

**Universidad Autónoma Metropolitana
Iztapalapa**



Casa abierta al tiempo

Trabajo de investigación a nivel maestría

**ESTUDIO DE LAS REACCIONES EN EL CICLON DE UN REACTOR
DE DESINTEGRACION CATALITICA**

Por

I.Q. César Anota Villalobos

Para la consideración del Comité de Maestría en Ingeniería Química de la División de
Posgrado de la Universidad Autónoma Metropolitana

Vo. Bo. Del asesor

Dr. Richard Steve Ruiz Martínez

México, D.F., a 28 de mayo del 2001

CONTENIDO

	Página	
Resumen	1	
Capítulo 1		
1	Introducción	2
1.1	Motivación y justificación	4
1.2	Síntesis de la evolución histórica del proceso FCC	5
1.2.1	Desarrollo histórico del proceso FCC	5
1.2.2	Antecedentes sobre trabajos hidrodinámicos en el ciclón	7
1.3	Objetivos y alcances	9
Capítulo 2		
2	Aspectos generales del proceso FCC y ciclones	10
2.1	Los procesos catalíticos del petróleo	10
2.2	Descripción del proceso FCC	13
2.2.1	Sección de desintegración catalítica	18
2.3	Separadores tipo ciclón en el proceso FCC	20
2.4	Descripción del ciclón del proceso FCC	25
2.4.1	Características del ciclón comercial	27
2.5	Modelo hidrodinámico para la velocidad tangencial en el ciclón	29
2.5.1	Modelo de E. Muschelknautz y V. Greif	29
2.5.2	Velocidad en la dirección tangencial de las partículas	30
2.6	Modelo cinético	34
2.6.1	Agrupamiento en pseudocomponentes	34
2.6.2	Modelo cinético aplicado en el análisis	35

Capítulo 3

3	Modelo matemático propuesto	38
3.1	Modelo hidrodinámico	39
	3.1.1 Balance de fuerzas sobre una partícula en el ciclón	39
	3.1.2 Posición de la partícula en el ciclón	44
3.2	Balance de masa	46
3.3	Balance de energía	48
3.4	Solución numérica	52

Capítulo 4

4	Resultados y discusión	55
4.1	Fundamentos del análisis	56
4.2	Resultados de la simulación en el “riser”	57
4.3	Resultados en función de la desintegración catalítica	58
4.4	Trayectoria de las partículas	59
4.5	Temperatura en la zona de reacción	61
4.6	Rendimiento a productos	66
4.7	Resultados para la desintegración térmica y catalítica	71
4.8	Análisis de resultados	73

Capítulo 5

	Conclusiones y perspectivas	76
5.1	Conclusiones	76
5.2	Perspectivas a futuro	78

Nomenclatura	79
Bibliografía	82
Apéndice A degradación de la gasolina por efectos térmicos	85
Apéndice B Resultados de la simulación en el “riser”	89
Apéndice C Estimación de parámetros	90
Apéndice D Resultados numéricos de la simulación en el ciclón	93

RESUMEN

En los procesos de fraccionamiento catalítico fluidizado (FCC) modernos, casi todas las reacciones ocurren en el “riser”, sin embargo algunas reacciones no selectivas de desintegración catalítica y térmicas se efectúan a la salida del mismo, como consecuencia de la actividad (1 a 2%) que aun presenta el catalizador y el tiempo de contacto entre las fases presentes, motivo por el cual algunas refinerías están modificando los dispositivos ubicados a la salida del “riser” para disminuir estos problemas.

En este trabajo se presenta un estudio de simulación, del impacto que tienen las reacciones post-riser que se efectúan en el ciclón de separación de productos, sobre el rendimiento de los mismos productos en un proceso FCC. El estudio se desarrolla en dos partes; a) impacto de las reacciones de desintegración catalítica y b) efecto de la desintegración térmica en el rendimiento de los productos.

Para el análisis se ha planteado un sistema de ecuaciones que integra aspectos hidrodinámicos, así como balances de masa y energía. La manipulación de parámetros como, relación catalizadora/gasóleo (C/O), grado de desactivación del catalizador, distribución del tamaño de partículas y temperatura de entrada al ciclón, se integran en un modelo que permite cuantificar variaciones en el rendimiento de los productos, entre la entrada y la salida del ciclón.

Para simular la cinética en el “riser” y en el ciclón, el modelo desarrollado se basó en un esquema de reacciones de cinco “lumps” propuesto por Ancheyta¹. Para los balances de masa y energía, así como para los aspectos hidrodinámicos se propuso operar el sistema en condiciones adiabáticas, estado estacionario y además se consideró que el comportamiento de los flujos (sólido y gas), está basado en una descripción semi-empírica. Los resultados obtenidos se reportan en función del rendimiento de: gasolina, coque, gas seco, gas LP y gasóleo.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

El fraccionamiento catalítico fluidizado (FCC) es uno de los procesos de reacción más importante en una refinería de petróleo, el objetivo principal de la unidad FCC es convertir el gasóleo alimentado, en productos de alto valor agregado como la gasolina³. El éxito de este proceso consiste en suministrar una gran cantidad de calor requerido para la reacción endotérmica y la forma efectiva de regenerar grandes cantidades de catalizador.

La producción de gasolinas mediante esta técnica se remonta al año de 1942²⁵, que es cuando surge la necesidad de aplicar el primer lecho fluidizado para generar combustibles. Desde entonces ha crecido enormemente el interés tanto industrial como científico por este proceso, por lo que al paso de los años ha sufrido modificaciones para su mejoramiento hasta llegar a convertirlo en uno de los procesos más rentables de nuestros días.

La gran importancia que tiene el proceso FCC en el ámbito industrial, ha generado que la cantidad de publicaciones científicas, enfocadas a su estudio sea abundante y se incremente continuamente. Sin embargo la mayoría de los estudios presentan modelos que predicen solamente lo que sucede en el reactor y en el regenerador¹⁰, en el mejor de los casos cuando se considera la parte de separación de fases sólido-gas, se hace desde un enfoque hidrodinámico, dejando a un lado lo que sucede en el ciclón con respecto a las reacciones, lo cual puede proporcionar información útil respecto al grado de degradación de la gasolina en los sistemas de separación.

Se ha observado que en condiciones típicas de operación, la gasolina se degrada en un 4%³¹ aproximadamente entre la entrada a la cámara de separación y la salida de los ciclones, por efecto del fraccionamiento catalítico y térmico, así como parte del análisis se propone cuantificar la proporción de degradación entre la cámara de separación y el ciclón.

El rendimiento de los productos depende directamente de la relación catalizador/gasóleo, temperatura de operación, esquema cinético y actividad del catalizador principalmente²⁹, por lo que un modelo se deben considerar todos estos parámetros para generar un estudio más profundo respecto a lo que sucede en el interior del ciclón, ubicado a la salida del reactor.

Los primeros trabajos sobre el comportamiento de los ciclones como dispositivos de separación fueron hechos analizando las eficiencias de separación desde un punto de vista hidrodinámico. Actualmente con las restricciones tanto de aspectos ecológicos como económicos, se hace necesario generar un modelo que considere todos los factores posibles que afecten el rendimiento y calidad de los productos, por lo que se tienen que considerar simultáneamente el arrastre de sólidos y las reacciones (térmicas y catalíticas) en el ciclón.

1.1 Motivación y justificación del estudio

El proceso FCC, es en la actualidad uno de los procesos más importante dentro de la economía de países como México, en donde es utilizado principalmente para la producción de combustibles como la gasolina, gas LP, etc.

Su enorme aplicación en el ámbito industrial se debe a las grandes ventajas que presenta como son:

1. La remoción o adición de calor en el sistema por la circulación de sólidos.
2. La recuperación casi inmediata del catalizador.
3. Los altos rendimiento en la producción.

Con la demanda de combustibles menos contaminantes, las nuevas tendencias hacia la producción con requerimientos cada vez más estrictos en cuanto a calidad, costos y aspectos ecológicos, ha generado que la tecnología aplicada al proceso FCC experimente un gran cambio en los últimos años. En particular, por la necesidad del aparato industrial y por la aplicación de mejoras, los estudios de nuevas estrategias de operación en base a los requerimientos exigidos se han convertido en objeto de investigación tanto a nivel académico como industrial.

Así surge la necesidad de realizar un estudio más profundo en el ciclón ubicado a la salida del reactor del proceso FCC, que involucre no solo aspectos hidrodinámicos sino también la de las reacciones para determinar el impacto en el rendimiento de los productos obtenidos en el proceso.

1.2 Síntesis de la evolución histórica del proceso FCC.

A continuación, se presenta un esquema sobre el desarrollo histórico del proceso FCC. Esta síntesis se divide en dos partes, 1) historia del proceso FCC, y 2) antecedentes sobre el estudio de los ciclones.

1.2.1 Desarrollo histórico del proceso FCC.

Ante la necesidad de producir combustibles surge la primera aplicación en 1926 de un lecho fluidizado, el gasificador de Winkler, pero su elevado consumo de oxígeno y sus pérdidas de carbón por el arrastre lo hicieron ineficiente.

En 1937 se produce combustible a partir de queroseno y gasóleo mediante el proceso de Houdry, este proceso se basaba en reactores de lecho fijo que requerían operaciones intermitentes para regenerar el catalizador desactivado y además presentaban problemas con el control de temperatura por lo que para la producción a gran escala resultaron inadecuados.

Al proceso de Houdry le siguieron el proceso de fraccionamiento catalítico térmico (TCC) que consistía en un circuito reactor-regenerador que se basaba en el uso de lechos móviles. Otra variación del proceso de Houdry fue el proceso alterno que consistía de un reactor de lecho móvil, donde la parte superior del reactor era usada para la reacción y la parte inferior para la regeneración.

A continuación se desarrolla el reactor de fraccionamiento catalítico fluidizado (FCC) que se prueba exitosamente en planta piloto, en el cual se reducían los siguientes problemas: el arrastre del polvo catalítico por los gases, la erosión de las líneas de transporte, aireación, etc.

Los primeros FCC usaban al principio un catalizador de silica-alúmina, después usaron zeolitas amorfas y finalmente zeolitas sintéticas de alta actividad, lo que aumentó la

producción de gasolina y mejoró la selectividad. Al introducirse el riser en el FCC se incrementó el rendimiento y por lo tanto la producción de gasolina.

Ante la gran demanda de gasolinas surgen rutas alternas para producir gasolinas, así en 1940 en E.U.A se utilizan los reactores de lecho fluidizado para producir gasolina de gas natural, así la Hydrocal produce su reactor de lecho fluidizado de fase-densa. Desafortunadamente la conversión en la unidad comercial no fue lo que se esperaba por lo que las operaciones en esas unidades fueron suspendidas.

Como una alternativa al proceso de Hydrocol, Kellogg y Sasol desarrollaron un proceso sintético de gasolina basado en un sistema de lecho fluidizado rápido el cual tuvo inmediato éxito, e incluso es utilizado hasta estas fechas. La tabla 1.1 muestra de forma general los avances logrados en el proceso de desintegración catalítica desde sus inicios (como proceso industrial) hasta décadas recientes²⁵.

Tabla 1.1 evolución del proceso FCC

1915	Mcaffee de Gulf Refining Co. Descubre que un catalizador de cloruro de aluminio puede desintegrar el gasóleo pesado.
1942	Se instala la primer unidad FCC comercial (Model I) en la refinería Standard de Baton Rouge de New Jersey.
1956	Shell inventa el fraccionador tipo elevador (riser).
1961	Kellogg y Phillips desarrollan el primer fraccionador de residuos.
1964	Mobil Oil desarrolla catalizadores tipo USY y ReY para FCC.
1972	Amoco Oil inventa la regeneración a alta temperatura.
1985	Mobil inicia la instalación de un sistema cerrado de ciclones en sus unidades FCC.
1994	Coastal Corporation realiza pruebas comerciales de tiempos demasiados cortos en la desintegración selectiva.

1.2.2 Antecedentes sobre trabajos enfocados al análisis de los ciclones

La mayoría de los trabajos analizados van por la misma línea de investigación, como el desarrollado por Dietz (1981), en donde presenta una expresión analítica para estimar la eficiencia de separación del separador ciclónico. En este análisis se divide el área del ciclón en tres regiones de flujo, se asume flujo turbulento y a partir de un balance de conservación de las partículas se genera una expresión que permite cuantificar la eficiencia de separación. La primera desventaja del modelo es considerar la geometría de un cilindro y no la real, es decir no considera la parte cónica, además tampoco considera efectos de la zona restringida al flujo de las partículas, por lo que este modelo solo se queda en un buen primer intento por describir lo que sucede en un ciclón.

En 1996 Ontko presenta un trabajo en el que demuestra que la eficiencia de separación del ciclón es independiente de la distribución de partículas alimentadas, pero observó que la eficiencia depende de parámetros como: el número de Reynolds, la carga de partículas y su interacción sobre la región analizada. Es importante mencionar que en este análisis se considera la geometría real del ciclón, además la forma de relacionar los parámetros involucrados lo convierte en un trabajo bastante completo.

Zhao y Pfeffer (1997), desarrollan un modelo para predecir la eficiencia separación de los ciclones, donde muestran que la eficiencia puede ser obtenida mediante el reemplazo del diámetro de las partículas por un diámetro medio de la masa de las partículas de un tamaño de distribución dado, esto permite calcular la eficiencia separación en un solo dispositivo para diferentes distribuciones de tamaño de partículas. Este trabajo involucra un análisis matemático bastante completo pero como muchos otros, solo toma en cuenta parámetros hidrodinámicos como: presión, temperatura, densidad del aire, flujo volumétrico, velocidad de entrada al ciclón, densidad de las partículas y viscosidad del gas, pero nunca consideran la cinética de las reacciones.

Existen otros trabajos como el desarrollado por Muschelknautz y Greif (1997) en donde se consideran no solo los parámetros hidrodinámicos mencionados anteriormente, sino que profundizan un poco más en el análisis dentro del ciclón y consideran además parámetros como: distribución de tamaño de partícula, relación catalizador/gas, factor de arrastre de las partículas, zona de flujo de las partículas y expansión o contracción de la corriente a la entrada del ciclón. Los autores presentan un trabajo más completo en cuanto al análisis hidrodinámico se refiere, sin embargo como casi todos los trabajos que van por esta línea de investigación, no incluyen la cinética de las reacciones.

La revisión de los trabajos en cuanto al análisis y diseño de ciclones se refiere es pobre debido a que en la literatura no existen estudios más allá de lo mencionado, lo que demuestra que existen ciertos aspectos no estudiados dentro del proceso FCC. Esto justifica una investigación más profunda que exige un entendimiento más cuantitativo para generar un modelo que considere simultáneamente, los factores hidrodinámica y la cinética de las reacciones involucradas, así como la interrelación de estos con los parámetros de operación del proceso como: razón catalizadora/aceite y tiempo de contacto principalmente.

1.3 Objetivos

General

Modelar y simular el impacto de las reacciones de la desintegración catalítica y térmica, en el rendimiento de los productos, a la salida de un ciclón del reactor de un proceso FCC.

Particulares

- Generar un modelo matemático que considere los aspectos hidrodinámicos del ciclón, así como los efectos de reacción: catalíticos y térmicos, en el rendimiento de los productos a la salida del ciclón del reactor de un proceso FCC.
- Cuantificar el efecto de parámetros operacionales como: relación catalizadora/aceite y tiempo de contacto principalmente, a partir del sistema de ecuaciones propuestas, sustentadas con datos industriales.
- Justificar la aplicación de los ciclones ubicados al final del reactor en un proceso FCC, como dispositivos de separación a partir de los resultados obtenidos.

La metodología para analizar y resolver este problema se fundamenta principalmente en el acoplamiento de la hidrodinámica con los balances de masa y energía, siendo esta metodología y los resultados obtenidos la principal aportación, ya que hasta donde se sabe, todavía no se ha planteado un análisis para este problema desde este punto de vista al menos en la literatura abierta.

CAPITULO 2

ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO DE DESINTEGRACION CATALITICA Y CICLONES

En esta sección se presentan de forma general los procesos catalíticos aplicados en la industria del petróleo, así como una descripción del proceso FCC y del ciclón como dispositivo de separación ubicado a la salida del “riser” de este proceso. Además para el ciclón se presenta el desarrollo de las ecuaciones que describen el modelo para la velocidad de las partículas en la dirección tangencial, lo cual constituye la base del análisis hidrodinámico desarrollado en el presente trabajo, en la parte final de este capítulo se describe el modelo cinético de cinco "lumps" propuesto por Ancheyta (1998), el cual se integra en el modelo para describir las reacciones en el interior del ciclón.

2.1 Los procesos catalíticos del petróleo

El objetivo de estos procesos es el de modificar las fracciones del petróleo para la obtención de productos en cantidad y calidad acorde con los requisitos del mercado y se clasifican de la siguiente forma²⁰.

Desintegración

Este proceso permite transformar moléculas pesadas en combustibles livianos y materias primas para la industria petroquímica. Industrialmente se conoce como proceso FCC (Fluid Catalytic Cracking) y varias reacciones tienen lugar en el proceso, cada una con diferente grado de importancia. Algunas de ellas son: rompimientos de enlaces carbono-carbono, formación de olefinas y ciclización. Dichas reacciones transcurren vía mecanismos por ion carbonio. Un ion carbonio (o carbocatión) es un grupo de átomos que incluyen a un átomo de carbono compartiendo seis electrones y una carga positiva.

Inicialmente, los catalizadores utilizados en estos procesos eran arcillas acidificadas, pero en la actualidad han sido reemplazadas por aluminosilicatos microcristalinos sintéticos, denominados zeolitas o mallas moleculares. Estos sólidos se caracterizan por tener una acidez elevada y una estructura porosa bien definida.

Reformación de gasolinas

Este proceso permite mejorar la calidad de las de gasolinas, a partir del aumento en el número de octano en ellas. Las moléculas a las que se les asigna un mayor índice de octano son las siguientes: alcanos ramificados y aromáticos. Los alcanos lineales y naftenos tienen menor índice de octano, y es deseable transformarlos en isómeros (ramificados) y en aromáticos respectivamente. Durante el proceso de reformación se libera hidrógeno como producto.

Los catalizadores utilizados en este proceso son a base de platino (Pt) cuya concentración es del orden de 0.3% más un segundo metal (renio, iridio, estaño) ambos soportados en una alúmina (Al_2O_3) de transición.

Este proceso, con ciertas modificaciones y un catalizador diferente, conduce a una planta productora de aromáticos, comúnmente conocida como BTX (Benceno, Tolueno, Xilenos) para la obtención de productos petroquímicos.

Hidrotratamientos

Los procesos denominados de hidrotratamiento tienen como finalidad la eliminación de impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel o vanadio que acompañan a las moléculas de hidrocarburo que componen el petróleo. Estos tratamientos permiten disminuir problemas de "envenenamiento del catalizador" utilizado en otros procesos de refinación, se aumenta la calidad de los productos y se reduce la contaminación atmosférica. Los catalizadores utilizados son sulfuros de molibdeno y cobalto o níquel, los cuales se soportan en una alúmina de transición. Este proceso ha venido aplicándose cada

vez con más frecuencia ya que el uso de petróleo pesado que contiene muchas impurezas se ha incrementado.

Hidrogenación-deshidrogenación

Estos procesos se utilizan generalmente para obtener olefinas para petroquímicos o como procesos de purificación. Los catalizadores que se usan son a base de níquel, platino u óxidos de cromo y hierro.

Oxidación

Mediante este proceso, las olefinas y aromáticos se transforman en aldehídos, alcoholes, cetonas, peróxidos y óxidos que tienen gran demanda en petroquímica. Los catalizadores son óxidos de algún metal que tiene la propiedad de ceder o incorporar oxígeno en su superficie fácilmente.

Alquilación

El término alquilación se aplica generalmente a reacciones catalizadas entre el isopentano y varias olefinas ligeras. El producto es un hidrocarburo saturado altamente ramificado que se utiliza para incrementar el índice de octano de la gasolina. La reacción de alquilación involucra la adición de un protón H^+ , a un doble enlace de una olefina para formar un ion carbonio. El catalizador debe ser de tipo ácido para favorecer la formación de cationes (ion carbonio) y los más utilizados son el tricloruro de aluminio con ácido clorhídrico, así como el ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico.

Isomerización

La isomerización es una parte pequeña pero importante de los procesos de una refinería. El butano se isomeriza a isobutano para luego ser utilizado para la alquilación del isobutileno y otras olefinas. La fracción de 5 y 6 átomos de carbono que viene naturalmente en la gasolina, se isomeriza para dar productos de gran octanaje que después se mezclarán con gasolinas de bajo índice de octano. El proceso de isomerización del butano fue desarrollado durante la segunda Guerra Mundial. El catalizador utilizado fue AlCl_3 . En la actualidad, se prefiere utilizar un catalizador dual como por ejemplo platino en zeolitas. Las dos funciones que tienen lugar son la función ácida (zeolitas) y la función hidrogenante-deshidrogenante en el metal.

Todos los procesos descritos se integran en una refinería como se mostrará en una sección posterior, siendo el proceso FCC el de interés para el análisis de este trabajo por lo que a continuación se presenta una descripción del mismo.

2.2 Descripción del proceso FCC

El proceso de craqueo catalítico fluidizado incorpora una serie de operaciones fundamentales en la ingeniería química como, la fluidización, la transferencia de calor y masa y la destilación. Las reacciones químicas del proceso se localizan en el sistema reactor-regenerador, donde gran parte de los cambios se han dado desde 1942. La figura 2.1 muestra el esquema que describe el sistema catalítico de lecho fluidizado²³.

El sistema catalítico fluidizado se integra en una refinería de petróleo la cual está compuesta de varias unidades de proceso que están diseñadas para convertir el aceite crudo en productos como la gasolina y diésel entre otros, de forma general el funcionamiento de una refinería es el siguiente.

El petróleo, una vez extraído, es enviado por oleoductos hacia las refinerías. Allí se almacenan y mezclan los diferentes tipos de crudos con el objeto de cumplir con las especificaciones con las cuales fue diseñada la refinería. La unidad del crudo es la primera unidad en el proceso de refinamiento. Aquí, el crudo es destilado en varios productos intermediarios. La porción pesada del residuo atmosférico que no puede ser destilada en la torre atmosférica es calentada y enviada a la torre de vacío, mientras que el gasóleo atmosférico es enviado a la unidad FCC, los productos aquí obtenidos son tratados de acuerdo al producto final deseado, en la figura 2.2 se presenta el esquema que describe una refinería de petróleo y la integración de la unidad FCC en este proceso.

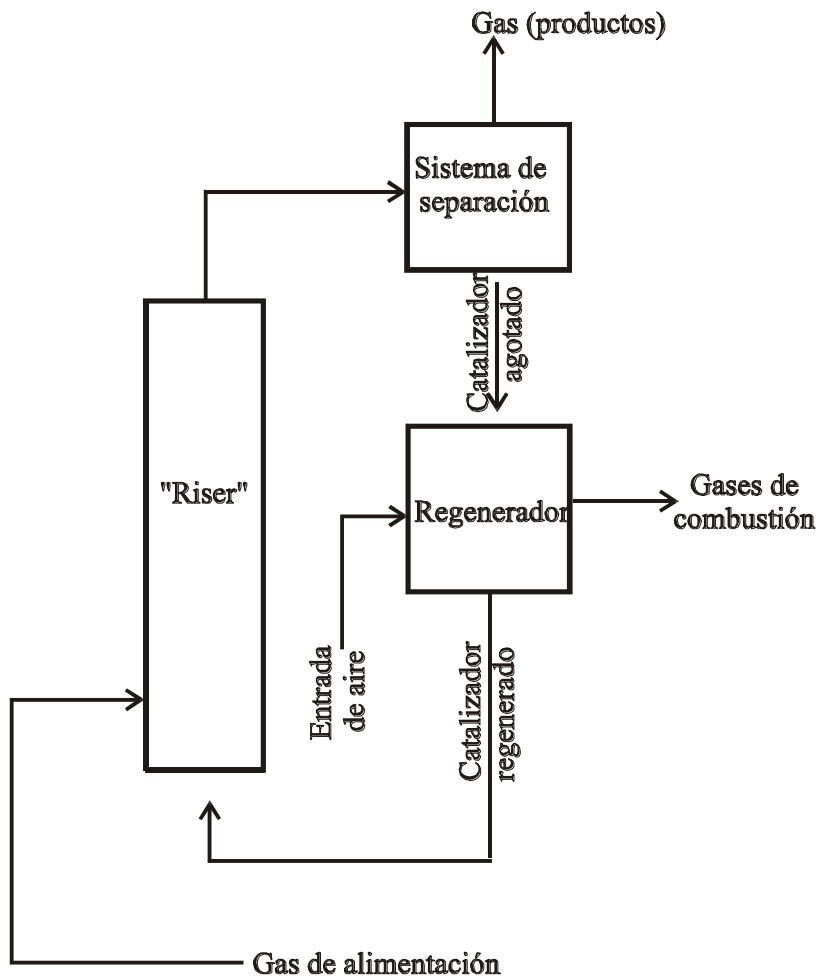


Figura 2.1 Sistema catalítico de lecho fluidizado

Para complementar la descripción se debe mencionar que el proceso FCC se compone de las siguientes secciones²⁵:

1. Precalentador de la alimentación
2. Reactor-Regenerador
3. Sección de separación y agotamiento
4. Sección de fraccionamiento
5. Sección de recuperación de vapores
6. Sección de tratamiento

El crudo mexicano pesado (tipo maya) requiere de instalaciones más complejas. Las cargas (crudos) son separadas inicialmente por destilación (previo lavado para eliminar las sales incrustantes). En este proceso aproximadamente 75% de los compuestos son volátiles quedando un residuo llamado asfáltico en el fondo. La fracción volátil se separa como sigue, en orden decreciente de punto de ebullición¹⁴:

- 1) hidrocarburos gaseosos (metano o butano)
- 2) gasolina ligera
- 3) gasolina pesada o nafta
- 4) turbosina
- 5) queroseno
- 6) Diesel
- 5) gasóleo ligero
- 6) gasóleo pesado
- 7) residuo de vacío

El valor agregado del gasóleo, que originalmente es casi nulo, se incrementa de manera sustancial al convertirlo en gasolinas. Por lo tanto se requiere transformar estos productos en otros de uso más conveniente. La mayor parte de estos procesos son catalíticos (90%), en la Tabla 2.1 se presenta las principales reacciones presentes en el proceso catalítico.

Tabla 2.1 Reacciones y propiedades termodinámica de la desintegración catalítica.

Tipos de Reacción	Log K _E (Constante de equilibrio)			Calor de Reacción (kJ/mol) @ 510°C
	454°C	510°C	527°C	
Desintegración				
$n - C_{10}H_{22} \rightarrow n - C_7H_{16} + C_3H_6$	2.04	2.46	---	74.26
$I - C_8H_{22} \rightarrow 2C_4H_8$	1.68	2.10	2.23	78.00
Transferencia de Hidrogeno				
$4C_6H_{12} \rightarrow 3C_6H_{14} + C_6H_6$	12.44	11.09	---	-254.13
$ciclo - C_6H_{12} + 3I - C_5H_{10} \rightarrow n - C_7H_{16} + C_3H_6$	11.22	10.35	---	-169.72
Isomerización				
$I - C_4H_8 \rightarrow trans - 2 - C_4H_8$	0.32	0.25	0.09	-11.29
$n - C_6H_{10} \rightarrow iso - C_6H_{10}$	-0.20	-0.23	-0.36	-7.92
$o - C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow m - C_6H_4(CH_3)_2$	0.33	0.30	---	-3.04
$ciclo - C_6H_{12} \rightarrow CH_3 - ciclo - C_5H_9$	1.00	1.09	1.10	14.51
Transalquilación				
$C_6H_6 + m - C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow 2C_6H_5CH_3$	0.65	0.065	0.65	-0.51
Ciclización				
$I - C_7H_{14} \rightarrow CH_3 - ciclo - C_6H_{11}$	2.11	1.54	---	-88.00
Dealquilación				
$iso - C_3H_7 - C_6H_5 \rightarrow C_6H_6 + C_3H_6$	0.41	0.88	1.05	94.07
Deshidrogenación				
$n - C_6H_{14} \rightarrow I - C_6H_{12} + H_2$	-2.21	-1.52	---	129.77

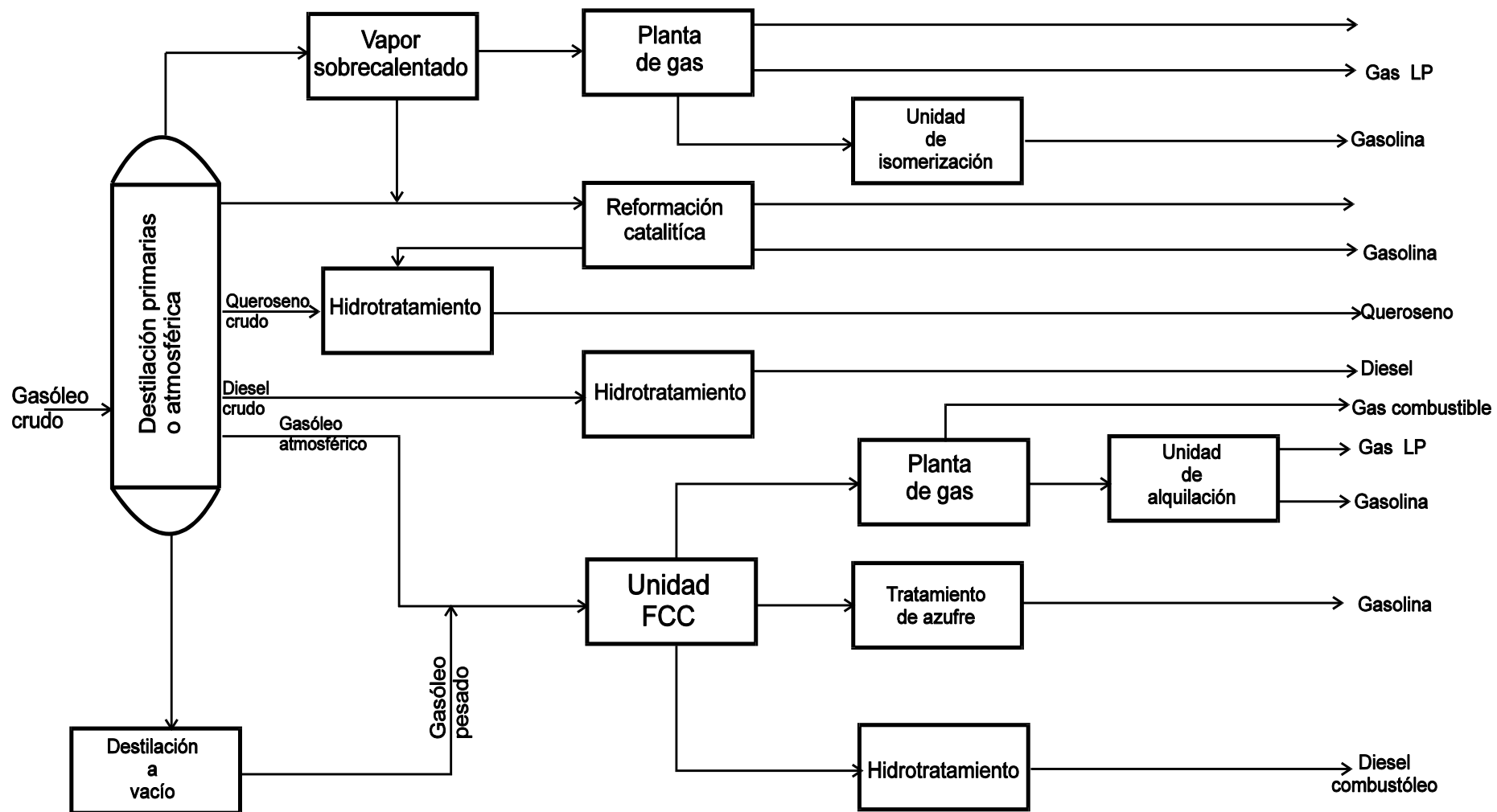


Figura 2.2 Diagrama de una refinera típica y ubicación del proceso FCC

2.2.1 Sección de desintegración catalítica (Reactor-regenerador)

Cada una de las diferentes secciones que conforman el proceso cumplen un papel importante dentro del mismo, pero para propósitos de este trabajo nos enfocaremos a la parte de interés para el análisis, el sistema integrado por reactor-ciclón, obviamente mencionando los aspectos generales del regenerador como parte fundamental de este proceso.

El reactor-regenerador es el corazón del proceso FCC. En un sistema moderno de craqueo catalítico, virtualmente todas las reacciones ocurren en el “riser” en un periodo corto de tiempo que va de dos a cuatro segundos antes de que el catalizador y los productos sean separados en el agotador. Sin embargo algunas reacciones térmicas y no selectivas continúan ocurriendo en el interior del agotador. Algunas refinerías han modificado la terminación del “riser” para eliminar este problema.

Del precalentador, la alimentación entra al “riser” cerca de la base donde entra en contacto con el catalizador regenerado que está entrando. La razón de catalizador/gasóleo está normalmente en un intervalo de 4 a 9 en peso, el calor absorbido por el catalizador en el regenerador suministra la energía para calentar la alimentación hasta la temperatura deseada y evaporarla. El calor total de las reacciones realizadas en el “riser” es endotérmico, es decir se requiere la entrada de energía. Esta energía es suministrada por el catalizador circulante. Las reacciones catalíticas se efectúan en la fase vapor y debido a la expansión de los vapores generados, el catalizador es arrastrado por estos hasta la parte superior de riser.

El riser es esencialmente un tubo vertical de 10 a 12 cm de espesor con cubierta refractaria como aislante y también para evitar el desgaste. Las dimensiones de un riser típico van de 0.6 a 1.82 m de diámetro y de 22.8 a 50 m de longitud. El riser ideal simula un reactor de flujo tapón, donde el catalizador y el vapor viajan a la misma velocidad con un mínimo de retromezclado.

La eficiencia del contacto entre la alimentación y el catalizador permite lograr las reacciones catalíticas deseadas. Con el empleo de catalizadores zeolíticos de alta actividad, virtualmente todas las reacciones se efectúan en el riser en menos de 2 segundos. Los riser normalmente están diseñados para velocidades de salidas del vapor que van de 15.2 m/s a 22.8 m/s, con un tiempo de residencia promedio del hidrocarburo de aproximadamente 2 segundos. Como consecuencia de las reacciones de desintegración, se deposita sobre el catalizador un material sólido deficiente en hidrogeno llamado coque, reduciendo la actividad del catalizador.

Los vapores de los productos de la desintegración, inertes y el vapor de dispersión de agotamiento del catalizador fluyen hacia la parte superior del separador y salen a través de los ciclones. El catalizador que es arrastrado por los vapores es separado de éstos en los ciclones retornando al fondo del separador. Los vapores fluyen del separador a la fraccionadora.

El regenerador tiene dos funciones principales: restablecer la actividad del catalizador y suministrar calor para el fraccionamiento de la alimentación. El catalizador agotado que entra al regenerador contiene entre 0.8 y 2.5% peso de coque, dependiendo de la calidad de la alimentación. Los componentes del coque son carbón, hidrogeno y trazas de azufre y nitrógeno.

El aire que proporciona oxígeno para la combustión del coque es suministrado por grandes sopladores de aire. El soplador proporciona suficiente velocidad y presión para mantener el lecho catalítico en estado fluidizado.

Existen dos regiones en el regenerador: la fase densa y la fase diluida. Las velocidades comunes en el regenerador se encuentran entre 0.60 y 1.21 m/s, el seno de las partículas catalíticas está localizado en el lecho denso inmediatamente encima del distribuidor de aire. La fase diluida es la región encima de la fase densa hacia la entrada del ciclón, y contiene una concentración sustancialmente más baja de catalizador¹⁸.

De forma general se ha planteado la descripción del sistema rector-regenerador, a continuación se presenta un esquema respecto a la necesidad de aplicar sistemas de separación de fases (sólido-gas) en el proceso FCC.

2.3 Separadores ciclónicos en el proceso FCC

Una verdadera revolución ocurrió a mitad de los 60s cuando científicos de la Compañía Mobil desarrollaron catalizadores zeolíticos lo que llevo a su vez a grandes cambios en el diseño del reactor FCC. Los viejos catalizadores amorfos a base de sílice-alúmina necesitaban tiempos de residencia más largos, mientras los nuevos catalizadores de zeolita necesitaban tiempos de residencia tan cortos como 1 segundo⁴. Esto trajo como consecuencia que se modificaran los reactores FCC para completar la reacción en el “riser”, y así el reactor se transformó en un recipiente anexo en donde se ubican el o los ciclones y el agotador.

Habitualmente es necesario recuperar los sólidos arrastrados por el gas que sale del espacio de separación o el margen libre del lecho fluidizado. En general, se emplean ciclones para separar sólidos del efluente gaseoso. En la figura 2.3 se muestran diferentes configuraciones de ciclones, que son las que se emplean más a menudo²³.

Aunque para estas configuraciones la descarga del ciclón en un lecho fluidizado requiere cierto cuidado, es necesario sellar la base del ciclón para que la eficiencia de recolección del mismo no se vea impedida por el paso de cantidades apreciables de gas por el orificio de descarga de los sólidos. Esto se logra, casi siempre sellando el brazo de inmersión dentro del lecho de fluido. La experiencia ha demostrado, sobre todo en el caso de lechos profundos, que la base de la tubería de inmersión debe protegerse de la acción de burbujas grandes de gas que, si se dejan pasar por dicho brazo, arrastrarán cantidades notables de sólidos finos dentro del ciclón, con lo que se provocarían pérdidas de catalizador. Por otro lado existen problemas de retromezclado como se explica más adelante, por lo que el análisis de este trabajo se enfoca a ciclones que obedecen la configuración mostrada en la

figura 2.4, donde el ciclón se conecta directamente a la salida del “riser”, minimizándose de esta forma los problemas presentados por las otras configuraciones²⁴.

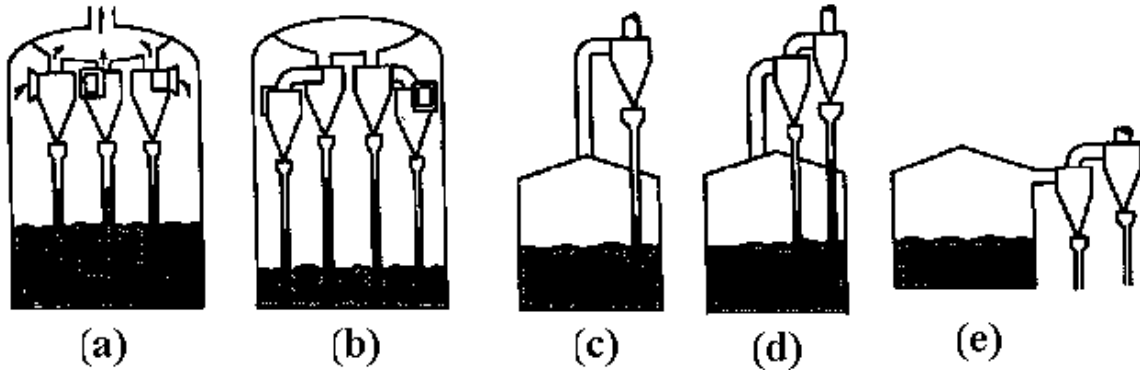


Figura 2.3 Configuración de ciclones de lecho fluidizado. a) Ciclón interno de una sola etapa, b) ciclón interno de dos etapas, c) ciclón externo de una sola etapa, d) ciclón externo de dos etapas, e) ciclón externo de dos etapas.

Los reactores FCC tipo “riser” modernos son muy eficaces, aunque todavía pueden mejorarse en varias áreas. También con los tiempos de contacto más cortos, se han alcanzado las temperaturas de desintegración, y muchos reactores FCC operan ahora a más de 537 °C. Con esta temperatura alcanzada, la competencia con la desintegración térmica no selectiva en el reactor se volvió más significativa, es entonces cuando surge la necesidad de rediseñar el sistema de separación producto-catalizador para minimizar la post-desintegración térmica.

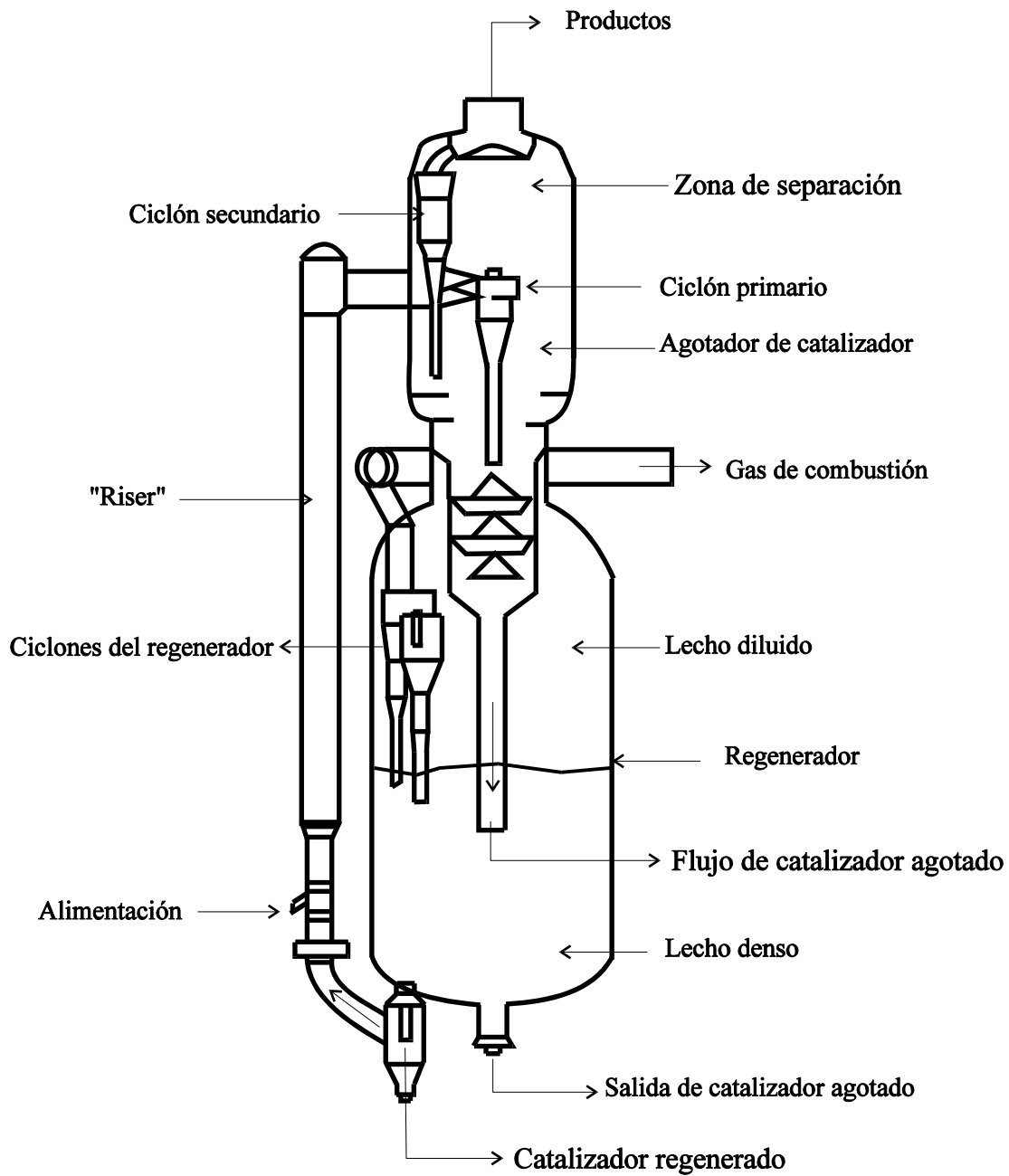


Figura 2.4 FCC Modelo Kellogg Orthoflow

El uso de ciclones a la salida de los FCC ha disminuido la desintegración térmica no selectiva después del “riser”. El efecto más remarcado de esta aplicación ha sido bajar los componentes del gas-seco, como el metano y el etano, por más del 40%, así tanto el rendimiento a gasolina como a gas LP se han incrementado.

La desintegración térmica no sigue el mismo mecanismo químico que la desintegración catalítica. Los rendimientos son diferentes, cuando se aumenta la temperatura de 510 °C a 566 °C, el rendimiento de la gasolina y destilados disminuye, mientras el aceite cíclico pesado, y el gas ligero aumentan su rendimiento. El gas ligero contiene cantidades considerables de metano y etano, los cuales no sólo son de bajo valor sino también llegan a disminuir la capacidad de la unidad FCC.

La energía de activación de desintegración térmica es superior a aproximadamente cuatro veces más que la de la desintegración catalítica (60 contra 15 Cal/gmol K), por lo que la desintegración térmica es mucho más sensible a los incrementos de temperatura.

La desintegración térmica efectuada después del “riser” contribuye con más de la mitad de los rendimientos de compuestos tales como el metano y etano en reactores FCC de tiempos cortos de contacto hoy en día.

Muchos dispositivos para reducir la desintegración no selectiva a la salida del “riser” han sido investigados, desarrollados, y comercializados durante los últimos 15 años⁴. Todos ellos comparten los mismos conceptos básicos como separar rápidamente el catalizador agotado de los productos de la desintegración, introduciendo el catalizador en una zona de agotamiento, y minimizando el tiempo de permanencia de los productos gaseosos en altas temperaturas antes de ser enviados al fraccionador de productos FCC.

Los primeros diseños para los separadores en el “riser” FCC tendieron a favorecer los dispositivos de separación de corte áspero inerciales en la parte superior del “riser” (como

un T simple), seguido por los ciclones del reactor, como en los diseños anteriores de reactor de fase-densa.

Muchos tipos diferentes de dispositivos de corte áspero han sido patentados, y algunos de ellos se han comercializados. El separador de corte áspero es básicamente un ciclón de baja eficiencia que se basa en los cambios de dirección del momentum en lugar de la fuerza centrífuga totalmente desarrollada como en un ciclón. La fuerza inercial que actúa sobre las partículas sólidas es típicamente 10 a 30 veces más baja que en el ciclón, y la eficiencia de separación es del 80 al 98%, mientras en un ciclón es del 99.9%.

Otro intento ha consistido en el uso de ciclones en el "riser" en lugar de dispositivos de corte áspero. Una variación interesante en el ciclón del "riser" es el ciclón agotador, donde el vapor de agotamiento se introduce en el ciclón.

La Mobil experimentó con este intento en los años setenta. Pero los ciclones del "riser" y los dispositivos de corte áspero tenían el problema de mantener un volumen grande entre la salida de gas del dispositivo de separación del "riser" y la entrada a los ciclones del reactor.

El tiempo de residencia en este volumen podía ser tan grande como un minuto, favoreciendo la desintegración térmica esencialmente la temperatura en lo alto del "riser", produciendo pérdidas significantes en gasolina y destilados, además de un incremento en la generación de gas.

Pruebas con trazadores en un reactor FCC comercial mostraron que por lo menos 40% de los productos presentan retromezclado en el recipiente del reactor⁴. El diseño que los ingenieros de la Mobil desarrollaron para eliminar este retromezclado consistió en un sistema cerrado de ciclones.

En el sistema cerrado, la salida del “riser” FCC se conecta directamente a los ciclones primarios para separar rápidamente los productos del catalizador y remover los productos en el fraccionador. La conexión directa del “riser” a los ciclones obedeció a varios objetivos de diseño, un medio para remover el gas agotado (vapor e hidrocarburos agotados) tuvo que ser proporcionado. Nuevos procedimientos de arranque y calentamiento fueron desarrollados debido a que el nuevo sistema tenía propiedades de expansión térmica diferentes.

Un diseño robusto y las nuevas pautas operacionales para prevenir arrastre de sólidos al fraccionador tuvieron que ser desarrolladas, y debido a que el volumen de catalizador entre la parte superior del “riser” y la salida del reactor fue menor, el margen de error debido al cambio fue reducido.

Para verificar el funcionamiento del sistema adecuadamente, el diseño tuvo que ser probado a gran escala y debido al éxito de estas pruebas se instalaron los sistemas de ciclones cerrados en ocho unidades FCC de la Mobil durante los años ochenta.

2.4 Descripción de un ciclón típico utilizado en el proceso FCC

En la separación de partículas sólidas pequeñas o polvo fino de los gases, el tipo de equipo de uso más común es el separador de ciclón como el que se muestra en la figura 2.5. El ciclón consiste en un cilindro vertical con fondo cónico. La mezcla de gas-partículas sólidas entra tangencialmente por la parte superior a través de una entrada rectangular. La fuerza centrífuga le imparte un movimiento rotatorio y el remolino que se desarrolla acelera radialmente a las partículas hacia la pared del ciclón.

Al entrar, el gas fluye hacia abajo en una espiral o vórtice adyacente a la pared. Cuando el gas llega a las cercanías del fondo cónico, sufre un cambio de dirección y vuelve a subir por medio de una pequeña espiral en el centro del cono y del cilindro.

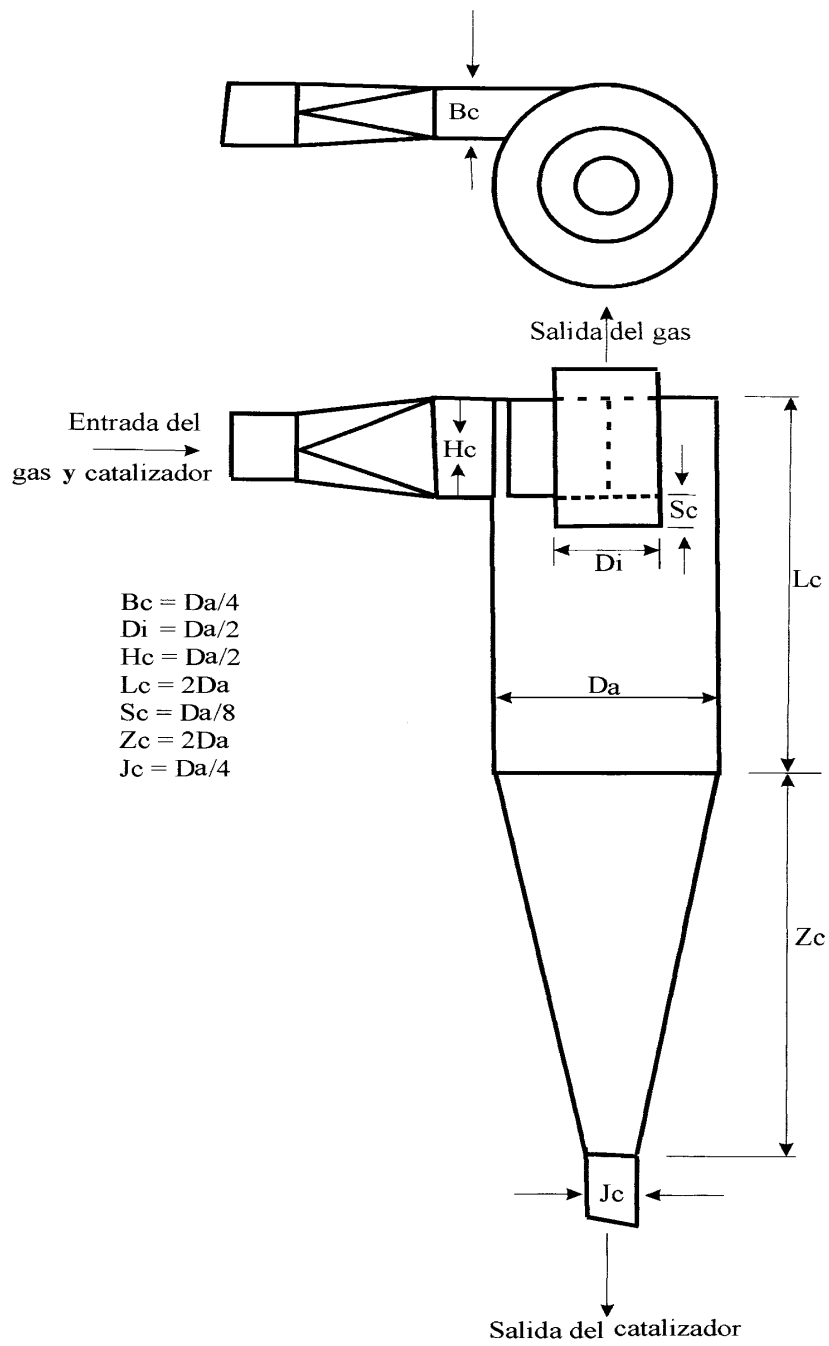


Figura 2.5 Esquema típico de un ciclón

Como consecuencia del cambio de dirección, se forma un vórtice doble, las espirales hacia abajo y hacia arriba tienen el mismo sentido de rotación. Las partículas son arrastradas hacia la pared y por efecto de su velocidad terminal caen al fondo, saliendo por la parte inferior del cono. Un ciclón es un dispositivo de sedimentación, en el que las fuerzas que arrastran a las partículas hacia afuera a velocidades tangenciales altas, son varias veces superiores a la fuerza de gravedad. Por tanto los ciclones permiten separaciones mucho más efectivas que las cámaras de sedimentación por gravedad.

La fuerza centrífuga en un ciclón va desde unas 5 veces la fuerza de gravedad en unidades grandes de baja velocidad, hasta 2500 veces en unidades pequeñas de alta resistencia²³. Estos equipos son muy comunes en ciertas aplicaciones, como el secado de alimentos por rociado, en el que las partículas secas se separan con ciclones; en equipos separadores de polvos ambientales; y en la separación de rocíos finos de los gases. Los ciclones constituyen uno de los sistemas más económicos para la separación de gas-partícula. Pueden usarse para la extracción de partículas cuyo diámetro interno se encuentre entre 5 y 200 micrones suspendidas en gases; para partículas de más de 200 micrones, se prefieren las cámaras de sedimentación por gravedad.

2.4.1 Características de un ciclón comercial

Como se describió anteriormente los separadores ciclónicos son muy importantes en la operación exitosa de la desintegración catalítica. Su aplicación puede impactar en varios factores, incluyendo los costos adicionales de catalizador fresco, costos de mantenimiento extra, la emisión permitida de partículas, el incremento en la recuperación de energía en el compresor de gas y en la expansión del gas caliente. Las principales recomendaciones en el diseño mecánico como de proceso para ciclones²⁵, se muestran en la Tabla 2.2

Tabla 2.2 Características para el diseño mecánico y de proceso para ciclones

Velocidades de vapor en la alimentación			
Tipo de ciclón	Entrada(m/s)	Salida(m/s)	
Reactor, etapa simple	19.8-22.8	30.48-36.5	
Reactor o regenerador, primario	18.2-21.3	19.8-22.8	
Reactor, secundario	22.8-25.9	30.48-33.5	
Regenerador, secundario	24.3-25.9	36.5-42.6	
Velocidad mínima	7.6-10.6		
Especificaciones dimensionales			
Parámetros	Etapas simple	Primario	secundario
Proporción del ciclón	5.0	3.5-4.5	4.5-5.5
Longitud/diámetro interno			
Proporción de la entrada del ciclón	2.2-2.5	2.2-2.5	2.2-2.5
Altura/anchura			
Material			
Ciclones del reactor	Aleación de cromo-molibdeno recubierto con material refractario resistente a la erosión de 2.5 cm de espesor		
Ciclones del regenerador	Acero inoxidable 304H recubierto con material refractario resistente a la erosión de 2.5 cm de espesor		
Reactor pleno	Aleación de cromo-molibdeno, interno o externo dependiendo de la geometría del ciclón		
Regenerador pleno	Acero al carbón, de pared fría diseñado para evitar esfuerzos de desintegración a altas temperaturas		

Para lograr un diseño óptimo de los ciclones se requiere de un balance entre la eficiencia de recolección deseada, caídas de presión, limitaciones de espacio y costos de instalación.

2.5 Modelo hidrodinámico que describe la velocidad de las partículas en la dirección tangencial en el ciclón

Si bien es cierto que el modelar los fenómenos de transporte en el interior del ciclón, incluyendo simultáneamente la hidrodinámica y la cinética de las reacciones es una disciplina no estudiada, también es cierto que se cuenta con estudios bien sustentados tanto para la hidrodinámica como para la cinética de las reacciones de forma independiente. Así para la parte hidrodinámica se consideró adecuado analizar e incluir el trabajo desarrollado por Muschelknautz y Greif (1997). Para el caso de las reacciones se incluyó el esquema cinético de cinco “lumps” desarrollado por Ancheyta (1998). A continuación se describen los modelos aplicados en el desarrollo de este trabajo.

2.5.1 Modelo hidrodinámico desarrollo por Muschelknautz y Greif (1997), para calcular la velocidad tangencial de las partículas en el del ciclón

El estudio de la eficiencia de separación entre las fases gas-sólido en los ciclones, ha sido desarrollado desde mediados del siglo veinte, pero ha sido en las últimas décadas que los trabajos se han enfocado a los ciclones integrados al proceso FFC, así a continuación se presenta un resumen del trabajo desarrollado por Muschelknautz y Greif, dirigido a la descripción de la velocidad en la dirección tangencial de las partículas.

El análisis del siguiente modelo permite justificar la integración de los diferentes parámetros involucrados en el balance hidrodinámico requerido en la construcción de las ecuaciones propuestas para describir la trayectoria de las partículas en el interior del ciclón.

2.5.2 Modelo que describe la velocidad de las partículas en la dirección tangencial

La fricción total generada por el flujo de gas y el de las partículas, además del área interna del ciclón que ofrece resistencia a esta fricción, son parámetros fundamentales para el análisis y desarrollo de las ecuaciones que conducen al cálculo de la velocidad tangencial de las partículas. Así la velocidad tangencial $u(r)$, se calcula como sigue:

Velocidad tangencial

$$u(r) = \frac{u_a(r_a / r)}{1 + \lambda_s \frac{A_R u_a}{2V_{gas}} \sqrt{\frac{r_a}{r}}} \quad (2.1)$$

Donde u_a es la velocidad tangencial en el radio r_a , y se calcula como sigue:

$$u_a = u_{ein} \cdot (1 + 0.5 \cdot \mu_e)^{-0.25} \quad (2.2)$$

Con u_{ein} como la velocidad del gas a la entrada del ciclón.

Para calcular la velocidad de las partículas con la ecuación (2.2), es importante señalar que las velocidades tanto de las partículas como la del gas se igualan después de un intercambio de momentum entre sólidos y gas, lo cual ocurre en el ducto de entrada, así cuando las partículas entran a la zona de flujo su velocidad queda descrita por la ecuación (2.1).

Coefficiente de fricción λ_s

$$\lambda_s = \lambda_o + 0.25 \sqrt{\eta_{tot} \mu_e Fr_i \frac{\rho_g}{\rho_s (1 - \epsilon)} \left(\frac{r_a}{r_i} \right)^{-5/8}} \quad (2.3)$$

Donde λ_0 es la componente de la fricción del gas y depende del diámetro del ciclón, la rugosidad relativa de la pared, k_s / r_a , y el número de Reynolds, y este se calcula como sigue.

Numero de Reynolds

$$\text{Re} = \frac{2r_e V_{ax} / \nu}{\frac{2h}{r_m} \left[1 + \left(\frac{V_{ax}}{u_m} \right)^2 \right]} \quad (2.4)$$

Donde V_{ax} es la velocidad en la dirección axial, r_e es el radio promedio de flujo, r_m es el radio promedio del ciclón, u_m es la velocidad promedio tangencial.

$$V_{ax} = \frac{0.9V_{gas}}{\pi(r_a^2 - r_m^2)} \quad (2.5)$$

$$r_m = \sqrt{r_a r_i} \quad (2.6)$$

$$u_m = \sqrt{u_a u_i} \quad (2.7)$$

$$r_e = r_a - \frac{\Delta b}{2} \quad (2.8)$$

$$\Delta b = \frac{r_a}{4} \quad (2.9)$$

Una vez calculado el número de Reynolds y conocida la rugosidad del interior de la pared del ciclón, se determina el coeficiente de fricción para el gas, auxiliándonos de la gráfica reportada en el trabajo de Muschelknautz y Greif (1997), donde se relacionan los parámetros anteriores.

En la segunda parte de la ecuación (2.3) donde se considera la fricción debido a las partículas se tiene que, η_{tot} es la eficiencia total de separación del ciclón, μ_e es la razón de la carga a la entrada, y Fr_i es el número de Froude para el ciclón y está dado por :

Numero de Froude

$$Fr_i = \frac{v_i}{\sqrt{(2)(g)(r_i)}} \quad (2.10)$$

Donde v_i es la velocidad promedio en el tubo vortex y se calcula como sigue:

$$v_i = \frac{V_{gas}}{\pi r_i^2} \quad (2.11)$$

La carga de flujo de gas

$$\mu_e = \frac{M_{solidos}}{M_{gas}} \quad (2.12)$$

Donde $M_{solidos}$ es el flujo másico de sólidos y M_{gas} es flujo másico del gas, μ_e cubre un intervalo que va de 1 a 10.

Para estimar η_{tot} se ha encontrado que existe una relación directa con μ_e , así con la ayuda de la gráfica reportada en el mismo trabajo, se calcula η_{tot} . Una vez conocido el coeficiente total de fricción λ_s , se puede calcular la componente de la velocidad en la dirección tangencial, $u(r)$ al sustituir datos en la ecuación (2.1). En las figuras 2.6 y 2.7 se muestra la ubicación de los parámetros mencionados en el análisis anterior.

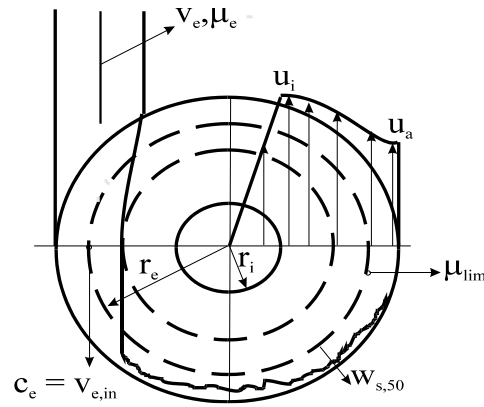


Figura 2.6 Zona de flujo en el ciclón vista superior

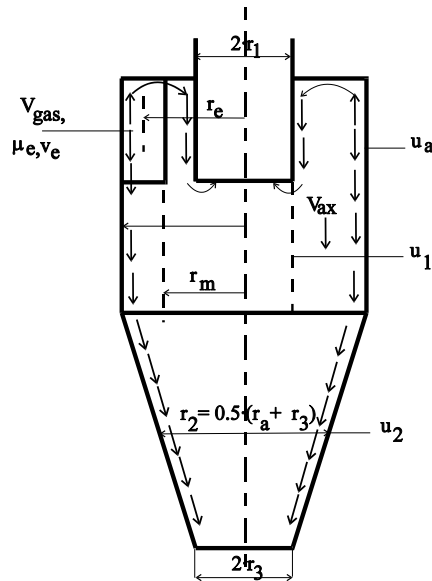


Figura 2.7 Nomenclatura para la separación en la pared del ciclón

2.6 Modelo cinético

2.6.1 Agrupamiento de las especies del petróleo en pseudocompuestos (lumps)

Los petróleos crudos que se extraen de los diferentes campos petrolíferos de la Tierra, incluso los que son extraídos de distintas profundidades de un mismo campo petrolífero, son de naturaleza muy variada incluso en su apariencia externa. Aparte de las diferencias externas, los petróleos químicamente se asemejan unos a otros ya que son fundamentalmente mezclas de hidrocarburos, es decir, combinaciones de carbono (C) e hidrógeno (H) principalmente, de naturaleza muy variada. El petróleo bruto es entonces una mezcla de diferentes hidrocarburos (la mayor parte saturados) que pueden ser agrupados por un lado en una de las tres familias siguientes: parafinas (e isoparafinas), naftenos y aromáticos, y por otra parte también pueden agruparse según el número de átomos de carbono que existen en la molécula o según el punto de ebullición o volatilidad que depende fundamentalmente del tamaño de la molécula y de su conformación.

El gas natural por ejemplo, consiste en moléculas ligeras como el metano (CH_4) de un átomo de carbono (C_1), el etano (C_2H_6) de dos átomos de carbono (C_2), el propano (C_3H_8) que es un (C_3) y butano (C_4H_{10}) que contiene cuatro átomos de carbono (C_4). La composición típica del gas natural es la siguiente: C_1 79%, C_2 6.5%, C_3 6.2%, C_4 2.3%, $i\text{C}_4$ 1.4% e $i\text{C}_5^+$ 3%.

El tamaño de las moléculas de hidrocarburo que componen el petróleo varía desde C_1 hasta C_{40} - C_{50} o aún mayores, de ahí que también se le pueda clasificar en crudos ligeros o pesados. El contenido de impurezas como azufre (S), nitrógeno (N) y vanadio (V) de un petróleo también es muy importante ya que determina la calidad y el precio del mismo.

Como se puede entender el mecanismo de reacción para el craqueo catalítico del gasóleo es bastante difícil, debido a la gran cantidad de compuestos presentes y sobre todo al gran número de reacciones que se pueden efectuar durante el proceso. Es entonces cuando surge

la necesidad de concentrar varias especies en pseudocompuestos con el objetivo de simplificar los esquemas de reacción presentes en el proceso¹⁹. Así para el modelado de la cinética se aplica el agrupamiento o “lumping” de un numero de compuestos que poseen algunas propiedades en común como el intervalo de puntos de ebullición, o considerar el criterio que se refiere a los grupos de familias identificados en las mezclas del gasóleo.

2.6.1 Modelo cinético aplicado en el desarrollo del análisis propuesto

En este trabajo se aplicó un modelo cinético desarrollado por Ancheyta (1998) el cual se muestra en la figura 2.8, en donde se consideran sólo ocho constantes cinéticas y una constante de desactivación a diferencia de otros esquemas cinéticos reportados en la literatura que mantienen un alto grado de complejidad, como se observa en el apéndice A.

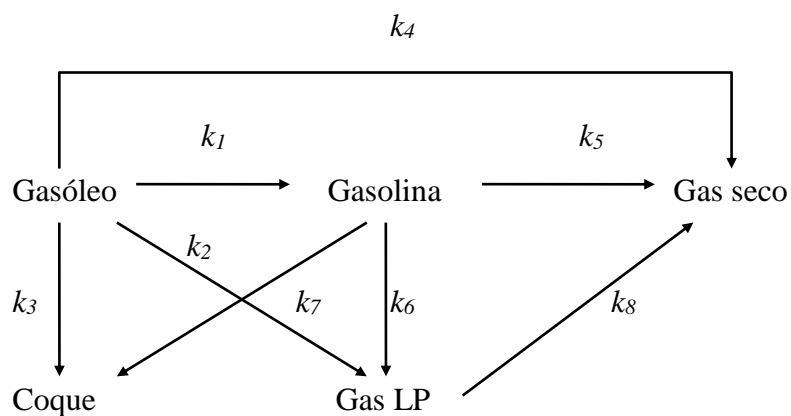


Figura 2.8 Modelo cinético de cinco lumps

En este modelo se considera la desintegración del gasóleo como de segundo orden y para los otros componentes como de primer orden. Para la desactivación del catalizador se considera un modelo exponencial con dependencia del tiempo de contacto. El modelo cinético se representa por las siguientes ecuaciones:

Gasóleo	:	$\dot{(r_1)} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)y_1^2\phi$	(a)
Gasolina	:	$\dot{(r_2)} = (k_1y_1^2 - k_5y_2 - k_6y_2 - k_7y_2)\phi - k^T y_2$	(b)
Gas LP	:	$\dot{(r_3)} = (k_2y_1^2 + k_6y_2 - k_8y_3)\phi$	(c)
Coque	:	$\dot{(r_4)} = (k_3y_1^2 + k_7y_2)\phi$	(d)
Gas seco	:	$\dot{(r_5)} = (k_4y_1^2 + k_5y_2)\phi$	(e)
Desactivación	:	$\phi = e^{-k_d t}$	(f)

Si bien es cierto que el modelo es producto de un trabajo reciente también es cierto que la información que lo acompaña es escasa, lo cual dificulta la manipulación de parámetros requeridos para el modelo por lo que en algunos casos se tuvieron que hacer suposiciones y estimaciones para proceder a la simulación y obtener los resultados presentados en la sección correspondiente.

Una primer suposición corresponde al tipo de moléculas típicas que integran cada uno de los agrupamientos del modelo, ya que es necesario conocer estas moléculas para poder caracterizarlas de acuerdo a sus propiedades físicas, químicas y termodinámicas. En la Tabla 2.3 se presentan los resultados obtenidos de tal planteamiento.

También se observa que el modelo cinético original sólo considera reacciones catalíticas, y no toma en cuenta la degradación térmica, efecto que impacta directamente en el rendimiento de la gasolina. Para considerar el efecto de la degradación térmica se propuso que la degradación térmica obedece a una cinética de primer orden de la siguiente forma: $k^T y_2$, factor que se integró en el modelo original en la ecuación (b). El análisis y la integración de este factor se presentan en el apéndice A.

Tabla 2.3 Características de los compuestos que integran el modelo cinético de cinco “lumps”

Compuesto	Tipo de molécula	Punto de ebullición (°C)
Gasóleo	-Parafinas ($C_n H_{2n+2}$)	270-560
	-Olefinas ($C_n H_{2n}$) *	
	-Naftenos ($C_n H_{2n}$) *	
	-Aromáticos ($C_n H_{2n-6}$)	
Gasolina	-Naftenos ($C_n H_{2n}$) *	39-204
Gas LP**	Butano	-0.6
Gas seco**	Metano	-161.5
Coque	Polímero de hidrocarburos deficiente en hidrógenos	----

* La diferencia entre este tipo de moléculas consiste en que las olefinas son cadenas lineales, mientras que los naftenos son alcanos cíclicos, principalmente ciclohexano, que puede tener sustituyentes alquílicos.

** Para efectos de cálculos se aproximaron estos compuestos a moléculas típicas.

Una vez presentados los aspectos hidrodinámicos y cinéticos, la siguiente tarea es integrar todos los parámetros correspondientes para conformar un modelo que permita alcanzar los objetivos planteados, así en el capítulo siguiente se presenta el desarrollo del modelo que justifica la aportación de este trabajo.

CAPITULO 3

MODELO MATEMATICO PROPUESTO

Antecedentes

Existen estudios enfocados a determinar el grado de eficiencia de separación entre las fases gas-sólido en los ciclones, incluso se tiene bien entendido lo que sucede en el sentido de la hidrodinámica en este dispositivo, sin embargo en la literatura abierta no existe un trabajo que cuantifique el efecto de las reacciones que se siguen efectuando en el interior del separador, ya que el catalizador arrastrado presenta actividad del 1 al 2% aproximadamente, lo que genera reacciones post-riser.

Para cuantificar el impacto de las reacciones post-riser sobre el rendimiento de los productos en el ciclón se propone como primer paso, dividir la zona de flujo (o de reacción) de forma que se genere una matriz de calculo, donde cada malla se considere como un pequeño reactor continuo de tanque agitado. El modelo hidrodinámico permite estimar la distribución de la masa del catalizador en el ciclón, a partir de la velocidad y posición de estas partículas. Lo anterior permite conocer la masa en cada una de las mallas de la matriz, a continuación mediante balances puntuales de masa y energía se calculan tanto el rendimiento como la temperatura en la zona de reacción con lo que finalmente se determina cuales parámetros del proceso optimizan o no el rendimiento de los productos a la salida del ciclón.

3.1 Modelo hidrodinámico

La trayectoria de las partículas se ve afectada por las diferentes fuerzas que actúan sobre ellas, así de un balance de fuerzas se puede obtener una expresión para calcular tanto la velocidad como la trayectoria. De antemano se conoce el modelo que predice la velocidad en la dirección tangencial por lo que a continuación se desarrolla un balance de fuerzas para determinar la velocidad en la dirección radial. Conociendo ambas componentes de la velocidad se estima entonces la trayectoria o la posición de las partículas catalíticas en la zona de reacción.

3.1.1 Balance de fuerzas sobre una partícula en el ciclón

Las diferentes fuerzas ejercidas sobre una partícula provocan que esta siga una u otra trayectoria, efecto que se refleja en las componentes de la velocidad, tanto en la dirección tangencial como en la dirección radial, esta última demasiado débil respecto a la contribución tangencial, pero cuantificada en este análisis, así del balance de fuerzas se tiene lo siguiente⁵.

$$F = F_c + F_B - F_g - F_f \quad (3.1)$$

Donde F es la fuerza total sobre la partícula, F_c es la fuerza centrífuga, F_B es la fuerza de flotación, F_g es la fuerza de gravedad, y F_f es la fuerza debido a la fricción sobre la partícula, en el apéndice B se presenta el desarrollo para llegar a las ecuaciones (3.4) y (3.6), a continuación se describe cada una de las fuerzas presentes en el balance:

$$F = ma \quad (3.2)$$

$$F_c = m \frac{u(r)^2}{r} \quad (3.3)$$

$$F_B = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_s g \quad (3.4)$$

$$F_g = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_s g \quad (3.4)$$

$$F_f = 6\pi\mu v_r R \quad (3.6)$$

Debido al orden de magnitud tanto de F_B , como de F_g , respecto a las otras fuerzas, sus valores son despreciados por lo que la ecuación (3.1) queda de la siguiente forma:

$$F = F_c - F_f \quad (3.1a)$$

Al sustituir las ecuaciones (3.2), (3.3) y (3.6) en (3.1a)

$$ma = m \frac{u(r)^2}{r} - 6\pi\mu v_r R \quad (3.7)$$

además la aceleración en la dirección radial es igual a:

$$a = \frac{dv_r}{dt} \quad (3.8)$$

$$m \frac{dv_r}{dt} = m \frac{u(r)^2}{r} - 6\pi\mu v_r R \quad (3.9)$$

$$\frac{dv_r}{dt} = \frac{u(r)^2}{r} - \frac{6\pi\mu v_r R}{m} \quad (3.10)$$

$$m = \rho_s V = \rho_s \left(\frac{4}{3}\pi R^3 \right) \quad (3.11)$$

sustituyendo (3.10) en (3.11)

$$\frac{dv_r}{dt} = \frac{u(r)^2}{r} - \frac{6\pi\mu v_r R}{\rho_s \left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)} \quad (3.12)$$

$$\frac{dv_r}{dt} = \frac{u(r)^2}{r} - \frac{9\mu}{2\rho_s R^2} v_r \quad (3.13)$$

haciendo la siguiente simplificación

$$\sigma = \frac{9\mu}{2\rho_s R^2}$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{u(r)^2}{r} - \sigma v \quad (3.14)$$

Además

$$v_r = \frac{dr}{dt}$$

$$dr = v_r dt \quad (3.15)$$

$$dt = \frac{dr}{v_r} \quad (3.16)$$

$$dv_r = \frac{u(r)^2}{r} dt - \sigma v_r dt \quad (3.17)$$

sustituyendo (3.15) y (3.16) en (3.17)

$$dv_r = \frac{u(r)^2}{r} \frac{dr}{v_r} - \sigma dr \quad (3.18)$$

$$dv_r = \left(\frac{1}{v_r} \frac{u(r)^2}{r} - \sigma \right) dr \quad (3.19)$$

$$\frac{dv_r}{dr} = \frac{1}{v_r} \frac{u(r)^2}{r} - \sigma \quad (3.20)$$

$u(r)$ es dada por la ecuación (2.11)

y

$$u^2(r) = \frac{u_a^2 (r_a/r)^2}{\left[1 + \lambda_s \frac{A_R u_a}{2V_{gas}} \sqrt{\frac{r_a}{r}} \right]^2} \quad (3.21)$$

donde desarrollando el siguiente término:

$$\left[1 + \lambda_s \frac{A_R u_a}{2V_{gas}} \sqrt{\frac{r_a}{r}} \right]^2 = 1 + \lambda_s \frac{A_R u_a}{V_{gas}} \sqrt{\frac{r_a}{r}} + \lambda_s^2 \frac{(A_R u_a)^2}{4V_{gas}^2} \frac{r_a}{r} \quad (3.22)$$

y haciendo la siguiente simplificación

$$\Omega = \lambda_s \frac{A_R u_a}{2V_{gas}} \quad (3.23)$$

se tiene que:

$$\left[1 + \Omega \sqrt{\frac{r_a}{r}}\right]^2 = 1 + 2\Omega \sqrt{\frac{r_a}{r}} + \Omega^2 \frac{r_a}{r} \quad (3.24)$$

así con (3.24) en (3.21)

$$\frac{u^2(r)}{r} = \frac{u_a^2 r_a^2}{r^3 \left[1 + 2\Omega \sqrt{\frac{r_a}{r}} r^{-1/2} + \Omega^2 \frac{r_a}{r} r^{-1}\right]} \quad (3.25)$$

$$\frac{u^2(r)}{r} = \frac{u_a^2 r_a^2}{r^3 + 2\Omega \sqrt{\frac{r_a}{r}} r^{5/2} + \Omega^2 \frac{r_a}{r} r^2} \quad (3.25a)$$

Con (3.25a) en (3.20) se obtiene la ecuación que describe la velocidad radial en función de la velocidad tangencial de la partícula.

$$\frac{dv_r}{dr} = \frac{1}{v_r} \left[\frac{u_a^2 r_a^2}{r^3 + \frac{A_R u_a}{V_{gas}} \lambda_s \sqrt{\frac{r_a}{r}} r^{5/2} + \left(\frac{A_R u_a}{2V_{gas}} \lambda_s\right)^2 \frac{r_a}{r} r^2} \right] - \frac{9\mu}{2\rho_s R^2} \quad (3.26)$$

3.1.2 Estimación de la posición de la partícula en el ciclón

Conocida la velocidad de la partícula se procede a estimar la posición de la partícula a partir de la definición de la velocidad tangencial y radial como sigue:

Para la velocidad radial:

$$v_r = \frac{dr}{dt} \quad (3.27)$$

La velocidad tangencial es:

$$u(r) = r \frac{d\theta}{dt} \quad (3.28)$$

de la ecuación (3.27) se obtiene:

$$dt = \frac{dr}{v_r} \quad (3.29)$$

con (3.29) en (3.28) se llega a:

$$u(r) = r \frac{d\theta}{dr/v_r} \quad (3.30)$$

Rearreglando la ecuación (3.30)

$$\frac{d\theta}{dr} = \frac{1}{r} \frac{u(r)}{v_r} \quad (3.31)$$

y con la ecuación (2.11) en (3.31) se obtiene:

$$u(r) = \frac{u_a(r_a/r)}{1 + \lambda_s \frac{A_R u_a}{2V_{gas}} \sqrt{\frac{r_a}{r}}} = \frac{u_a/r_a}{r \left[1 + \lambda_s \frac{A_R u_a}{2V_{gas}} \sqrt{r_a} r^{-1/2} \right]} \quad (3.32)$$

$$u(r) = \frac{u_a/r_a}{r + \lambda_s \frac{A_R u_a}{2V_{gas}} \sqrt{r_a} r^{1/2}} \quad (3.32a)$$

Donde al sustituir (3.32) en (3.31) se obtiene finalmente la ecuación que describe la trayectoria de la(s) partícula(s) dentro del ciclón.

$$\frac{d\theta}{dr} = \frac{u_a/r_a}{v_r \left[r^2 + \lambda_s \frac{A_R u_a}{2V_{gas}} \sqrt{r_a} r^{3/2} \right]} \quad (3.33)$$

Las ecuaciones (3.26) y (3.33), son ecuaciones diferenciales no lineales las cuales se resuelven empleando un método de Runge-Kutta de cuarto orden^{8,9}. En las figuras 2.6 y 2.7 se muestra la ubicación de los parámetros hidrodinámicos²¹ aplicados al desarrollo de las ecuaciones anteriores. A continuación se presenta el balance de masa como segunda parte del desarrollo del modelo propuesto.

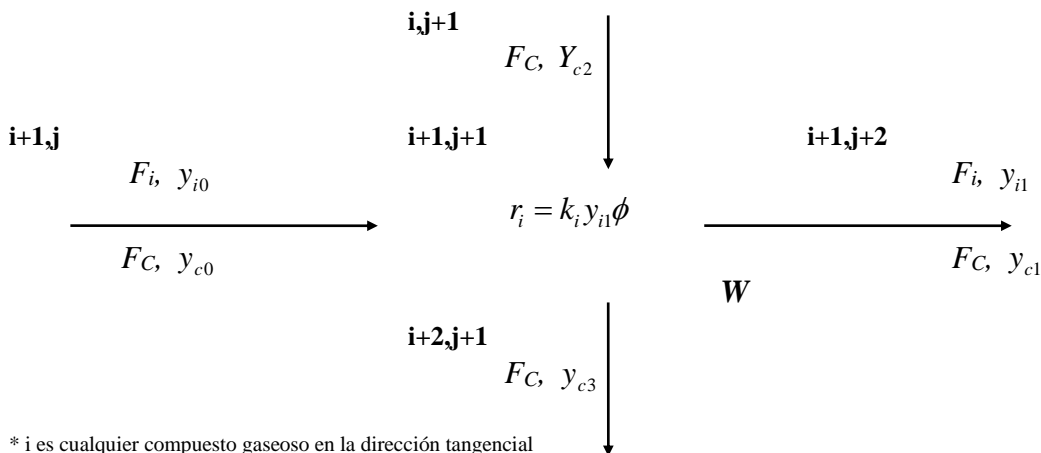
3.2 Balance de masa

El modelo cinético se incorpora en el balance de masa realizado en cada uno de los reactores que conforman la matriz de flujo (Figura 3.1), suponiendo estado estacionario y condiciones adiabáticas. Basado en estas suposiciones y considerando que el área o zona de reacción dentro del ciclón, al ser discretizada se transforma en pequeños reactores continuos de tanque agitado, se hizo el siguiente desarrollo:

Balance de masa general (Levenspiel 1998)

$$\left(\begin{array}{c} \text{Masa que entra} \\ \text{por unidad} \\ \text{de tiempo} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Masa que sale} \\ \text{por unidad} \\ \text{de tiempo} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Masa que se genera o} \\ \text{consume por unidad de} \\ \text{tiempo debido a la reacción} \end{array} \right) \quad (3.34)$$

Para un compuesto "i" y coque**.



* i es cualquier compuesto gaseoso en la dirección tangencial

** se considera el coque de forma independiente, como sólido fluyendo en las direcciones radial y tangencial.

Figura. 3.1 Representación del área de flujo en el ciclón por pequeños reactores CTA

Donde

i = producto gaseoso

c = coque

F = flujo másico

y = rendimiento

ϕ = constante de desactivación del catalizador

W = masa de catalizador ubicada en cada reactor de la malla de flujo

\dot{r} = tasa de reacción

Aplicando el balance de masa para un reactor continuo de tanque agitado para “i”, se tiene:

$$\text{Entrada de “i” al reactor} = F_{i0}(1 - X_{i0}) \quad (3.35)$$

$$\text{Salida de “i” del reactor} = F_A = F_{i0}(1 - X_{i1}) \quad (3.36)$$

$$\text{Generación o consumo de “i” por reacción} = (-\dot{r}_i) W \quad (3.37)$$

Además la conversión, en función del rendimiento de gasóleo es: $X = 1 - y$ ó

$$y = (1 - X) \quad (3.38)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.35), (3.36), y (3.37) en (3.34) en función de y_i se tiene:

$$F_{i0}(y_{i0}) - F_{i0}(y_{i1}) = (-\dot{r}_i) W \quad (3.39)$$

ó

$$F_{i0}(y_{i0} - y_{i1}) = (-\dot{r}_i) W \quad (3.40)$$

Al sustituir las ecuaciones del modelo cinético (a), (b), (b), (d) y (f) en la ecuación (3.39) o en la (3.40) se genera el siguiente sistema de ecuaciones con el que se calcula el rendimiento de los productos en cada reactor dentro del ciclón.

Balance de masa para: Gasóleo (1), gasolina (2), gas LP (3), coque (4) y gas seco (5)

$$F_{01}y_{10} - F_{01}y_1 - (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) \phi W y_1^2 = 0 \quad (3.41a)$$

$$F_{02}y_{20} - [F_{02} + (k_5 + k_6 + k_7) \phi W] y_2 + k_1 \phi W y_1^2 = 0 \quad (3.41b)$$

$$F_{03}y_{30} - [F_{03} + k_8 \phi W] y_3 + k_6 \phi W y_2 + k_2 \phi W y_1^2 = 0 \quad (3.41c)$$

$$F_{04}y_{40} - F_{04}y_4 + k_7 \phi W y_2 + k_3 \phi W y_1^2 = 0 \quad (3.41d)$$

$$F_{05}y_{50} - F_{05}y_5 + k_8 \phi W y_3 + k_5 \phi W y_2 + k_4 \phi W y_1^2 = 0 \quad (3.41e)$$

Las ecuaciones (3.41a) a (3.41d) se aplican para cada reactor de la matriz, y se resuelven simultáneamente con las ecuaciones del balance de energía, debido a que las constantes cinéticas están en función de la temperatura. A continuación se muestra el desarrollo para obtener las ecuaciones que permiten estimar la temperatura en cada uno de los reactores de la matriz.

3.3 Balance de energía

En el balance de energía además de considerar los productos de la reacción de desintegración, también se toma en cuenta la contribución térmica de la masa del catalizador, para generar las ecuaciones que permitan calcular la temperatura en cada reactor de la malla de flujo dentro del ciclón, la cual se muestra en la figura 3.2.

Para un compuesto “i” y sólidos (coque y catalizador).

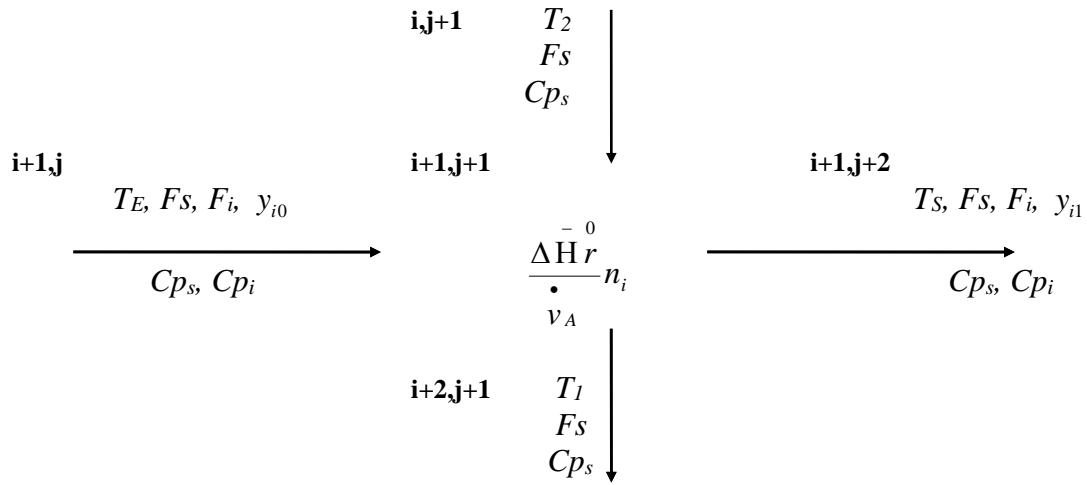


Figura. 3.2 Balance de energía en un reactor CTA ubicado en el área de flujo en el ciclón

Donde

i = producto gaseoso

s = sólidos (coque o catalizador)

F = flujo másico

y = rendimiento

\cdot
 v = coeficiente estequiométrico

n = masa que se consume o genera por reacción

Cp = capacidad calorífica

T = temperatura

$\overset{-0}{\Delta H r}$ = calor de reacción a temperatura de referencia

\bar{H} = entalpía específica

Así para el sistema analizado se tiene el siguiente balance general de energía^{12, 27}.

$$\left(\begin{array}{l} \text{Energía que entra} \\ \text{por unidad} \\ \text{de tiempo} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Energía que sale} \\ \text{por unidad} \\ \text{de tiempo} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Energía que se genera o} \\ \text{consume por unidad de} \\ \text{tiempo debido a la reacción} \end{array} \right) \quad (3.42)$$

o en términos de la siguiente ecuación:

$$\Delta H = \frac{\Delta \bar{H} r}{v_A} n_A + \sum_{\text{salida}} n_i \bar{H}_i - \sum_{\text{entrada}} n_i \bar{H}_i \quad (3.43)$$

Con las siguientes consideraciones:

Proceso adiabático ($Q = 0$, $\Delta H = 0$) y con $\Delta \bar{H} r_i$ y Cp_i constantes entre la entrada y salida del ciclón se tiene que la ecuación (3.43) se reduce a:

$$\sum_{\text{salida}} n_i \bar{H}_i - \sum_{\text{entrada}} n_i \bar{H}_i = \frac{\Delta \bar{H} r}{v_A} n_A \quad (3.44)$$

además cada término de la ecuación (3.44) es como sigue:

$$\sum_{\text{entrada}} n_i \bar{H}_i = \sum F_i Cp_i (T_E - T_{ref}) \quad (3.45)$$

$$\sum_{\text{salida}} n_i \bar{H}_i = \sum F_i Cp_i (T_S - T_{ref}) \quad (3.46)$$

$$\sum \frac{\Delta \bar{H} r_i}{v_A} n_A = \sum F_i (y_{i\text{en}} - y_{i\text{sal}}) \Delta \bar{H} r_i \quad (3.47)$$

sustituyendo (3.45), (3.46) y (3.47) en (3.44) se tiene:

$$\sum F_i C p_i (T_S - T_{ref}) = \sum F_i C p_i (T_E - T_{ref}) - \sum F_i (y_{ien} - y_{isal}) \Delta \bar{H} r_i^0 \quad (3.48)$$

de donde se puede despejar T_S (temperatura de salida en cada reactor CTA), como sigue:

$$T_S = \frac{\sum F_i C p_i T_E - \sum F_i (y_{ien} - y_{isal}) \Delta \bar{H} r_i^0}{\sum F_i C p_i} \quad (3.49)$$

con las siguientes ecuaciones con todos sus términos incluidos:

$$\sum F_i C p_i T_E = [F_1 C p_1 + F_2 C p_2 + F_3 C p_3 + F_4 C p_4 + F_5 C p_5 + W C p_6] T_E \quad (3.49a)$$

$$\sum F_i C p_i = [F_1 C p_1 + F_2 C p_2 + F_3 C p_3 + F_4 C p_4 + F_5 C p_5 + W C p_6] \quad (3.49b)$$

y para el término de energía asociado al consumo o generación de la ecuación (3.49)

$$\begin{aligned} \sum F_i (y_{ien} - y_{isal}) \Delta \bar{H} r_i^0 &= F_2 (y_{2en} - y_{2sal}) \Delta \bar{H} r_{go-ga}^0 + F_3 (y_{3en} - y_{3sal}) \Delta \bar{H} r_{ga-gLP}^0 \\ &+ F_5 (y_{5en} - y_{5sal}) \Delta \bar{H} r_{ga-gs}^0 + F_4 (y_{4en} - y_{4sal}) \Delta \bar{H} r_{ga-coque}^0 + F_3 (y_{3en} - y_{3sal}) \Delta \bar{H} r_{go-gLP}^0 \\ &+ F_5 (y_{5en} - y_{5sal}) \Delta \bar{H} r_{go-gs}^0 + F_4 (y_{4en} - y_{4sal}) \Delta \bar{H} r_{go-coque}^0 + F_5 (y_{5en} - y_{5sal}) \Delta \bar{H} r_{gLP-gs}^0 \end{aligned} \quad (3.49c)$$

donde

$go = \text{gasóleo}$
 $ga = \text{gasolina}$
 $gLP = \text{gas LP}$
 $gs = \text{gas seco}$

La ecuación (3.48) representa el balance de energía para cada reactor de la malla dentro del ciclón, así al sustituir los términos correspondientes para cada compuesto se genera la ecuación (3.49), con la que se calcula la temperatura a la salida de cada reactor.

3.4.1 Resolución numérica

Estrategia para la estimación de la distribución másica (W) de catalizador, así como de la temperatura y el rendimiento a la salida de cada reactor ubicado en la zona de flujo dentro del ciclón (ver figura 3.4).

El primer paso para estimar el efecto de las reacciones sobre el rendimiento de los productos a la salida del ciclón consiste en discretizar el sistema en estudio, es decir la zona de flujo de las partículas catalíticas dentro del ciclón (figura 3.3), esto con el fin de realizar un análisis puntual. La matriz generada puede tener tantos reactores como precisión se quiera obtener en los cálculos.

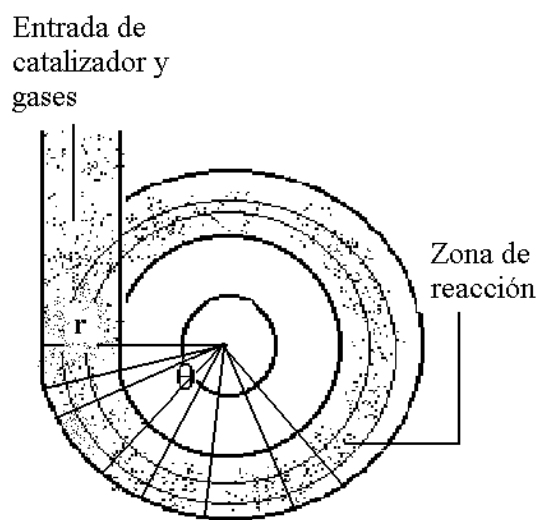


Figura 3.3 Zona de flujo discretizada en la dirección r y θ

Una vez que se ha fijado el sistema de análisis, mediante los balances hidrodinámicos y cinéticos se estiman los siguientes parámetros en cada reactor:

1. Velocidad de las partículas
2. Posición de las partículas catalíticas
3. Masa de las partículas catalíticas (W)
4. Rendimiento y Temperatura.

Para obtener la velocidad y la posición de las partículas se resuelven de forma numérica las ecuaciones (3.26) y (3.33), así mediante la simulación se estima la masa catalítica (W) a partir de la posición de las partículas dentro de la zona de flujo. Una vez que se conoce la masa catalítica en cada reactor, se calcula tanto el rendimiento como la temperatura a la salida del mismo con el sistema de ecuaciones (3.41) y (3.48) de manera simultánea.

En el capítulo siguiente se presentan los resultados obtenidos de la simulación y la estimación de parámetros para el ciclón ubicado a la salida del “riser”, donde las condiciones de operación así como los parámetros utilizados, son los de una planta que opera industrialmente.

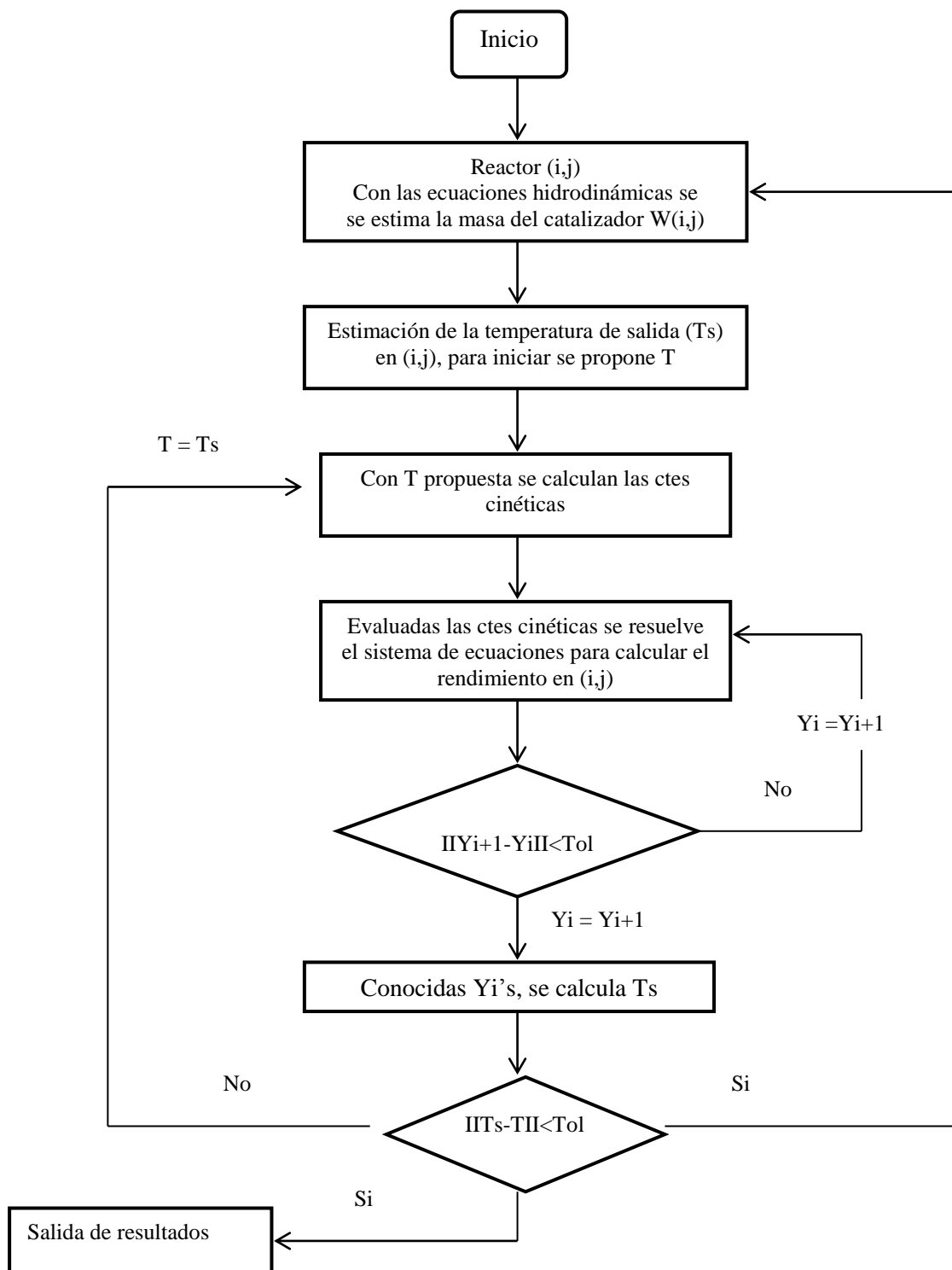


Figura 3.4 Diagrama para la estrategia de resolución del sistema de ecuaciones

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los fundamentos sobre los que se basa el análisis, los resultados de la simulación y el análisis de los mismos.

Los resultados obtenidos de la simulación se presentan en el siguiente orden:

1. Resultados de la simulación en el “riser” del modelo cinético de Ancheyta para cuantificar el rendimiento de los productos a la salida del “riser”, así como el valor de la actividad catalítica, los cuales son datos de entrada al ciclón.
2. Resultados considerando las reacciones catalíticas en el ciclón ubicado al final de un reactor industrial de desintegración catalítica modelo típico.
3. Resultados considerando las reacciones catalíticas y térmicas, para el sistema en el que el ciclón de separación de productos, no está conectado directamente a la salida del “riser” y los efectos de reacciones post-riser, impactan sobre el rendimiento de los productos.

Al final del capítulo se justifica la importancia que muestran los resultados obtenidos, con respecto al rendimiento de la gasolina y su impacto en la producción de la misma a escala industrial.

4.1 Fundamentos sobre los que se basa el análisis

1. Los rendimientos de entrada al ciclón corresponden a los datos obtenidos de la simulación en el “riser”, de donde se cuantifica una actividad catalítica del 1-2% aproximadamente.
2. Para el análisis se consideró la variación de los siguientes parámetros de operación: temperatura a la salida del “riser”, relación C/O, tamaño y distribución de partículas, así como actividad del catalizador a la salida del reactor.
3. Las características del gasóleo corresponden a una carga típica ligera de acuerdo al valor de las constantes cinéticas utilizadas en el análisis.
4. En el ciclón la zona o radio de flujo comprende el área ubicada entre r y θ , donde se localiza la fase compuesta por el flujo de partículas catalíticas y productos gaseosos, hasta antes de que los sólidos choquen con la pared del ciclón y se separen del efluente principal.
5. El tiempo de residencia en el ciclón comprende, el tiempo que consumen las partículas catalíticas en su recorrido, que incluye el instante en que entran al ciclón hasta que se separan de la fase densa en la pared del ciclón.
6. Las características geométricas para el ciclón analizado obedecen a los parámetros de diseño de la figura 2.5.
7. La degradación de la gasolina en la cámara de separación (incluyendo el o los ciclones), se considera del 4%³¹ aproximadamente, siendo este un dato reportado por personal capacitado de planta.

4.2 Resultados obtenidos de la simulación en el “riser”

Para estimar el rendimiento de los productos, así como el valor de la actividad catalítica a la salida del “riser”, se realizó la simulación con el esquema cinético de cinco “lumps” propuesto por Ancheyta. Para la simulación se utilizaron las condiciones típicas de operación reportadas en la Tabla 4.6, los resultados se presentan a continuación.

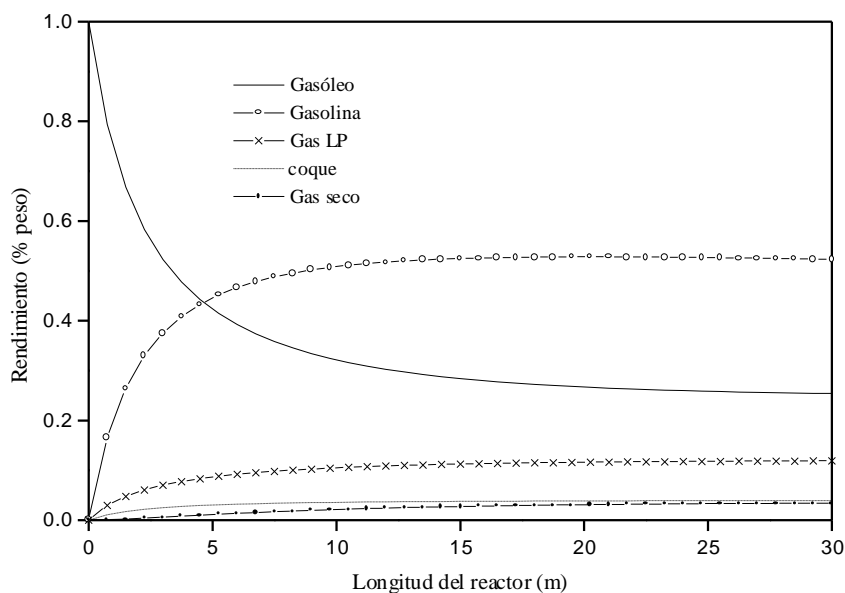


Figura 4.1 productos de la desintegración catalítica en el “riser”

En la figura 4.1 y con el auxilio de la Tabla B.1, se observa que la gasolina comienza a degradarse a partir de los 21 m de longitud del “riser”, a los 20.5 m se alcanza el máximo en la producción de gasolina. Para el análisis de las reacciones en el ciclón, se aplicaron los valores de los rendimientos obtenidos antes y después del máximo de la siguiente manera: un instante antes de alcanzar el máximo en la producción de gasolina se incorporó el ciclón, en el cual solo se consideraron los efectos por reacciones catalíticas y después del máximo, a la salida del “riser” se incorporó la cámara de separación, en donde se integraron efectos térmicos y catalíticos para el análisis dentro del ciclón.

4.3 Resultados obtenidos en función de la desintegración catalítica

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en función de la hidrodinámica, que corresponden a la posición y distribución másica de las partículas catalíticas en el ciclón, a continuación se presentan los resultados correspondientes al acoplamiento entre los balances hidrodinámicos y los balances de masa y energía para obtener el rendimiento de los productos, así como los perfiles de temperatura en el ciclón.

En la Tabla 4.1 se presentan los parámetros de operación aplicados en la simulación, los cuales se modifican de acuerdo al análisis correspondiente.

Tabla 4.1. Parámetros de operación para la simulación

Parámetro	Valor	Unidades
Tamaño de partícula	50,80,100	micrones
Distribución de partícula	0.36,0.23,0.41	fracción peso
Temperatura a la entrada del ciclón	520	°C
Relación C/O	6.0	kg cat./kg gasóleo
Actividad catalítica a la entrada del ciclón	1-2	%

4.4 Trayectoria de las partículas en la zona de flujo

a) En función del tamaño de partícula

Como primer resultado de la simulación se presenta la trayectoria de las partículas a partir de la ecuación (3.33), así con los datos reportados en las Tablas 4.1 y 4.2 se obtienen las curvas de la figura 4.2, en donde se observa que las partículas más pequeñas recorren cierta distancia en la dirección tangencial antes de chocar con la pared del ciclón y separarse del efluente principal, siendo estas las que determinan la longitud máxima en donde se localiza la zona de reacción. Por otro lado se muestra que las partículas más grandes recorren en total una distancia mayor, ya que primero se dirigen hacia la pared y a continuación recorren una distancia antes de abandonar la zona de reacción.

Así en términos de longitud por trayectoria se observa que son las partículas más pequeñas las que tienen el menor tiempo de contacto, debido a la trayectoria que siguen, en comparación con las distancias más largas alcanzadas por las partículas más grandes.

Si se alimentan partículas catalíticas con la misma distribución pero con diámetros mayores, se observa que la zona de reacción se concentra en un área menor y por lo tanto el tiempo de contacto entre las fases es menor para estos tamaños de partículas, como se presenta en la figura 4.3 y como consecuencia, el avance de reacción es diferente para ambos casos como se demostrará más adelante.

b) En función de la distribución de partícula

En las figuras 4.2 y 4.3 las diferencias observadas en las trayectorias son el resultado de considerar diferentes tamaños de partículas catalíticas con distribuciones iguales, sin embargo cuando se modifica la distribución para un tamaño de partícula, no se presentan cambios en la trayectoria de las partículas, pero si en la temperatura y en los rendimientos (fig. 4.5 y 4.9) ya que los balances de masa y de energía están en función de la masa

catalítica (W), la cual si cambia de un reactor a otro con el cambio en la distribución másica.

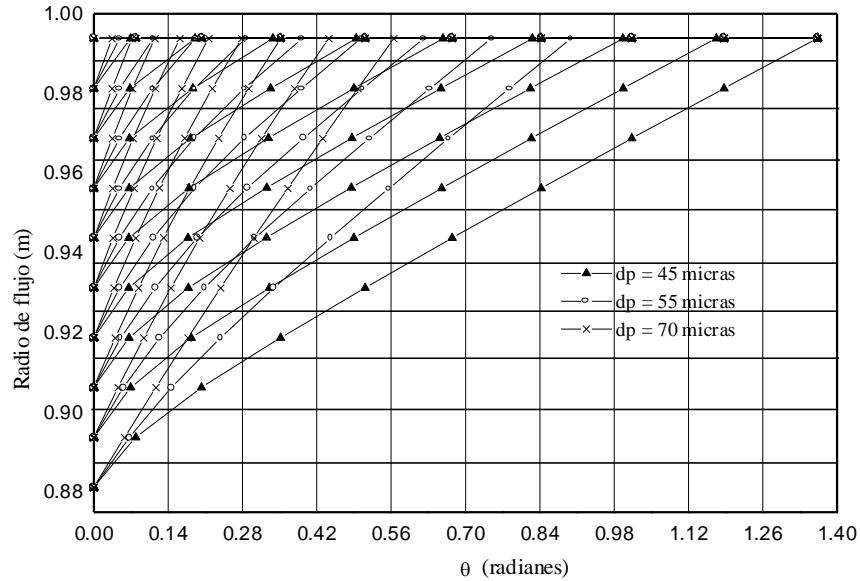


Figura 4.2 Trayectoria de las partículas en función del tamaño de partículas

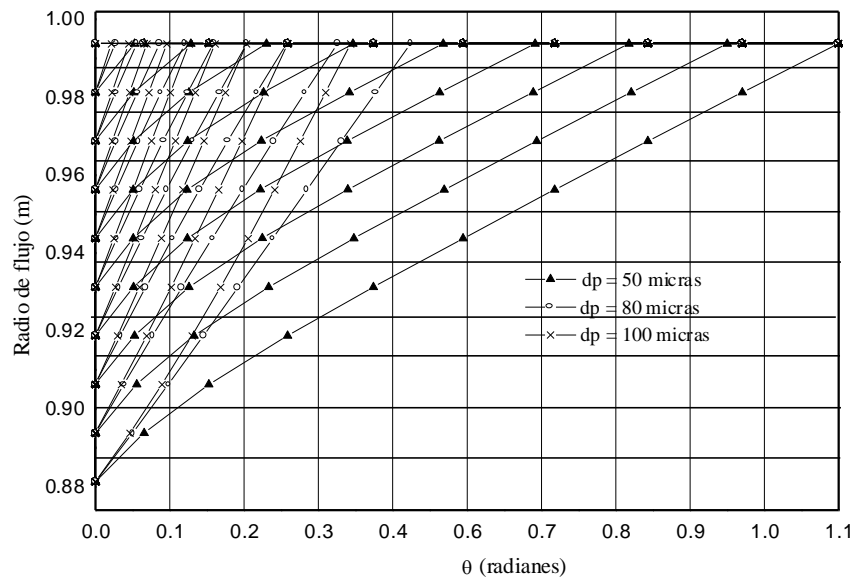


Figura 4.3 Trayectoria de las partículas en función del tamaño de partículas

4.5 Temperatura en la zona de flujo o de reacción

Con los resultados obtenidos se ha observado de forma general que la diferencia de temperatura entre la entrada y la salida del ciclón es menor a 1 °C, sólo se tienen pequeños gradientes de temperatura que de acuerdo al avance de las reacciones, se presenta el descenso térmico en la dirección tangencial, debido a que las reacciones se siguen realizando de manera endotérmica en el interior del ciclón.

a) En función del tamaño de partícula

Como se mencionó anteriormente, los pequeños cambios de temperatura indican que aún se siguen efectuando reacciones dentro del ciclón, debido al contacto entre productos gaseosos y partículas catalíticas activas. Así en la figura 4.4 se observa que cuando se aumenta el diámetro de las partículas catalíticas, se presenta un mayor descenso en la temperatura de reacción, lo que se justifica por el mayor tiempo de contacto que estas partículas tienen durante su trayectoria y por lo tanto un mayor grado de reacción.

En la Tabla 4.2 se muestran los valores utilizados para la hidrodinámica de ciclones que operan a la salida del reactor del proceso FCC.

Tabla 4.2 Datos hidrodinámicos para el ciclón

Parámetro	Valor	Unidades
u_a	20-25	m/s
Da	1.0-4.5	m
$M_{sólidos}$	400-550	Kg/s
M_{gas}	66.0-70.0	Kg/s
μ	$30-60 \times 10^{-6}$	$Pa \cdot s$
ρ_s	1500-2500	Kg/m^3
ρ_g	1.5-3.0	Kg/m^3

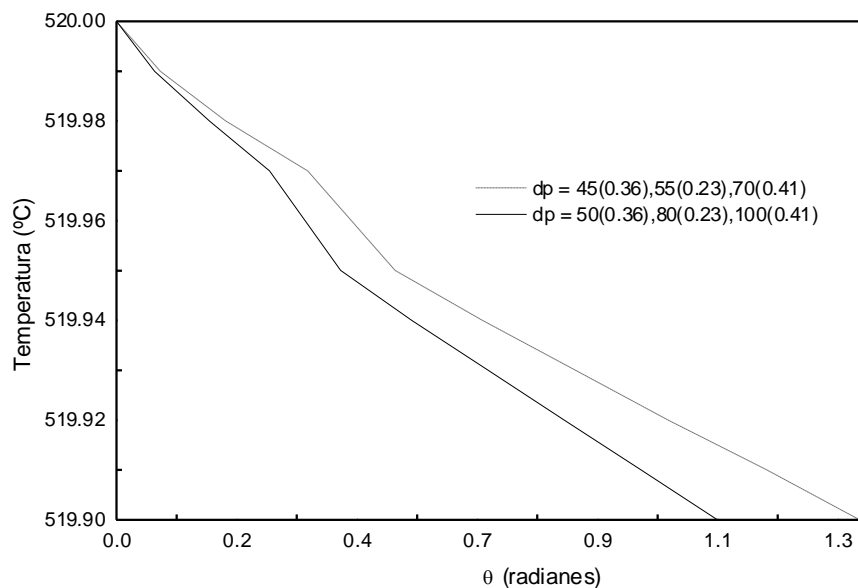


Figura 4.4 Perfil de temperatura en función del tamaño de partícula catalítica

En las Tablas 4.3 y 4.4 se presenta los valores aplicados a los aspectos másicos, energéticos y cinéticos los cuales son datos representativos del proceso FCC.

Tabla 4.3 Capacidad calorífica y flujos de masa típicos del proceso FCC

Compuesto	Capacidades caloríficas (Kj/ Kg °C)	Flujo másico ¹⁹ (Kg / s)	% peso ^{***}
Gasóleo	1.8969*	5.46	8.1
Gasolina	3.2601*	31.38	47.0
Gas LP	1.59*	10.98	16.5
Coque	1.673 ²⁵	2.64	4.0
Gasseco	2.6755*	16.37	24.4
Catalizador	1.192 ²⁵	**	

* Estimados mediante un programa proporcionado por el IMP

** Depende de la distribución másica del sólido alimentado al proceso

*** Con respecto a la alimentación

b) En función de la distribución de partícula

En la figura 4.5 se observa que aun cuando se alimenta la misma masa catalítica pero con diferentes distribuciones, se presentan variaciones en la temperatura, el aumento en el porcentaje de masa para las partículas más pequeñas, genera un descenso mayor en la temperatura de reacción, la masa y el tiempo de contacto son los mismos, sin embargo se presenta una mayor acumulación de partículas pequeñas dentro de cada reactor, por lo que estas con una mayor cantidad de masa generan un descenso más pronunciado de la temperatura.

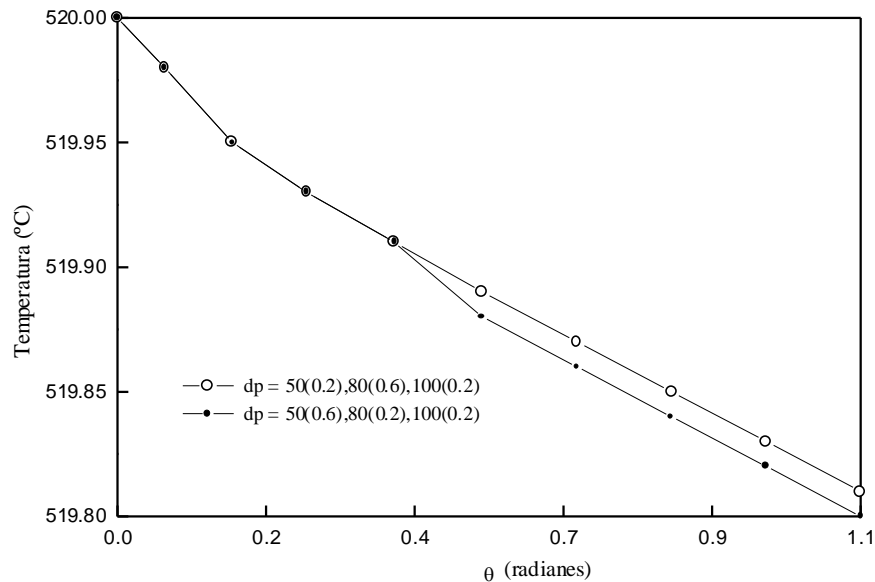


Figura 4.5 Perfil de temperatura en función de la distribución de las partículas

c) En función de la actividad catalítica

Es de esperar que a mayor actividad catalítica mayor sea el grado de reacción dentro del ciclón, lo cual efectivamente así sucede como se observa en la figura 4.6, se espera que a la salida del “riser” el catalizador este casi agotado lo cual en la realidad no sucede, por lo que se estima que el catalizador llega al ciclón con una actividad de entre el 10 y el 3 %,

siendo este uno de los factores principales para que todavía se sigan llevando reacciones catalíticas en el interior del ciclón.

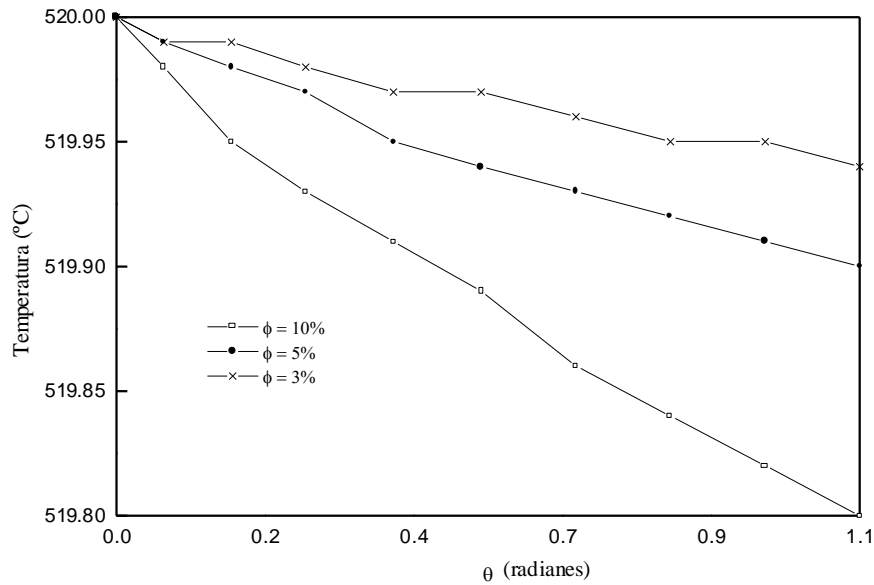


Figura 4.6 Perfil de temperatura en función de la actividad catalítica

d) En función de la relación C/O

Para determinar el efecto de este parámetro, se incrementó la masa catalítica y se mantuvo constante la masa de gas en cada caso, el resultado se presenta en la figura 4.7, en donde se observa que con este incremento se favorecen las reacciones, lo que se determina por el descenso en la temperatura a la salida de cada reactor, así a mayor masa catalítica mayor reactividad se presenta como consecuencia de la relación de la masa catalítica (W) en los balances de masa y de energía.

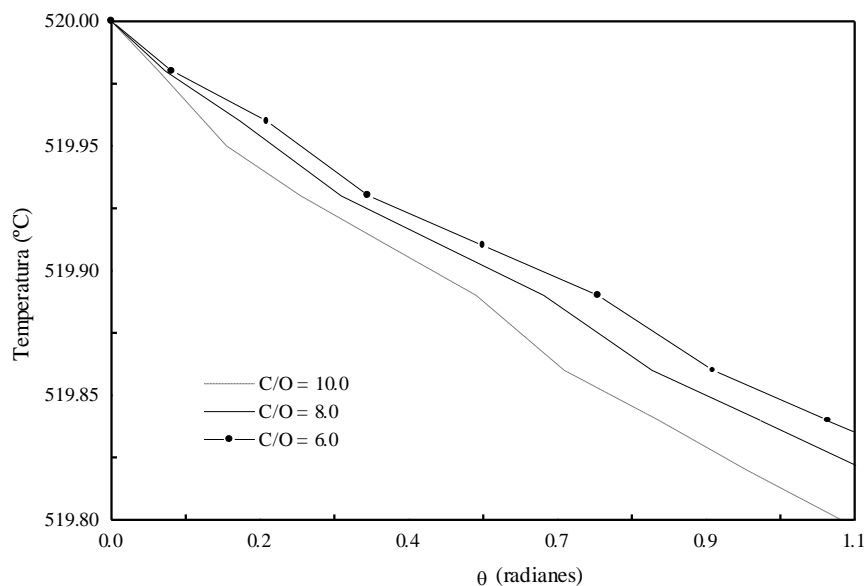


Figura 4.7 Perfil de temperatura en función de la relación C/O

Tabla 4.4 Parámetros cinéticos y termodinámicos

Reacción	Constante cinética	$\Delta \bar{H}r^0$ (kJ / kg)	E_A (kJ / mol)
$gasoleo \xrightarrow{k_1} gasolina$	$6.75x^{-5}$	1224.83	57.3
$gasoleo \xrightarrow{k_2} gasLP$	$1.18x^{-5}$	1460.38	52.3
$gasoleo \xrightarrow{k_3} coque$	$0.44x^{-5}$	3062.09	31.7
$gasoleo \xrightarrow{k_4} gas\ seco$	$0.002x^{-5}$	927.0	49.3
$gasolina \xrightarrow{k_5} gas\ seco$	$0.10x^{-5}$	275.92	45.1
$gasolina \xrightarrow{k_6} gasLP$	$0.22x^{-5}$	552.0	73.2
$gasolina \xrightarrow{k_7} coque$	$5.55x^{-12}$	677.08	46.4
$gasLP \xrightarrow{k_8} gas\ seco$	$0.65x^{-5}$	594.67	39.7

4.6 Rendimiento a productos

Uno de los planteamientos de mayor interés en este análisis es el que se refiere al rendimiento de los productos, ya que es este parámetro el que impacta directamente en la economía del proceso. A continuación se presentan los efectos sobre el rendimiento de los productos que entran al ciclón, provocados por la variación de: tamaño y distribución de las partículas, la actividad catalítica, la temperatura de entrada al ciclón y la relación C/O de alimentación al reactor.

a) En función del tamaño de partícula

Como se observa en la figura 4.8, el rendimiento de la gasolina se favorece en relación con el aumento del tamaño de partícula, debido a que estas partículas están más tiempo en contacto con el gas, además de que presentan mayor cantidad de masa con lo cual se favorece el grado de reacción en el ciclón.

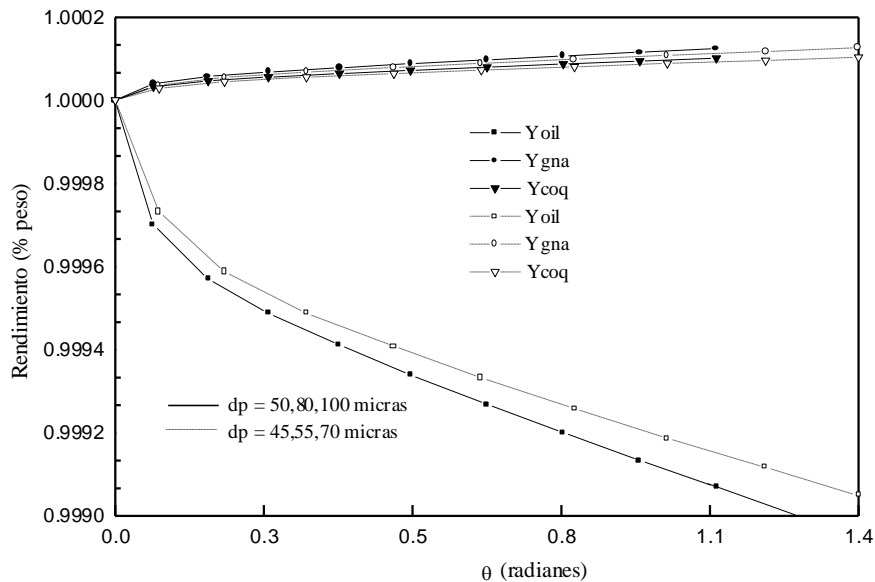


Figura 4.8 Rendimiento en función del tamaño de partículas

La línea continua en la figura 4.8 indica que las partículas más grandes se separan en una longitud menor que las más pequeñas, pero como se comentó anteriormente las partículas más grandes acumulan mayor masa en cada reactor debido a que la longitud total de su trayectoria es mayor. Además las ecuaciones están en función de la masa catalítica (W), así aunque las partículas más pequeñas recorren distancias mayores, predomina el factor masa que las partículas más grandes presentan en el rendimiento para la gasolina.

b) En función de la distribución de partícula

El incremento en la masa de las partículas de mayor diámetro favorece el rendimiento de la gasolina como se observa en la figura 4.9, ya que son estas partículas las que presentan un mayor tiempo de contacto durante su trayectoria, esto con respecto a las de menor diámetro y como los balances están en función de la masa catalítica (W), se observa que a mayor masa catalítica mayor avance de reacción se presenta.

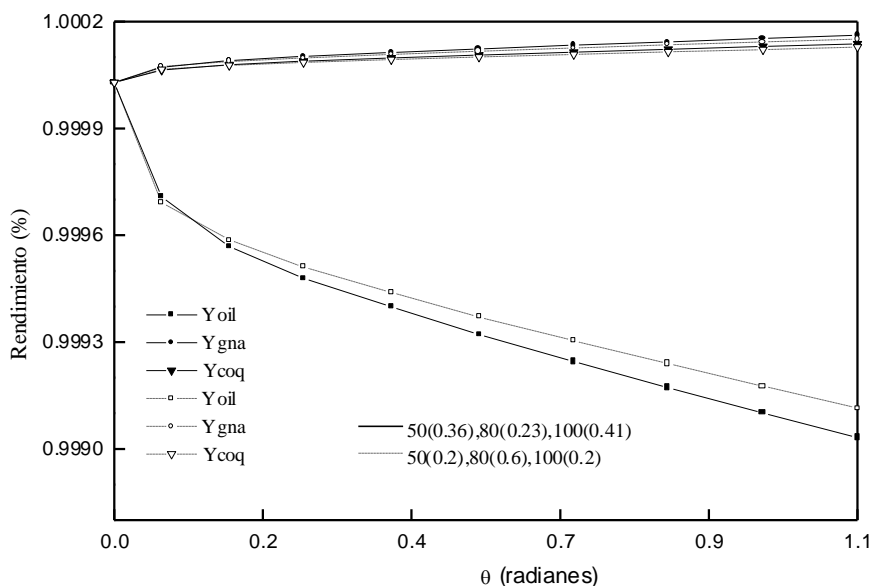


Figura 4.9 Rendimiento en función de la distribución de las partículas

c) En función de la actividad catalítica

En la figura 4.10 se observa que a mayor actividad catalítica mayor grado de reacción se presenta por lo que el rendimiento de los productos se favorece de acuerdo a las curvas obtenidas por la simulación. También se nota que existe una fuerte dependencia entre los rendimientos alcanzados y el grado de actividad con la que llega el catalizador al ciclón.

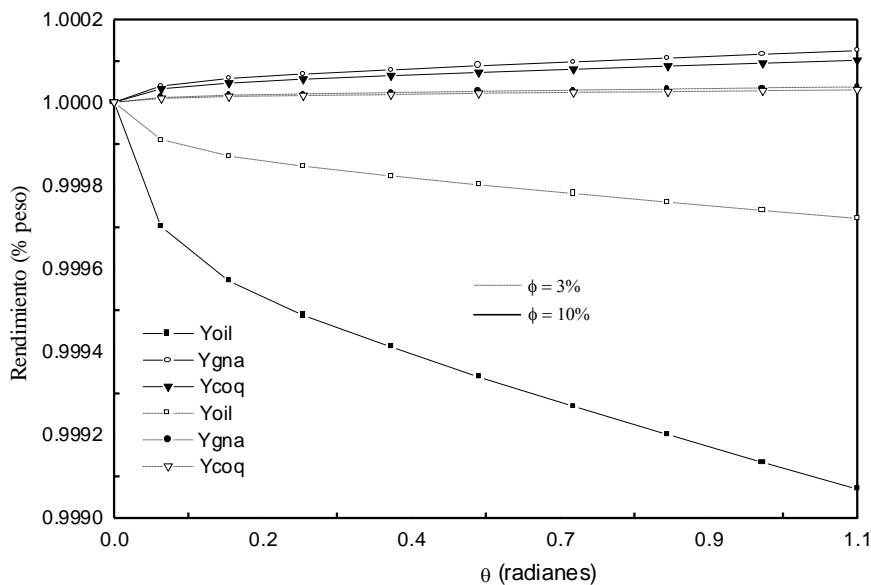


Figura 4.10 Rendimiento en función de la actividad catalítica

d) En función de la relación C/O

Uno de los parámetros de operación que permite su manipulación desde la alimentación del sistema es la relación C/O, en la figura 4.11 se presenta el efecto de esta relación sobre el rendimiento de los productos, de donde se observa que el aumento de la masa catalítica favorece el rendimiento de la gasolina. Como se mencionó anteriormente las ecuaciones en función de la masa catalítica explican estos incrementos en el interior del ciclón.

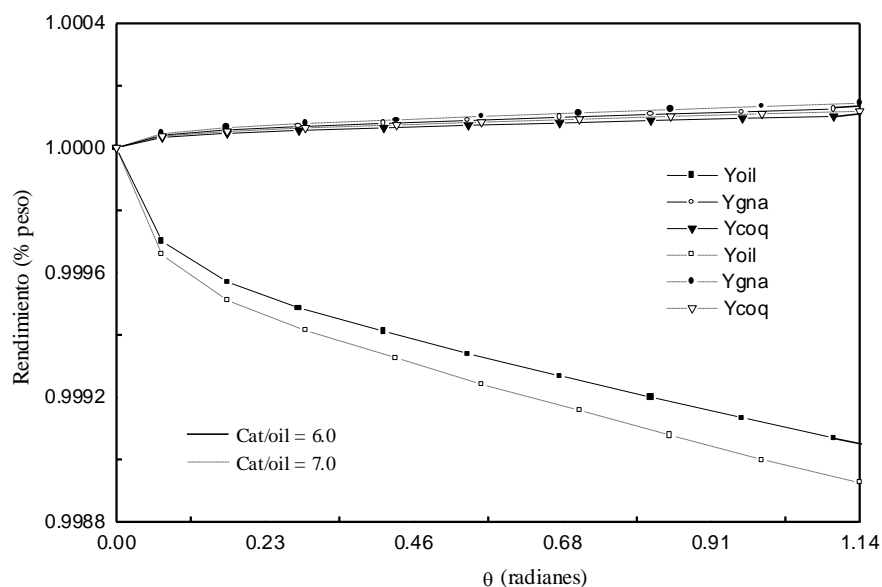


Figura 4.11 Rendimiento en función de C/O

e) En función de la temperatura

El descenso de temperatura en el interior del ciclón es un parámetro que indica que todavía existe catalizador activo así como gas sin reaccionar, por lo que se siguen efectuando reacciones catalíticas. En la figura 4.12 se observa que a mayor temperatura de entrada (dentro del rango de operación), se favorece el rendimiento de la gasolina, debido a la condición endotérmica de las reacciones.

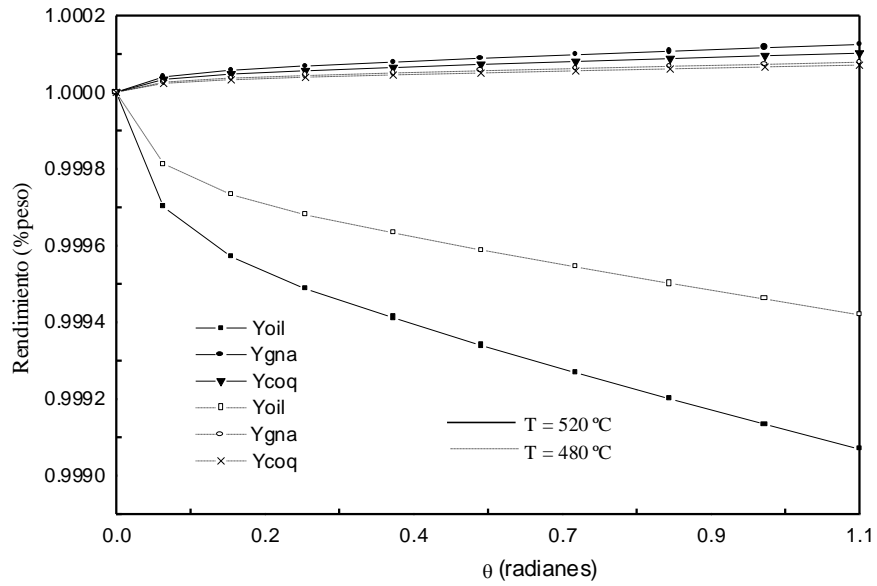


Figura 4.12 Rendimiento en función de la temperatura de entrada al ciclón

A continuación se presenta el análisis correspondiente a la desintegración térmica y el impacto que esta tiene en el rendimiento de la gasolina a la salida del ciclón de separación de productos ubicado en la cámara de separación.

4.7 Resultados en función de las reacciones de desintegración térmica y catalítica

En esta sección se presentan los resultados considerando los efectos por degradación térmica y catalítica sobre el rendimiento de los productos, así como la estimación para la parte proporcional de este efecto entre la cámara de separación y el ciclón.

Por información de personal capacitado en el proceso FCC, se sabe que existen pérdidas del 4% aproximadamente en el rendimiento de la gasolina, entre la salida del “riser” y la salida de la cámara de separación. Para estimar el valor de estas pérdidas en el ciclón, se propuso integrar una cinética de primer orden en la ecuación (b) del modelo cinético original, reportado en el capítulo 2 de este trabajo y con las condiciones de operación consideradas anteriormente se obtuvieron los siguientes resultados que se presentan en las figuras 4.13 y 4.14.

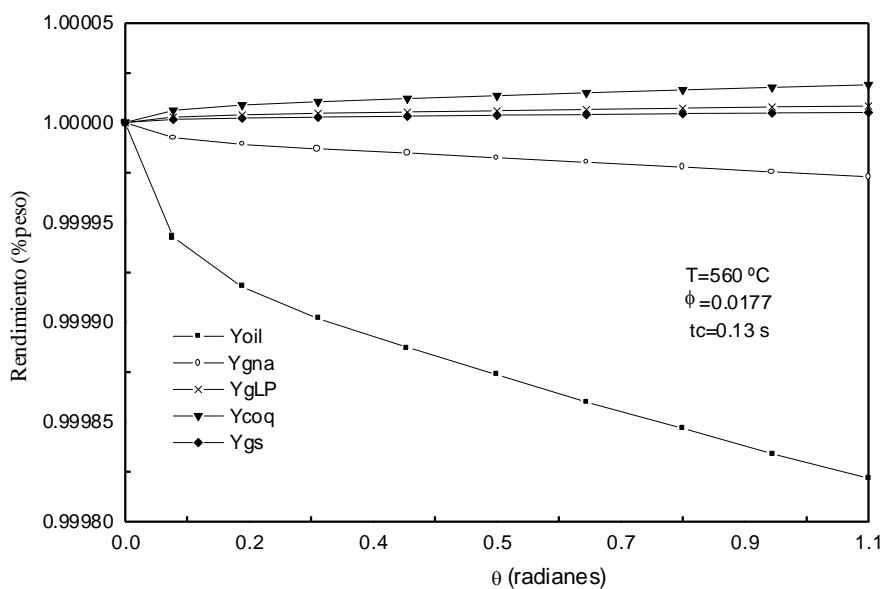


Figura 4.13 Rendimiento de productos en función del fraccionamiento térmico y catalítico en el ciclón

Las figuras 4.13 y 4.14 representan los mismos resultados, solo que en la primer figura se muestran todos los productos y en la segunda se remarca el resultado para la gasolina.

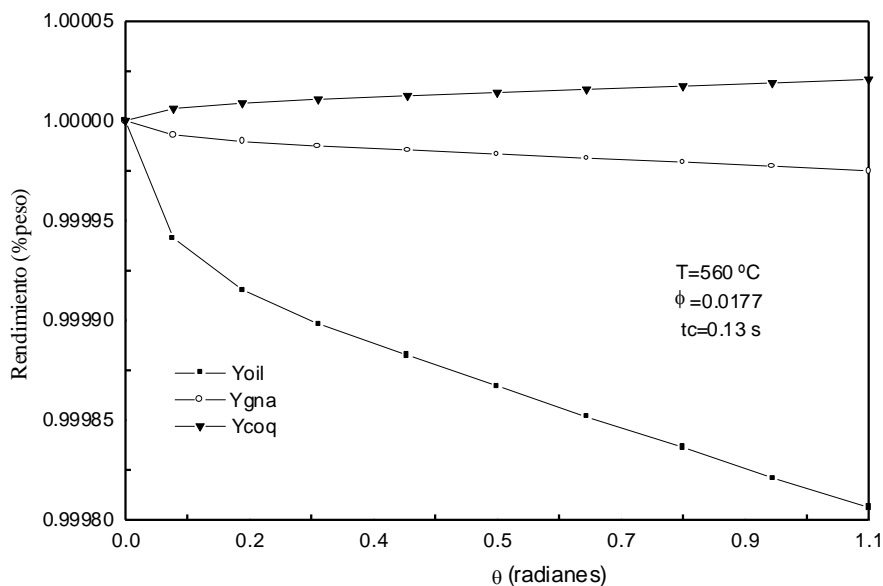


Figura 4.14 Rendimiento de gasolina, coque y gasóleo en función del fraccionamiento térmico y catalítico en el ciclón

Como se observa en las figuras 4.13 y 4.14, el rendimiento de la gasolina disminuye, como es de esperarse debido al factor integrado en el modelo cinético para justificar la degradación térmica. Sin embargo por la relación de volumen entre la cámara de separación (80% del volumen total) y el volumen del ciclón (20% del volumen total), se esperaría que el 4% de degradación se distribuyera de igual forma, lo cual no sucede, debido a que los productos y el catalizador están más tiempo en contacto en la cámara que en el ciclón.

En el ciclón no se alcanza el 1% del total de degradación que se presenta en la cámara de separación, como consecuencia del tiempo de contacto que se alcanza en la zona de reacción en el interior del ciclón, siendo del orden de 0.13 s, mientras que en la cámara de separación sin incluir el volumen del ciclón, el tiempo de contacto estimado es de 2 a 4 segundos aproximadamente, lo que justifica los resultados obtenidos.

4.8 Análisis de resultados

El fraccionamiento por reacciones térmicas y catalíticas genera pérdidas en el rendimiento de la gasolina como se observa en los resultados, aunque la mayor parte de estas pérdidas se presenta en la cámara principal de separación, también se observa en el ciclón en una menor proporción (menos del 1% aproximadamente), con respecto al volumen total involucrado en la degradación por este efecto.

Para el caso en el que se han minimizado los problemas por fraccionamiento térmico, el análisis muestra que las reacciones se siguen efectuando en el ciclón, pero con efectos positivos en el rendimiento de la gasolina, por lo que se hace necesario para el análisis conocer la posición de la masa catalítica en el ciclón (W), como se observa en las figuras 4.2 y 4.3 en donde se presentan las trayectorias de las partículas, ya que esto permite cuantificar el rendimiento y la temperatura dentro de cada uno de los reactores de la malla.

Los cambios más significativos se presentan cerca de la zona de la pared del ciclón, ya que es en esa zona donde debido a la trayectoria de los sólidos se concentra la mayor cantidad de masa y por lo tanto la mayor reactividad, aunque al observar las variaciones tanto para el rendimiento (fig. 4.15) como para la temperatura entre la entrada y la salida del ciclón se nota que los cambios son mínimos, pero si consideramos que al día se procesan cerca de 40,000 BPD¹⁸ de crudo como en la refinería de Salamanca (Tabla 4.6), notaremos que estos cambios en el rendimiento dentro del ciclón podrían impactar en el aspecto económico. Por lo tanto se vuelve interesante el análisis para determinar las mejores condiciones de operación que permitan optimizar en cierta medida lo que hasta ahora no se ha tomado en cuenta: los fenómenos cinéticos dentro del ciclón.

En la Tabla 4.5 se presenta un análisis cuantitativo que ilustra con una corrida representativa de la simulación la magnitud de los resultados obtenidos, en función de los flujos de masa generados de gasolina o consumidos de gasóleo por día dentro del ciclón.

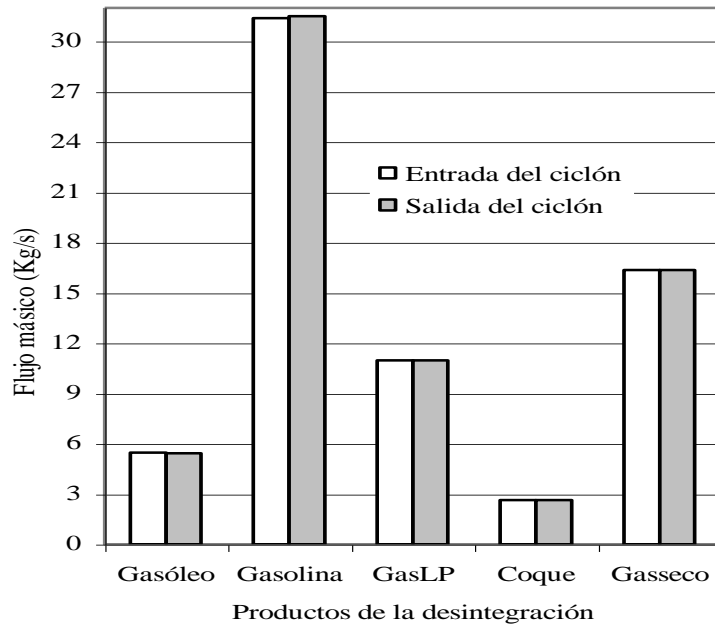


Figura 4.15 Flujos másicos de los productos de la desintegración antes y después del ciclón.

Tabla 4.5 Resultados que muestran el cambio de los flujos másicos entre la entrada y la salida del ciclón.

Producto	Flujo de entrada al ciclón (Kg/s)	Flujo de salida del ciclón (Kg/s)	Flujo de entrada al ciclón (Kg/día)	Flujo de salida del ciclón (Kg/día)	Flujo consumido o generado (Kg/día)
Gasóleo	5.46	5.436	471744	469670.4	-2073.6
Gasolina	31.38	31.398	2711232	2712787.2	1555.2

Como se observa las cantidades se vuelven importantes si consideramos que al día se procesan aproximadamente 40,000 BPD (6,384,000 lts/día) de crudo en una unidad de proceso FCC.

Tabla 4.6 Condiciones de operación para el proceso industrial FCC (Salamanca)

Operación	Unidades y magnitud
Tipo de carga	Gasóleo virgen 24.9 °API
Carga fresca	40,000 B/D
Temperaturas	
Carga precalentada	338 °C
Salida del reactor	527 °C
Salida cámara de separación	516 °C
Presiones	
Cámara de separación	2.65 kg/cm ²
Regenerador	3.19 kg/cm ²
Relaciones	
Circulación de catalizador	24.7 T/min.
Catalizador/carga fresca	5.6 % peso
Características del catalizador	
Área superficial	125 m ² /g
Volumen de poro	0.37 cm ³ /g
Tamaño promedio de partícula	95 micrones
Densidad aparente	0.84 g/cm ³
Metales	
Cobre	20 ppm
Fierro	0.37 % peso
Sodio	0.23 % peso
Níquel	350 ppm
Vanadio	1900 ppm
Tamaño de partícula	
38-75 micrones	0.36 % peso
75-106 micrones	0.23 % peso
106 + micrones	0.41 % peso

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

5.1 Conclusiones

Desde los primeros diseños del proceso FCC que incorporaron ciclones hasta los actuales, los estudios se han dirigido principalmente al sistema integrado por el reactor-regenerador, sin profundizar en los ciclones. En cuanto al estudio de estos dispositivos de separación ciclónicos aplicados en este proceso, la mayoría de los autores se han limitado al análisis hidrodinámico, la justificación se debe tal vez a los tiempos de contacto demasiado cortos entre sólidos y productos en el interior de estos dispositivos, siendo del orden de una décima parte del tiempo de contacto en el reactor. Actualmente con las restricciones ecológicas y económicas se hace necesario la mejora y por qué no la optimización de sistemas actuales, por lo que en este trabajo se analizó el ciclón de forma puntual, considerando las reacciones de desintegración térmica y catalítica, observándose los siguientes resultados.

Para el análisis donde se consideró desintegración catalítica se observó lo siguiente.

- A pesar de los tiempos cortos de contacto (0.13-0.5 seg.) en el ciclón se siguen efectuando reacciones, en magnitudes demasiado pequeñas comparadas con las generadas en el reactor principal de desintegración, también son estos tiempos de contacto en el interior del ciclón los que no permiten que la gasolina alcance su máximo y empiece a degradarse, como se observa en el “riser”.
- Los cambios observados para el rendimiento de los productos en el ciclón no son proporcionales con respecto a los observados en el “riser”, es decir el rendimiento de la gasolina se favorece más que el rendimiento de los demás productos, como se mencionó

anteriormente debido al tiempo tan corto de contacto dentro del ciclón, ya que en el reactor principal la gasolina se comienza a degradar a los 21 m de longitud aproximadamente después de iniciarse la reacción entre ambas fases (gas y sólidos).

- Otro de los parámetros que favorece el incremento en los rendimientos, es el aumento del tamaño de partícula catalítica, debido a las trayectorias más largas que presentan, así como el incremento de la masa para los diámetros más pequeños en la distribución de las mismas.
- También se observa que a mayor actividad catalítica a la salida del “riser”, mayor será el grado de reactividad dentro del ciclón, lo que favorece el rendimiento de productos, como la gasolina al igual que se favorece con el aumento de la relación C/O.
- Con la temperatura máxima (dentro del rango de operación) a la entrada del ciclón se favorece el rendimiento de gasolina, pero algo más importante relacionado con este parámetro, es que los descensos que se presentan en los perfiles de temperatura en la dirección tangencial dentro del ciclón, indican que todavía se siguen efectuando reacciones catalíticas dentro del ciclón.

Concluyendo con estas observaciones se tiene que, las partículas catalíticas más grandes con tiempos de contacto mayor, temperaturas máximas dentro del rango de operación y catalizador activo a la entrada del ciclón favorecen el rendimiento de productos tales como la gasolina, pero sin llegar al punto en donde la gasolina comience a degradarse, por lo que estos resultados justifican el uso de ciclones como dispositivos de separación vapores-sólidos.

Para el caso en el que se consideraron simultáneamente las reacciones de desintegración catalítica y térmicas, se observó que la degradación en el rendimiento de la gasolina fue menor del 1% aproximadamente en el ciclón, con respecto al 4% total de degradación reportado para la cámara de separación.

5.2 Perspectivas a futuro

Con el trabajo desarrollado se ha comprobado que las reacciones en el ciclón, favorecen el rendimiento de productos como la gasolina, cuando estos dispositivos se colocan antes de los 21 m de longitud del “riser”, esto en base al modelo cinético integrado en el sistema de ecuaciones. Un análisis inmediato a este planteamiento se puede efectuar con la aplicación de otros modelos cinéticos, ya que en un análisis desarrollado se observaron diferencias en los rendimientos obtenidos entre los diferentes modelos cinéticos reportados en la literatura, así como diferencias en los tiempos de contacto que se alcanzan para que la gasolina comience a degradarse en otros pseudocomponentes, estas diferencias se presentan incluso con modelos que tienen el mismo número de pseudocompuestos.

Finalmente todas estas propuestas están dirigidas al mejoramiento de los sistemas actuales con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas de operación, para minimizar efectos de contaminación y que además permitan productos de calidad competitiva en el mercado mundial.

NOMENCLATURA

Parámetro	Significado	Unidades
A_R	Área total interna del ciclón	m
a	Aceleración	m/s ²
c_{pi}	Capacidad calorífica	kJ/kg °C
Da	Diámetro externo del ciclón	m
F_B	Fuerza de flotación	kg(m/s ²)
F_c	Fuerza centrífuga	kg(m/s ²)
F_f	Fuerza de fricción	kg(m/s ²)
F_g	Fuerza de gravedad	kg(m/s ²)
Fi	Flujo másico	kg/s
Fri	Numero de Froude	adimensional
g	Aceleración de la gravedad	m/s ²
h	Altura total del ciclón	m
k_d	Constante de desactivación	adimensional
k_i	Constante cinética	1/s
Lc	Altura del cilindro	m
$M_{sólidos}$	Flujo másico	kg/s
M_{gas}	Flujo másico	kg/s
m	Masa de la partícula	kg
R	Radio de la partícula	m
Re	Numero de Reynolds	adimensional
R	Radio del ciclón	m
R_a	Radio externo del ciclón	m
R_e	Radio de flujo	m
r_i	Radio interno del ciclón	m
r_m	Radio promedio del ciclón	m

T	Temperatura	°C
t_c	Tiempo de contacto	s
$u(r)$	Velocidad tangencial	m/s
u_a	Velocidad tangencial en el radio r_a	m/s
u_{ein}	Velocidad tangencial después de la entrada al ciclón	m/s
u_i	Velocidad tangencial en el radio r_i	m/s
u_m	Velocidad tangencial promedio	m/s
V	Volumen de la partícula	m ³
V_{gas}	Flujo volumétrico	kg/m ³
V_{ax}	Velocidad promedio axial	m/s
v_r	Velocidad radial	m/s
v_e	Velocidad tangencial en el radio r_e	m/s
W	Área por flujo másico de catalizador en un reactor	kg/s
y_i	Rendimiento de productos de la desintegración	fracción peso

Simbología

Δb	Alargamiento debido a la expansión del flujo	m
η_{tot}	Eficiencia de separación del ciclón	adimensional
θ	Abertura del ángulo de recorrido del flujo	m
λ_s	Coefficiente de fricción de los sólidos	adimensional
μ	Viscosidad del gas	Pa·s
μ_e	Taza de carga a la entrada del ciclón	adimensional
v_i	Velocidad axial promedio en el vortex	m/s
ν	Viscosidad cinemática	m ² /s
\in_{strand}	Líneas de corriente de flujo	adimensional
π	Constante	3.1416
ρ_g	Densidad del gas	kg/m ³
ρ_s	Densidad del sólido	kg/m ³

σ	Factor de agrupamiento	adimensional
ϕ	Coeficiente de actividad catalítica	adimensional
Ω	Factor de agrupamiento	adimensional

BIBLIOGRAFIA

1. Ancheyta, J.J., Estudio cinético de las reacciones de desintegración catalítica de gasóleos, Tesis de doctorado, UAM-I, México, 1998.
2. Avidan A. A., Edwards M., Fluid catalytic cracking-past and futures challenges, Reviews in chemical engineering, Freund publishing house, LTD, England, 1990.
3. Avidadan A. A., FCC is far from being a mature technology. Oil & Journal, May 18, 1992.
4. Avidan A. A., Krambeck F. J., FCC closed-cyclone system eliminates post-riser cracking, Oil&Gas Journal, Mar 26, 1990.
5. Alonso M., Finn E.J., Física: Mecánica, Fondo Educativo Interamericano, Vol. 1, México, 1976.
6. Alonso M., O Rojo., Física mecánica y termodinámica, Fondo Educativo Interamericano, México, 1979.
7. Bird R. B., Stewart W. E., Lighfoot E. N., Fenómenos de transporte, Ed. Reverté, México, 1998.
8. Boyce W. E., Di Prima R.C., Ecuaciones diferenciales y problemas con valores en la frontera, Ed. Limusa, México, 1990.
9. Burden R. L., Faires J. D., Análisis numérico, Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1985.

10. De Lasa., H. Grace., J.R., The Influence Of The Freeboard Region In A Fluidized Bed Catalytic Cracking Regenerator, AIChE Journal, vol. 25, No. 6.
11. Dietz P.W., Collection efficiency of cyclone separators, AIChE Journal, vol. 27, No. 6, 1981.
12. Farina I. H., Ferreti O. A., Introducción al diseño de reactores químicos, EUDEBA, Buenos Aires, 1986.
13. George S. E., Grace J. R., Entrianment of particles from a pilot scale fluidized bed, The Canadian journal of chemical engineering, vol. 59, june 1981.
14. James R. Murphy., Evolutionary design changes mark FCC process, Oil & Journal, may 18, 1992.
15. Kunii D., Levenspiel O., Fluidization Engeneering, 2^a ed., Ed. Butterworth-Heinemann, 1993.
16. Levenspiel O., Ingeniería de las reacciones químicas, Ed. Reverté, México, 1998.
17. McCabe W. L., Smith J. C., P. Harriot., Operaciones unitarias de la ingeniería química, 5a ed, Mc Graw-Hill, New York, 1993.
18. Manual de operación, Planta catalítica, Petróleos Mexicanos, Salamanca, México.
19. Maya Yescas., López-Isunza., Un esquema para el craqueo catalítico de gasóleos en un reactor de lecho transportado, Avances en Ingeniería Química, 1993.
20. Murcia A. Alvaro., Numerous changes mark FCC technology advance, Oil & Journal, may 18, 1992.

21. Muschelknautz E., Greif V., Cyclones and other gas-solids separators, Circulating Fluidized Beds, Edit. Knowlton, 1997.
22. Onko J.S., Cyclone separator scaling revisited, Powder technology, No. 87, 1996.
23. Perry J. H., Manual del Ingeniero Químico, UTEHA, México, 1992.
24. Rarop Heavy oil processing handbook, Japón, 1991.
25. Reza Sadeghbeigi., Fluid catalytic cracking, Handbook, GPC, 1995.
26. Rhodes E J., Geldart D., A model for the circulating fluidized bed, Powder technology, 53, 1987.
27. Smith J. M., Ingeniería de la Cinética Química, McGraw-Hill, México, 1986.
28. Spiegel M. R., Abellanas L., Formulas y tablas de matemáticas aplicada, Ed. McGraw-Hill, México, 1997.
29. Yates J. G., Fundamentals of Fluidized-bed Chemical Processes, Butterworths monographs in chemistry, England, 1983.
30. Zhong-Ming Zhao., Pfeffer R., A simplified model to predict the total efficiency of gravity settlers and cyclones, Powder technology, 90, 1997.
31. Referencia personal por parte del Dr. Felipe López Isunza, 2001.

APENDICE A

A.1 La degradación de la gasolina por efecto del fraccionamiento térmico

En este apéndice se presenta la estrategia seguida para integrar los aspectos del fraccionamiento térmico en el análisis desarrollado en el presente trabajo, así como los resultados obtenidos para tal efecto.

Se sabe por experiencia de personal de planta³¹, que la gasolina se degrada en un 4% entre la entrada al separador y la salida de los ciclones, entonces la tarea es cuantificar en que medida se da la degradación en el ciclón, con respecto a la cámara de separación. Para determinar lo anterior se considera como factor principal el tiempo de contacto entre las fases tanto en el ciclón como en la cámara de separación.

Estrategia para integrar el factor térmico

1. A partir del flujo volumétrico del gas y el volumen de la cámara de separación (incluyendo el volumen del ciclón), se calcula el tiempo de contacto.
2. Se propone una cinética de primer orden para la gasolina, de donde se estima la constante cinética con los datos de la Tabla E1.
3. La constante cinética calculada, se integra al modelo cinético de Ancheyta, para realizar el análisis considerando el factor de degradación para la gasolina.
4. Mediante la simulación se generan los resultados que permiten cuantificar el efecto de la desintegración térmica sobre el rendimiento de los productos a la salida del ciclón.

A.2 Estimación de la constante cinética para la degradación térmica de la gasolina

Suponiendo flujo pistón en la cámara de separación

$$F \frac{dY}{dt} = rW \quad (\text{A1})$$

y una cinética de primer orden para la gasolina

$$r = -k^t Y \quad (\text{A2})$$

(E2) en (E1)

$$F \frac{dY}{dt} = -k^t YW \quad (\text{A3})$$

agrupando términos

$$\frac{dY}{Y} = -k^t \frac{W}{F} dt \quad (\text{A4})$$

integrando

$$\ln\left(\frac{Y_s}{Y_e}\right) = -k^t \frac{W}{F} (ts - te) \quad (\text{A5})$$

despejando k^t

$$k^t = -\frac{\ln(Y_s/Y_e)}{(ts - te) * (W / F)} \quad (\text{A6})$$

A.3 Estimación del tiempo de contacto en el separador

Con la densidad del gas a la temperatura de entrada a la cámara y con el flujo másico del mismo, se calcula el flujo volumétrico.

$$F_{vol} = \frac{F}{\rho_{gas}} \quad (A7)$$

Conocido el flujo volumétrico y el volumen de la cámara de separación se estima el tiempo de contacto entre las fases (gas-sólido).

$$t_s = \frac{V_{tot}}{F_{vol}} \quad (A8)$$

Con la ecuación (A6), se calcula la constante cinética, que considera el 4% de degradación para la gasolina, la ecuación depende del parámetro C/O (W/F), además del tiempo de contacto, siendo estos dos de los parámetros operacionales más importantes para en el análisis, los resultados se presentan en la tabla A2.

Tabla A1. Datos utilizados para determinar la constante cinética

V_{tot}	V_{olc}	V_{sep}	ρ_{gas}	F_{vol}	T_s	t_e	F	W	Y_e	Y_s
125	20	105	1-3	33.4	1.5-3.9	0	66.83	400.98	0.47	0.45

Las unidades se presentan al final del apéndice

Tabla A2. Resultados

ρ_{gas} (kg/m ³)	Tiempo de contacto en el separador (s)	Constante cinética (1/s)
1.0	1.5 (0.06)	4.33x10 ⁻³
2.0	3.1 (0.12)	2.16x10 ⁻³
3.0	4.7 (0.18)	1.443x10 ⁻³
2.5	3.9 (0.15)	1.732x10 ⁻³

Nomenclatura y unidades

Volsep = volumen del separador (m³)

Volc = volumen del ciclón (m³)

Vtot = volumen del separador-volumen del ciclón (m³)

ρ = Densidad del gas (kg/m³)

Fvl = Volumétrico (m³/s)

ts = tiempo de salida de la cámara de separación (s)

te = tiempo de entrada a la cámara de separación (s)

F = Flujo másico de gasóleo (kg/s)

W = masa de catalizador (kg/s)

Ye = rendimiento entrada a la cámara de separación (kg gna /kg gasóleo alimentado)

Ys = rendimiento salida de la cámara de separación (kg gna /kg gasóleo alimentado)

k^t = cte cinética (kg gasóleo/kg gna s)

APENDICE B

Resultados obtenidos de la simulación en el “riser”

Tabla B.1 Rendimiento de productos

Longitud del reactor (m)	Gasóleo	Gasolina	Gas LP	Coque	Gas seco
0	1.0000	0	0	0	0
0.75	0.7938	0.1651	0.0294	0.0109	0.0007
1.50	0.6679	0.2641	0.0478	0.0175	0.0021
2.25	0.5834	0.3292	0.0606	0.0219	0.0038
3.00	0.5229	0.3746	0.0700	0.0251	0.0058
3.75	0.4776	0.4077	0.0773	0.0275	0.0077
4.50	0.4426	0.4324	0.0830	0.0294	0.0096
5.25	0.4148	0.4515	0.0878	0.0308	0.0115
6.00	0.3923	0.4664	0.0917	0.0320	0.0132
6.75	0.3738	0.4782	0.0950	0.0330	0.0149
7.50	0.3583	0.4877	0.0978	0.0338	0.0165
8.25	0.3452	0.4953	0.1002	0.0345	0.0180
9.00	0.3341	0.5016	0.1023	0.0351	0.0193
9.75	0.3245	0.5067	0.1042	0.0356	0.0206
10.50	0.3163	0.5109	0.1058	0.0360	0.0218
11.25	0.3091	0.5144	0.1072	0.0364	0.0229
12.00	0.3028	0.5173	0.1085	0.0367	0.0239
12.75	0.2972	0.5196	0.1096	0.0370	0.0248
13.50	0.2923	0.5216	0.1106	0.0373	0.0256
14.25	0.2880	0.5231	0.1115	0.0375	0.0264
15.00	0.2842	0.5244	0.1123	0.0377	0.0271
15.75	0.2807	0.5254	0.1130	0.0379	0.0278
16.50	0.2777	0.5262	0.1136	0.0381	0.0284
17.25	0.2749	0.5268	0.1142	0.0382	0.0290
18.00	0.2725	0.5272	0.1147	0.0383	0.0295
18.75	0.2703	0.5275	0.1152	0.0384	0.0299
19.50	0.2683	0.5277	0.1156	0.0385	0.0304
20.25	0.2665	0.5278	0.1160	0.0386	0.0308
21.00	0.2649	0.5277	0.1163	0.0387	0.0311
21.75	0.2634	0.5276	0.1167	0.0388	0.0314
22.50	0.2621	0.5274	0.1169	0.0389	0.0317
23.25	0.2609	0.5271	0.1172	0.0389	0.0320
24.00	0.2598	0.5268	0.1174	0.0390	0.0323
24.75	0.2589	0.5264	0.1176	0.0390	0.0325
25.50	0.2580	0.5260	0.1178	0.0391	0.0327
26.25	0.2572	0.5256	0.1180	0.0391	0.0329
27.00	0.2564	0.5251	0.1182	0.0392	0.0331
27.75	0.2558	0.5245	0.1183	0.0392	0.0332
28.50	0.2551	0.5240	0.1184	0.0392	0.0334
29.25	0.2546	0.5234	0.1186	0.0393	0.0335
30.00	0.2541	0.5228	0.1187	0.0393	0.0336

APENDICE C

Estimación de parámetros aplicados en la simulación

Constante de desactivación catalítica

Como se mencionó anteriormente para el factor de desactivación catalítica se consideró trabajar con un modelo exponencial que tiene la siguiente forma¹:

$$\text{Desactivación :} \quad \phi = e^{-k_d t_c} \quad (\text{C.1})$$

Para calcular la constante de desactivación k_d se utilizó la gráfica reportada por Maya y López-Izunza (1993), donde se muestra la desactivación del catalizador a través de la longitud del reactor, así conocida la longitud del reactor y la velocidad del catalizador, se obtiene el tiempo de contacto con los datos de la tabla C.1, que se sustituyen en la ecuación (C.1) para calcularse k_d .

Tiempo de contacto = Altura del reactor/velocidad del catalizador en el reactor

A cada punto de la altura del reactor le corresponde un valor de actividad catalítica, con este dato obtenido de la gráfica y la ecuación (C.1), se obtiene k_d de la siguiente forma:

Con los datos de la tabla C.1 y la ecuación (C.1), se obtiene la siguiente ecuación:

$$k_d = -\ln(\phi)/\text{tiempo de contacto}$$

Los resultados se presentan en la tabla C.1

Tabla C.1 Datos y resultados para calcular k_d

Parámetro	Valor	Unidades
<i>Altura del reactor</i>	30 – 45	<i>m</i>
<i>Velocidad promedio del catalizador en el reactor</i>	18 – 25	<i>m/s</i>
<i>Altura adimensional</i>	0.5	---
<i>Tiempo de contacto</i>	1.0	<i>s</i>
k_d	2.25 – 2.30	---

Constantes cinéticas a cualquier temperatura

Para evaluar las constantes cinéticas a cualquier temperatura se utilizó la siguiente ecuación:

Ecuación de Arrhenius (Smith 1990)

$$k_i^T = k_i^{T_{ref}} \exp \left[-\frac{E_{Ai}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]$$

Así en las constantes cinéticas se consideraron los cambios de temperatura para cada reactor dentro de la malla de cálculo en el ciclón.

Energía de reacción para *Gas LP* → *Gas seco*

En la tabla C.2 se presenta el diagrama y los datos aplicados para calcular la energía de reacción a una temperatura T, este dato se aplica en las ecuaciones del balance térmico.

Tabla C.2 Estimación de la energía de reacción para ir de gas LP a gas seco

Especie	Gas LP (Butano) C ₄ H ₁₀	Gas Seco (Metano) CH ₄
Peso molecular (g/mol)	58	44
Calor de formación @ 25°C (KJ/mol)	-124.7	-103.8
Calor de reacción @ 25°C $\Delta \bar{H}_r^0$ (KJ/mol)	C ₄ H ₁₀ → CH ₄	-103.8 - (-124.7) = 20.9
Ecuación	$\frac{\Delta \bar{H}_r^0}{v_A} n_A = \sum_{\text{productos}} n_i (\Delta \bar{H}_f^0)_i - \sum_{\text{reactivos}} n_i (\Delta \bar{H}_f^0)_i$	
Cp(J/mol °C)	92.3	34.3
Ecuación	$\Delta H = \frac{\Delta \bar{H}_r^0}{v_A} n_A + \sum_{\text{salida}} n_i \bar{H}_i - \sum_{\text{entrada}} n_i \bar{H}_i$	
\bar{H} (kJ/kg)	$\bar{H} = C_p \Delta T = 787.73$	$\bar{H} = C_p \Delta T = 385.87$
Calor de reacción @ 520°C $\Delta \bar{H}_r(T)$ (KJ/mol)	C ₄ H ₁₀ → CH ₄	-380.96

APENDICE D

Resultados obtenidos de la simulación

Tabla D.1 Resultados para generar las figuras 4.4, 4.5, 4.8, 4.9 y 4.10

Teta	T(°C)	Yoil	Ygna	YgLP	Ycoq	Ygs
0.00	520.00	1.00000000	1.00000000	1.00000000	1.00000000	1.00000000
0.07	519.98	0.99968874	1.00004160	1.00001407	1.00003386	1.00000942
0.17	519.95	0.99958432	1.00005543	1.00001872	1.00004542	1.00001264
0.28	519.93	0.99951047	1.00006521	1.00002193	1.00005341	1.00001478
0.41	519.91	0.99944270	1.00007427	1.00002503	1.00006080	1.00001681
0.54	519.89	0.99937689	1.00008309	1.00002789	1.00006795	1.00001884
0.68	519.87	0.99931306	1.00009155	1.00003076	1.00007486	1.00002074
0.82	519.85	0.99925107	1.00009990	1.00003362	1.00008166	1.00002265
0.96	519.83	0.99919093	1.00010788	1.00003624	1.00008821	1.00002444
1.10	519.81	0.99913251	1.00011563	1.00003886	1.00009465	1.00002611

Tabla D.2 Resultados para generar la figura 4.11

Teta	T(°C)	Yoil	Ygna	YgLP	Ycoq	Ygs
0.00	480.00	1.00000000	1.00000000	1.00000000	1.00000000	1.00000000
0.07	479.99	0.99981546	1.00002491	1.00000596	1.00002253	1.00000644
0.17	479.97	0.99973524	1.00003564	1.00000834	1.00003231	1.00000918
0.28	479.96	0.99968374	1.00004256	1.00001001	1.00003850	1.00001097
0.41	479.94	0.99963760	1.00004876	1.00001156	1.00004411	1.00001264
0.54	479.93	0.99959278	1.00005472	1.00001299	1.00004959	1.00001407
0.67	479.91	0.99954921	1.00006068	1.00001431	1.00005496	1.00001562
0.81	479.90	0.99950695	1.00006628	1.00001562	1.00006008	1.00001717
0.95	479.89	0.99946594	1.00007176	1.00001693	1.00006509	1.00001848
1.09	479.88	0.99942619	1.00007713	1.00001824	1.00006986	1.00001991



Casa abierta al tiempo

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

IDONEA COMUNICACION DE RESULTADOS

ESTUDIO DE LAS REACCIONES EN EL CICLON DE UN REACTOR FCC

En México, D.F. se presentaron a las 15:00 horas del día 28 del mes de **MAYO** del año 2001 en la Unidad IZTAPALAPA de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del Jurado.

DR. FELIPE LOPEZ ISUNZA;
DR. RAFAEL MAYA YESCAS Y
DR. RICHARD STEVE RUIZ MARTINEZ

bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último se reunieron a la presentación de la Idónea Comunicación de Resultados para la obtención del Grado de

Maestro en: **CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)**



CESAR DEL CARMEN ANOTA VILLALOBOS

quien presentó una comunicación de resultados, cuya denominación aparece al margen y de acuerdo con el artículo 78 fracciones I, II, III y V del Reglamento de Estudios Superiores de esta Universidad, los miembros del Jurado resolvieron:

CESAR DEL CARMEN ANOTA VILLALOBOS
FIRMA DEL INTERESADO

Aprobarlo

REVISO

LIC. CARMEN LORENS FABREGAT
DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el Presidente del Jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

VISTO BUENO

DRA. MARIA JOSE ARROYO PANIAGUA
DIRECTORA DE DIVISION

PRESIDENTE

DR. FELIPE LOPEZ ISUNZA

VOCAL

DR. RAFAEL MAYA YESCAS

SECRETARIO

DR. RICHARD STEVE RUIZ MARTINEZ