíclico Ligero	24.68	23.39	22.06	21.15	20.18	23.56	22.48	21.78	20.85	20.01	22.89	21.45
Aceite Decantado	11.10	10.58	8.84	8.73	8.07	11.05	9.44	7.64	6.91	6.87	10.46	9.14
Coque	4.25	4.68	5.78	5.98	6.21	4.50	5.78	5.99	6.23	6.41	4.68	6.09
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Apéndice H

Parámetros del modelo cinético propuesto

	Carga Ligera		Carga Típica		Carga Pesada		Carga Extra pesada				
	480°C	500°C	480°C	500°C	480°C	500°C	480°C	500°C			
k_0	0.2002	0.2515	0.1935	0.2430	0.3017	0.1854	0.2327	0.2888	0.1756	0.2201	0.2728
k_1	0.1602	0.2030	0.1533	0.1942	0.2432	0.1442	0.1827	0.2288	0.1322	0.1675	0.2097
k_2	0.0082	0.0107	0.0138	0.0093	0.0120	0.0069	0.0091	0.0118	0.0060	0.0079	0.0102
$k_{2,1}$	0.0082	0.0107	0.0071	0.0093	0.0120	0.0069	0.0091	0.0118	0.0060	0.0079	0.0102
$k_{2,1,1}$	0.0061	0.0082	0.0045	0.0061	0.0081	0.0038	0.0052	0.0069	0.0025	0.0034	0.0045
$k_{2,1,2}$	0.0021	0.0025	0.0027	0.0032	0.0038	0.0032	0.0039	0.0047	0.0037	0.0045	0.0054
$k_{2,2}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$
k_3	0.0400	0.0485	0.0403	0.0488	0.0586	0.0413	0.0500	0.0600	0.0434	0.0526	0.0631
$k_{3,1}$	0.0283	0.0352	0.0280	0.0348	0.0428	0.0274	0.0341	0.0419	0.0267	0.0332	0.0408
$k_{3,1,1}$	0.0283	0.0351	0.0280	0.0347	0.0426	0.0269	0.0334	0.0410	0.0261	0.0324	0.0398
$k_{3,1,2}$	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0006	0.0007	0.0008	0.0007	0.0008	0.0010
$k_{3,2}$	0.0117	0.0133	0.0123	0.0140	0.0159	0.0139	0.0159	0.0180	0.0170	0.0194	0.0220
k_4	0.0148	0.0175	0.0205	0.0200	0.0234	0.0192	0.0226	0.0264	0.0210	0.0247	0.0289
k_d	0.0780	0.0821	0.0862	0.0875	0.0919	0.1001	0.1054	0.1107	0.1068	0.1125	0.1182