

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)



**Desarrollo de un micro-reactor de lecho
transportado y su aplicación al estudio del
craqueo catalítico.**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Laurent Sauvanaud

Dirigida por:

Dr. Avelino Corma Canós

Dr. Francisco Vicente Melo Faus

Valencia, 2004

**Desarrollo de un micro-reactor de lecho transportado
y su aplicación al estudio del craqueo catalítico.**

MEMORIA

Presentada por:

Laurent Sauvnaud

Dirigida por:

Dr. Avelino Corma Canós

Dr. Francisco Vicente Melo Faus

Para optar al título de:

DOCTOR INGENIERO QUÍMICO

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)**

Valencia, 2004

Agradecimientos

Gracias

A Jean-Michel Colin y Jean-Yves Carriat de Total Raffinage Distribution S.A. por haberme puesto en contacto con el Instituto de Tecnología Química e haber ayudado a iniciar esta investigación.

Al Pr. Avelino Corma y al Dr. Francisco Melo por darme la oportunidad de realizar mi tesis doctoral en el ITQ, por sus consejos, su disponibilidad y su confianza durante todos estos años.

A la Dra. Amparo Mifsud, gerente del ITQ, por su constante apoyo, y al personal de secretaria por facilitarme enormemente todo tipo de tramites

Al personal investigador del ITQ, en particular al Pr. Vicente Fornés, y a los Dres. José Manuel Lopez Nieto, Agustín Martínez, Teresa Blasco, Fernando Rey, Patricia Concepción, German Sastre, Pablo Botella, Ximo Martinez, Cristina Martínez, María José Díaz, Susana Valencia y Maite Navarro por su inestimable ayuda.

A los compañeros del laboratorio de reacción 2: Eva, Xampa, Fran, y Felipe, así como a Mariam, Maria, Ernesto, Natalia, Tomás, José S., Antonio C., Joni, Silvio, Amparo, Raquel, Elena, Sandra, Rafa, Ana A., Eva, Javier, Carlos, Diana, Héctor, Aroa, Marcelo, Michael, los “orgánicos de la planta primera”, así como a mis compañeritos de la planta baja: Ana F., Alejandro, José P., Alvaro, y las chicas de caracterización: Maribel, Fani, María Jesús, Estrella y Rosa. También quisiera agradecer al personal del taller: Juan, María José, Rubén, Paco, José, Javi P., Z. y H., por ayudarme a hacer realidad el Microdowner y con cantidades infinitas de reparaciones.

También quiero agradecer a las compañeritas y compañeritos con que pasé unos buenos momentos en Valencia: Mariadela, Claudia, Marta, Carolina, Lenin, Isabel, Anita y Olivier, que han hechos que estos años fueran especialmente agradables.

Finalmente quisiera dedicar un agradecimiento especial a mi familia, por haberme apoyado durante todos estos años a pesar de estar tan lejos.

Índice General

<u>1 – Introducción General</u>	1
1.1 - Del petróleo y otros combustibles fósiles	3
1.1.1 Como fuente energética	3
1.1.2 Génesis, composición y extracción	3
1.2 – Refino	5
1.2.1 Procesos de conversión	6
1.2.2 Procesos de mejora y eliminación de impurezas	7
1.3 - El proceso de craqueo catalítico en fase fluida (FCC)	10
1.3.1 Historia	10
1.3.2 Estado del arte	13
1.3.3 El catalizador de FCC	17
1.3.4 Nuevos procesos y catalizadores	22
1.4 - Mecanismo del craqueo catalítico	27
1.4.1 Formación del carbocatión sobre el sitio activo	27
1.4.2 Reacciones involucrando carbocationes	28
1.4.2.1 <i>Isomerización de carga</i>	28
1.4.2.2 <i>Remodelación de cadena</i>	28
1.4.3 Ruptura de cadena	30
1.4.4 Formación de enlaces y reacciones bimoleculares	30
1.4.5 Transferencia de hidrógeno	31
1.5 – Esquemas de reacción y desactivación del catalizador	33
1.5.1 Filosofía del agrupamiento de componentes (lumping)	33
1.5.2 Modelos cinéticos	33
1.5.3 Modelos de desactivación	34
1.6 - Las unidades de ensayo de catalizadores de craqueo existentes	37
1.6.1 Principios directores para el ensayo de catalizadores	37
1.6.2 Reactores de laboratorio	38
1.6.2.1 <i>La norma ASTM-D-3907-86 y sus modificaciones</i>	38
1.6.2.2 <i>Reactores pulsados</i>	41
1.6.2.3 <i>Lechos fluidizados cautivos: CPS y ACE</i>	43
1.6.2.4 <i>Reactores con recycle: el Riser Simulator</i>	45
1.6.2.5 <i>Lechos transportados: el Microriser</i>	46
1.6.2.6 <i>Lecho transportado: Short Contact Time–Resid Test (SCT-RT)</i>	48

1.6.3 Plantas piloto	49
1.7 - Objetivos y alcance de la tesis	54
1.8 – Bibliografía	55
<u>2 – Parte experimental / Concepción del equipo</u>	59
2.1 Introducción	61
2.2 Diseño de los principales componentes del MicroDowner y influencia de los parámetros de operación	61
2.2.1 Alimentación de sólido	64
2.2.2 Alimentación de líquidos y temperatura de mezcla	67
2.2.3 Inyector – Presión parcial de hidrocarburos	69
2.2.4 El reactor	70
2.2.4.1 <i>Diseño</i>	70
2.2.4.2 <i>Distribución de tiempos de residencia en el reactor</i>	71
2.2.5 El separador	74
2.2.6 Choque térmico	79
2.2.7 Craqueo térmico	81
2.2.8 Influencia del tiempo de reacción y reproducibilidad	82
2.2.9 Recogida de productos	83
2.3 Procedimiento experimental	84
2.3.1 Pretratamiento del catalizador	84
2.3.2 Etapas de un ensayo estándar	84
2.3.3 Análisis de productos	86
2.4 Balance de materia	89
<u>3 - Comparación del Microdowner con otras unidades de laboratorio en el craqueo de gasóleo</u>	91
3.1 Introducción	93
3.2 Experimental	93
3.2.1 Unidades empleadas	93
3.2.2 Catalizador y alimento	95
3.2.3 Calculo del tiempo de residencia y de la velocidad espacial	95
3.3 Resultados	97
3.3.1 Comparación entre el MAT y la planta piloto	97
3.3.2 Comparación entre el Microdowner (MD) y el MAT	98
3.3.3 Comparación entre el Microdowner (MD) y la planta piloto	100

3.4 Influencia de los parámetros de operación en el Microdowner	107
3.5 Conclusión	108
3.6 Bibliografía	109
<u>4 - Craqueo de nafta</u>	111
4.1 Introducción	113
4.2 Experimental	114
4.2.1 Alimentaciones	114
4.2.2 Materiales	115
4.3 Craqueo de compuestos puros de la fracción gasolina	116
4.4 Resultados y discusión	117
4.4.1 Craqueo de nafta LSR	117
4.4.2 Influencia del sistema de reacción y de la velocidad espacial	121
4.4.3 Craqueo de nafta FCC	123
4.4.4 Esquemas de procesamiento de naftas en el FCC	123
4.5 Conclusiones	145
4.6 Bibliografía	146
<u>5 – Actividad y selectividad de un catalizador coquizado</u>	147
5.1 – Introducción	149
5.2 – Diseño de experimentos	149
5.3 – Resultados y discusión	151
5.3.1 Pre calentamiento del catalizador coquizado	151
5.3.2 Influencia del CoC sobre la conversión	152
5.3.3 Influencia del CoC sobre la selectividad	155
5.3.4 Efectos sobre el funcionamiento de la unidad de FCC	161
5.4 – Conclusión	163
5.5 – Bibliografía	164
<u>6 – Cinética del craqueo catalítico en el Microdowner</u>	165
6.1 Introducción	167
6.2 Influencia del coque y de la adsorción en la desactivación	169
6.2.1 Origen de la desactivación	169
6.2.2 Detección de compuestos poliaromáticos en los productos de craqueo	171

6.2.3 Consecuencia sobre la función de desactivación y el modelo cinético	175
6.3 Modelo del comportamiento catalítico del reactor MicroDowner	176
6.3.1 Hipótesis de trabajo	176
6.3.2 Balance de materia	176
6.3.3 Modelo hidrodinámico	178
6.3.4 Cinética de la reacción	181
6.3.4.1 <i>Velocidad general de reacción</i>	181
6.3.4.2 <i>Modelo pseudo-homogéneo</i>	182
6.3.4.3 <i>Modelos basados en una isoterma de adsorción</i>	182
6.3.5 Funciones de desactivación	183
6.3.6 Definición de los modelos utilizados	184
6.3.6.1 <i>Modelos basados en una desactivación dependiente del tiempo</i>	184
6.3.6.1 <i>Modelos basados en una desactivación dependiente del coque</i>	185
6.3.6.3 <i>Modelos incorporando una fracción refractaria en la fracción pesada</i>	186
6.3.6.4 <i>Modelo completo: predicción de los rendimientos a productos</i>	187
6.3.7 Algoritmo de resolución y criterio de convergencia	189
6.3.8 Condiciones iniciales y definición de las fracciones	190
6.4 Resultados	194
6.4.1 Modelos de desactivación basados en el tiempo	194
6.4.2 Modelos basados en desactivación por el coque	200
6.4.3 Modelos incorporando una fracción refractaria	205
6.5 Conclusiones	214
6.6 Notaciones	215
6.7 Bibliografía	216
<u>7 - Conclusiones generales</u>	219
<u>Anexos</u>	225
Lista de tablas	227
Lista de figuras	231
Resumen de la tesis	235

Capítulo 1

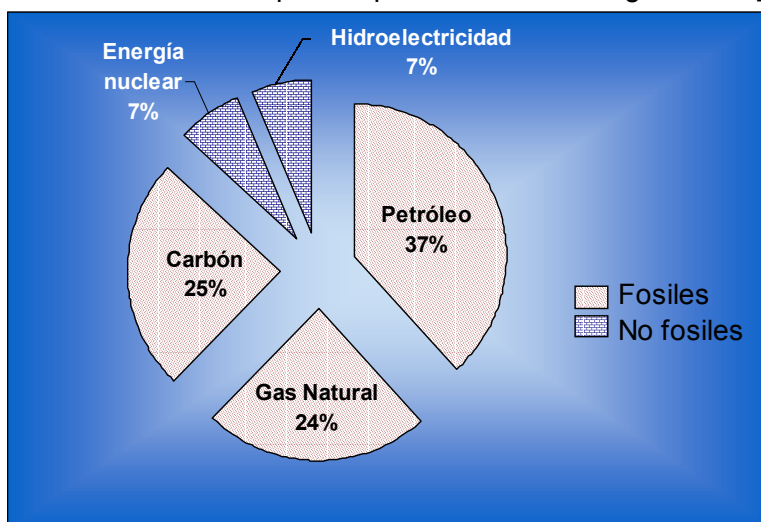
Introducción general

1.1 Del petróleo y otros combustibles fósiles

1.1.1 - Como fuente energética

Desde que se empezó a extraer a mitad del siglo XIX, el petróleo ha cobrado una importancia cada vez mayor como fuente de energía, debido a la facilidad con la cual puede ser extraído, transportado y refinado en productos valiosos. Como se puede apreciar en la figura 1.1, los combustibles fósiles representan, con diferencia, la mayor fuente para la producción de energía. Debido a los problemas medioambientales derivados de la producción de residuos radioactivos, no se espera que la energía nuclear tenga una aplicación mucho más amplia que la actual. Además, las reservas de uranio son tan limitadas como las reservas de combustibles fósiles. En cuanto a la hidroelectricidad los principales yacimientos ya están explotados en los países desarrollados. Finalmente las energías renovables (eólica, solar, biomasa) no tienen de momento un papel significativo, si bien la creciente presión social empuja al desarrollo de estas energías. Por lo tanto se espera que los combustibles fósiles, y entre ellos el petróleo, sigan siendo la principal fuente de energía al menos durante el próximo medio siglo¹.

Figura 1.1 - Combustibles para la producción de energía, 2001 [2]



1.1.2 – Extracción, reservas, composición y usos

En el año 2001 la producción fue de unos 28 000 millones de barriles, o 4 000 millones de toneladas, con una tendencia al alza en los próximos años². Su uso principal es la obtención de combustible para el funcionamiento de los motores de combustión interna

y en menor medida de energía eléctrica (85 % del consumo). Entre sus usos menores está la producción de asfalto y coque industrial (10%), y la producción de componentes básicos para las industrias químicas, química fina y plásticos entre otras (5%).

Al ritmo de consumo actual, las reservas de petróleo se agotarán dentro de medio siglo (tabla 1.1). Sin embargo, la continua exploración y descubrimiento de nuevos yacimientos puede ampliar este plazo, así como el aumento del consumo puede reducirlo. Asimismo, el abaratamiento de las nuevas tecnologías, como la recuperación asistida de crudo, permitirá extraer más crudo de los yacimientos actuales y de yacimientos que ahora no son explotables a un coste competitivo, como los yacimientos de arenas bituminosas (crudo mezclado con roca). Sólo el yacimiento de Athabasca (Alberta, Canadá) tiene una capacidad estimada del doble de las reservas actuales de crudo¹, del cual se estima que un 10 % es rentable de explotar hoy en día. Aunque las reservas de otros combustibles fósiles como el carbón sean superiores, el petróleo es la fuente de la cual mas fácilmente se obtienen los productos de refinación deseados (gasolina, diesel, petroquímicos).

Tabla 1.1 - Las reservas de combustibles fósiles en 2001

reservas, miles de millones de toneladas	Años de producción
Petróleo	143
Gas natural	142
Carbón	984

El petróleo se compone esencialmente de carbono e hidrógeno, si bien se encuentran al nivel de trazas todos los elementos con número atómico inferior a 42 con excepción del Niobio y el Rubidio³. También se encuentran algunos metales de número atómico más elevado, tales como Plata, Zinc, Bario, Vanadio, Lantano y Cerio. Algunos contaminantes han sido introducidos por contacto con agua de mar (Na, Ca, Mg, Cl) o como producto de corrosión (Fe). La cantidad de elementos diferentes de carbono e hidrógeno presentes en los crudos va en aumento a medida que se extraen crudos cada vez más pesados.

Tabla 1.2 - Composición atómica del petróleo¹

Elemento	% peso
C	84-87
H	11-14
S	<0.1 - 8
O	<0.1 - 1.8
N	<0.1 - 1.6
Ni, V, Fe, Na	< 1000 ppm

1.2 - Refino

El crudo es separado por destilación en varias fracciones definidas generalmente por sus propiedades físicas, y en primer lugar por su punto de ebullición como se muestra en la tabla 1.3.

Tabla 1.3 – Fraccionamiento del crudo

Fracción	Componentes / punto de ebullición
Gas	de hidrógeno hasta C ₄
Nafta	de C ₅ hasta 220°C
Destilado medio	de 200 a 360°C
Gasóleo	de 340 a 425°C
Gasóleo de vacío	de 400 a 600°C
Residuo	más de 600°C

El porcentaje y la calidad de cada una de las fracciones varía según el origen del crudo, y no se corresponde ni con la estructura de la demanda ni con las especificaciones de productos para el mercado de consumo⁴. La gran demanda de combustibles para motores de combustión interna lleva a transformar parte de las fracciones pesadas (gasóleo de vacío, residuo) en fracciones más ligeras (nafta y destilados medios) y a mejorar la calidad de estas últimas para que al quemarse proporcione el máximo de energía con el mínimo de emisiones contaminantes. Además, la tendencia de los crudos a ser cada vez más pesados aumenta la demanda en procesos de transformación del crudo. En la figura 1.2 se muestran los principales procesos de refinación, y como se relacionan entre sí para llegar a los productos finales. Estos procesos se pueden clasificar en 4 grandes grupos: separación del crudo, conversión de las fracciones pesadas, eliminación de impurezas (metales, azufre y nitrógeno), y finalmente procesos de mejora destinados a implementar la calidad de ciertas corrientes, especialmente las de nafta para la fabricación de gasolina reformulada. En la tabla 1.4 se resumen los procesos más importantes así como la capacidad mundial instalada por cada proceso.

Figura 1-2

Esquema de refinación – Refinería compleja

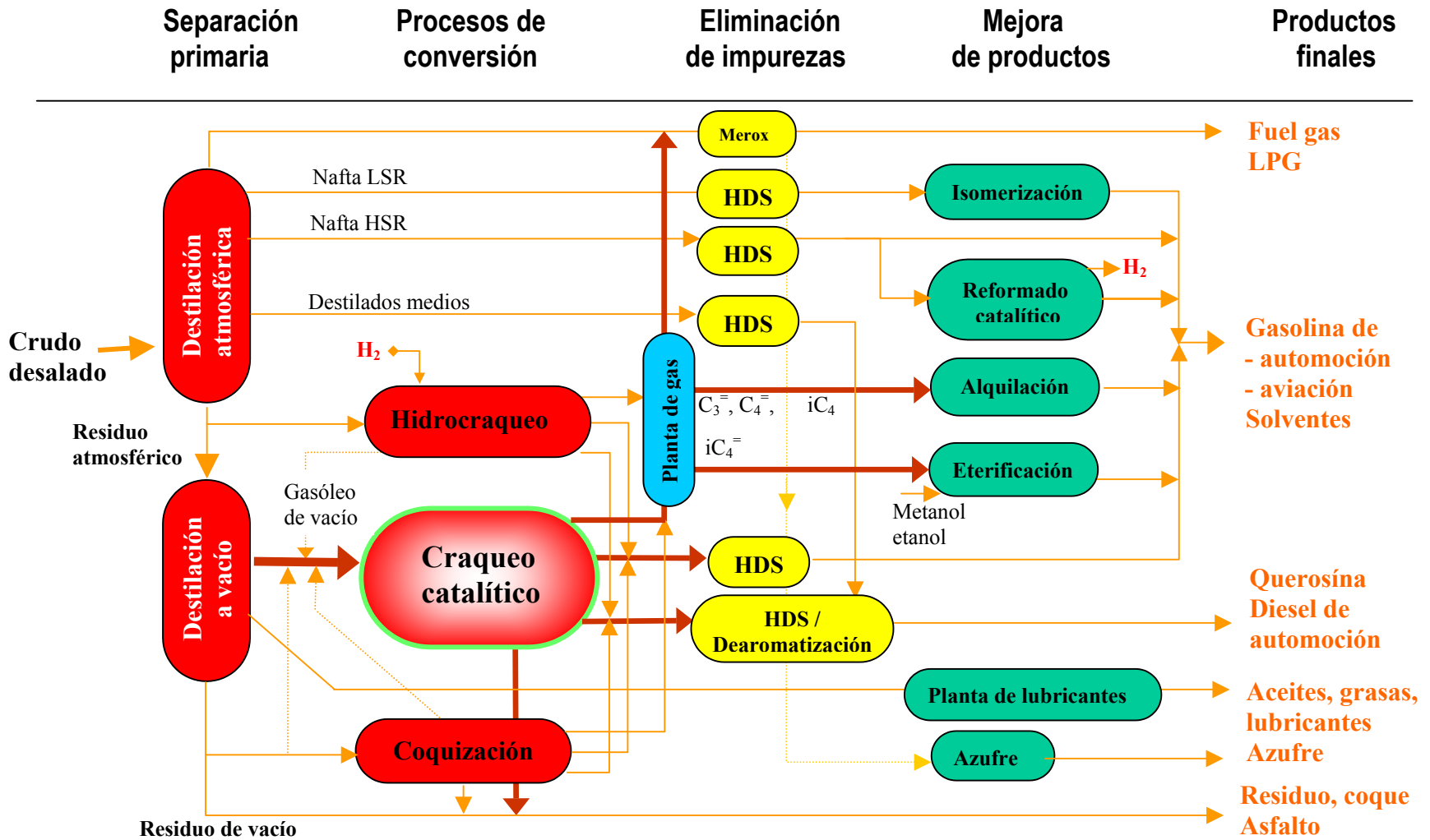


Tabla 1.4 – Principales procesos de refinería y capacidad instalada⁵ (2000)

Operación	Procesos más importantes	Capacidad (Mb/d)
Separación primaria	Destilación	81.3
	Destilación a vacío	26.6
Procesos de conversión de las fracciones pesadas	Craqueo catalítico (FCC)	13.7
	Hidrocraqueo	4.25
	Coquización y reducción de viscosidad	7.5
Procesos de mejora (upgrading)	Isomerización	1.41
	Alquilación	1.88
	Reformado	11.04
	Eterificación	0.80
Eliminación de impurezas	Hidrotratamiento (HDS, HDN)	36.6

1.2.1 – Procesos de conversión

El proceso de craqueo catalítico (FCC) tiene un impacto fundamental en la economía de la refinería. Mediante este proceso se transforma el gasóleo de vacío, mezclado con una proporción variable de residuo atmosférico o de vacío, en gasolina (50%), diesel (20%) y olefinas ligeras (propeno, butenos), siendo estas últimas la base para las unidades de alquilación y eterificación como muestra la figura 1.2. El proceso de FCC es el principal contribuidor a la producción de gasolina de automoción, ya que sumando los productos de alquilación y eterificación a la gasolina producida directamente, este proceso genera entre 40 y 50 % de la gasolina total producida en la refinería. Existen numerosos diseños de FCC, y muchas unidades han sufrido adaptaciones con el tiempo, según las necesidades y los medios de cada refinería.

El proceso de hidroconversión trata fracciones de gasóleo de vacío pesado y residuo, para producir gasóleo de bajo azufre y diesel de automoción de alta calidad, con alto cetano y bajo contenido de azufre. Es un proceso complementario al de FCC, sobre todo para Europa donde la demanda de gasolina se estanca o incluso disminuye y la demanda de diesel se incrementa⁶. La operación consiste en someter el gasóleo a altas presiones de hidrógeno (50-200 bares) y temperaturas elevadas (400-500°C). El lecho fijo o una serie de lechos fijos en cascada es el tipo de reactor más empleado. Existen además unas pocas unidades de lecho burbujeante que permiten una operación en continuo y el uso de cargas más contaminadas, produciendo una distribución de productos similares⁷. Según la severidad de la operación (temperatura, tiempo espacial, presión de hidrógeno) se puede variar la distribución de productos. A baja severidad se produce una desulfuración (HDS) y

demetallación (HDM) de la carga, y al aumentar la severidad del craqueo se incrementa el rendimiento a gasóleo y diesel pero con un consumo mayor de hidrógeno. Los catalizadores de hidrocrqueo son catalizadores bifuncionales y contienen una función deshidrogenante (aleaciones de W-Mo-Ni-Co ya que la alimentación suele contener grandes cantidades de azufre) soportada sobre un catalizador ácido (zeolita USY, alúmina).

El proceso de coquización trata mediante un proceso térmico las fracciones residuales de crudo que no pueden ser tratadas en otras unidades y las transforma en coque (de uso industrial en cementeras si es de baja calidad, o en ánodos para la industria del aluminio o del acero si es de alta calidad), gasóleo de vacío (alimento para unidades catalíticas o vendido como fuel oil), destilados medios y gasolina (que deben ser tratados antes de su incorporación en el producto final) y gases. Existen diferentes procesos comerciales, trabajando cada uno en condiciones de operación distintas y obteniendo su particular distribución de productos. El proceso bautizado comercialmente como Flexicoking gasifica el coque producido para su uso posterior como gas de combustión, además de producir gasóleo por tratar en otras unidades como el FCC. El proceso de coquización retardada (delayed coking) maximiza la producción de coque que se recupera para usos comerciales. El proceso de reducción de viscosidad (Visbreaking) mejora la calidad del residuo alimentado con lo cual se puede usar como alimento a las unidades catalíticas incrementando su valor al mismo tiempo que produce gasolina y diesel en menor cantidad (25% de la conversión).

1.2.2 - Procesos de mejora y eliminación de impurezas

El proceso de isomerización permite aumentar el octanaje de las fracciones C₅-C₇ para su uso como componente de la gasolina, ya que convierte el normal pentano y hexano en isopentano e isohehexanos de mayor octanaje. Se trabaja a temperaturas (150-250°C) y presiones moderadas de hidrógeno (15-30 bares) con un catalizador bifuncional Pt/alumina clorada (Temperatura de reacción 150°C) o Pt/mordenita (Temperatura de reacción 250°C)⁸.

El proceso de alquilación permite obtener gasolina de alta calidad a partir de olefinas C₃ y C₄ e isobutano. Suele acompañar al proceso de craqueo catalítico ya que este último produce las olefinas C₃ y C₄ y el isobutano necesarios para el proceso. La reacción se realiza en un reactor agitado con ácido sulfúrico o fluorhídrico como catalizador. Este último proporciona una distribución de productos ligeramente más favorable (más trimetil

pentanos) y disminuye los costes en ácido. Sin embargo el uso de ácido fluorhídrico implica problemas de seguridad con lo cual hoy en día se prefieren las unidades de ácido sulfúrico. En los últimos 15 años se ha realizado un considerable esfuerzo para desarrollar catalizadores heterogéneos de alquilación y varias alternativas están bajo estudio. Entre estos catalizadores sólidos, las zeolitas se desactivan demasiado rápidamente por lo que se han considerado reactores de tipo riser. Se han estudiado igualmente superácidos soportados, como por ejemplo SbF_5 sobre Al_2O_3 , SiO_2 o TiO_2 ; BF_3 y AlCl_3 sobre polímeros o alúmina⁹.

Las nuevas normas medioambientales han impuesto una cantidad mínima de oxigenados en la gasolina para mejorar la combustión de los motores de explosión y reducir las emisiones de hidrocarburos no quemados. Para responder a esta demanda se producen éteres a partir de olefinas y alcoholes siendo el éter metil butil terciario (Methyl Tertiary Butyl Ether, MTBE) el más producido debido al menor coste y mayor abundancia del metanol e isobuteno. Se producen en menor cantidad otros éteres como el TAME (isoamileno + metanol), ETBE (isobuteno + etanol), DIPE (propeno + agua). Todos esos compuestos suelen tener un alto número de octano (superior a 100) y baja presión de vapor, y son por lo tanto un excelente aditivo a la gasolina. Recientemente se ha abierto una controversia sobre el uso de MTBE¹⁰ ya que se encontró en pequeñas cantidades en algunos acuíferos utilizados para el abastecimiento de agua potable en California.

Finalmente, los procesos de hidrot ratamiento eliminan impurezas como azufre y nitrógeno de los productos refinados, sobre todo gasolina y diesel de automoción. El proceso tradicional utiliza como catalizadores óxidos soportados tales como MoO_3 , CoO o NiO sobre γ -alúmina, con presiones variables, entre 30 y 200 bares y temperaturas de 300 a 400°C según el contenido en contaminantes, la naturaleza de la carga y el grado de eliminación de contaminantes deseado. En el caso de la gasolina, la desulfuración profunda del alimento suele conllevar la hidrogenación de las olefinas, lo cual significa una pérdida importante de octanaje. Nuevos procesos como hidrogenación selectiva o adsorción selectiva de los compuestos azufrados han aparecido para desulfurar la gasolina sin perder octanaje^{11,12}.

Hay otros muchos procesos de menor tonelaje destinados a la producción o separación de compuestos puros para petroquímica que no se detallan aquí y que proporcionan compuestos básicos para la petroquímica y las industrias agroquímica y fitosanitaria. Ejemplos de estos procesos son: extracción de aromáticos, isomerización de xilenos, separación de parafinas, u oligomerización de olefinas.

1.3 - El proceso de craqueo catalítico en fase fluida (FCC)

1.3.1 – Historia

1.3.1.1 - Los inicios

En 1915 McAfee ya estudió la conversión de residuos de destilación mediante un catalizador ácido, en este caso tricloruro de aluminio, catalizador que ya se empleaba en reacciones de Friedels-Craft. Sin embargo, no se desarrolló el proceso debido a la dificultad de recuperar el catalizador después de la reacción.

Eugene Houdry presentó en 1929 un proceso de craqueo que usaba una arcilla natural acidificada en un reactor de lecho fijo, con excelentes resultados comparado con el proceso de craqueo térmico, que era entonces el principal proceso de conversión de residuos de destilación. Licenció y desarrolló el proceso en colaboración con Vacuum Oil company (luego Mobil) y Sun Oil Company quienes pusieron en funcionamiento la primera unidad de lecho fijo en 1936 en la refinería de Paulsboro (Louisiana). Se implementó más tarde el proceso haciendo circular el catalizador por medio de cangilones y luego por medio de aire, y se conoce hoy como el proceso TCC (Thermofor Catalytic Cracking), que alcanzó una capacidad total instalada de 300.000 b/d en 1956.

En 1938 la Standard Oil de New Jersey creó con otras siete compañías el grupo de investigación Catalytic Research Associates (CRA), con el propósito de desarrollar su propio proceso de craqueo catalítico evitando las patentes de Houdry. Fue claro desde el principio que un punto clave para la mejora del proceso residía en hacer circular de forma continua el catalizador entre las zonas de reacción y regeneración. En efecto, el catalizador se desactivaba muy rápidamente por la deposición de carbón y necesitaba frecuentes regeneraciones que mermaban la eficiencia del proceso, tal como lo había mostrado la operación cíclica de las unidades de lecho fijo. La primera planta piloto con catalizador circulante usó medios mecánicos para mover al sólido, que se cambió a un sistema neumático en el que un catalizador en forma de polvo era mantenido en circulación por medio de inyección de vapor. En 1942 se puso en marcha la primera unidad de FCC (Fluid Catalytic Cracking, craqueo en fase fluida) en la refinería de Bâton Rouge, Louisiana. Esta unidad funcionaba con una temperatura de reacción de 485°C y una temperatura de regeneración de 600°C, procesando 15.000 barriles de gasóleo de vacío por día. Debido a la demanda de gasolina de aviación y butadieno generadas por las necesidades de la

segunda guerra mundial se pusieron en funcionamiento antes de 1945 34 unidades en 20 compañías diferentes , con una capacidad acumulada de más de 500.000 b/d. Dos de las tres primeras unidades de FCC siguen en funcionamiento hoy en día, con una capacidad acumulada de 188 000 b/d, más de 5 veces su capacidad de diseño, lo cual da una muestra de la enorme evolución del proceso desde entonces^{13,14}.

En 2001 la capacidad instalada de craqueo catalítico era de más de 13.7 millones de barriles / día (700 millones de toneladas al año), con más de 370 unidades repartidas por el mundo¹⁵.

1.3.1.2 Evolución del proceso

El proceso conoció numerosas mejoras desde su aparición, tanto en los equipos como en el catalizador empleado, de las cuales las principales se presentan en la figura 1.3. En 1945 se usaba como catalizador arcillas naturales activadas, pero no tenían buena estabilidad hidrotérmica debido a la presencia de impurezas, y la temperatura del regenerador se tenía que mantener en torno a 600°C. Estos catalizadores fueron reemplazadas en los años 50 por sílice-alúminas sintéticas de alto contenido en aluminio, hasta 25% de alúmina en peso, que tenían una mayor actividad y estabilidad frente a la desactivación hidrotérmica, al mismo tiempo que se ponía el catalizador en forma de microesferas para mejorar la circulación del sólido en la planta. Con todo la actividad del catalizador era relativamente baja y el craqueo se llevaba a cabo en un lecho fluidizado con tiempos de residencia del catalizador de 30 a 120 segundos, mientras que la línea de transporte del regenerador al reactor (el riser) no se consideraba importante para el craqueo salvo como zona de introducción de la alimentación, produciéndose un 15 a 20 % de conversión en esta zona¹³. Con el paulatino aumento de actividad de las sílice-alúminas, Shell introdujo el primer reactor de tipo lecho transportado diseñado para llevar a cabo una parte sustancial de la reacción en la línea de transporte¹⁶.

El mayor avance en la tecnología de FCC fue la introducción al principio de los años sesenta de los catalizadores zeolíticos. Se utilizó en un principio zeolita tipo X, pero ésta se cambió rápidamente por zeolita Y, que era más estable bajo las condiciones de operación usadas en el regenerador. Estos catalizadores tienen mucha mayor actividad así como mejor selectividad a gasolina y menor a gas y a coque que las sílice-alúminas amorfas. Esto permitió operar las unidades en condiciones más severas para aumentar tanto la conversión como la capacidad de procesamiento de la unidad. El diseño tipo riser se

generalizó, ya que el catalizador convertía la carga y se desactivaba en unos pocos segundos. A mediados de los años setenta aparecieron los primeros aditivos destinados a mejorar el funcionamiento de la unidad. Los promotores de combustión eliminaron los puntos calientes en el regenerador, y los pasivadores de metales respondieron al aumento del contenido en metales de las alimentaciones, propiciado por la introducción de un porcentaje cada vez mayor de residuo con el fin de mejorar la economía del proceso.

Figura 1.3 – Principales hitos en el desarrollo del proceso de craqueo catalítico

<u>Desarrollo del proceso</u>	<u>Año</u>	<u>Desarrollo del catalizador</u>
Primera unidad de FCC - Bâton Rouge, Louisiana	1942	Arcilla natural activada
Primer diseño tipo riser – Shell	1956	Sílice alúmina sintética
Primera unidad HOC : craqueo de residuo (UOP)	1961	Catalizador microesferoidal
Generalización del diseño riser	1964	aumento de la relación Al/Si
	1974	Introducción de los catalizadores sintéticos zeolíticos (X, Y, REY)
Regenerador en 2 etapas, craqueo de residuo: procesos UOP;IFP	80s	Zeolita Y ultraestable (USY)
Inyectores, Ciclones cerrados		Era de los aditivos: promotores de combustión, pasivadores de metales
Nuevos procesos para generar olefinas: DCC, NexCC, tipo downer: MSCC	90s	Matrices activas para residuo
		Gasolina reformulada: ZSM-5
		Resistencia a metales (Ni, V)
		Reducción de NO _x , SO _x en el regenerador, azufre en gasolina

Las crecientes presiones medioambientales, reflejadas en varias medidas legislativas (Acta del Aire Limpio en EE.UU., programa Auto-Oil en Europa) propiciaron la introducción de numerosos aditivos destinados a limitar las emisiones nocivas del proceso de FCC, en particular las emisiones de SO_x y NO_x a la salida del regenerador, así como mejorar la distribución de productos hacia la reformulación de gasolinas (aumento del octano, producción de propeno y butenos para alquilación). Con el aumento de la cantidad de residuo añadido a la alimentación del FCC, se hizo necesaria la introducción de catalizadores más resistentes a la deposición de metales así como el uso de mejoras en el proceso tales como enfriadores de catalizador o regeneración en dos etapas. En los años noventa siguió mejorándose el proceso, con la introducción de nuevas boquillas de

inyección que facilitan el contacto inicial entre catalizador regenerado y gasóleo, y equipamientos destinados a limitar la conversión térmica en la atmósfera del separador (ciclones cerrados, sistema Ramshorn de S&W, sistema VSS de UOP, etc...).

1.3.2 Estado del arte

Se describe a continuación el funcionamiento de una unidad típica de FCC en base al modelo Orthoflow F, diseño de M.W. Kellogg, (figura 1.4). Todas las unidades de FCC constan de los elementos siguientes:

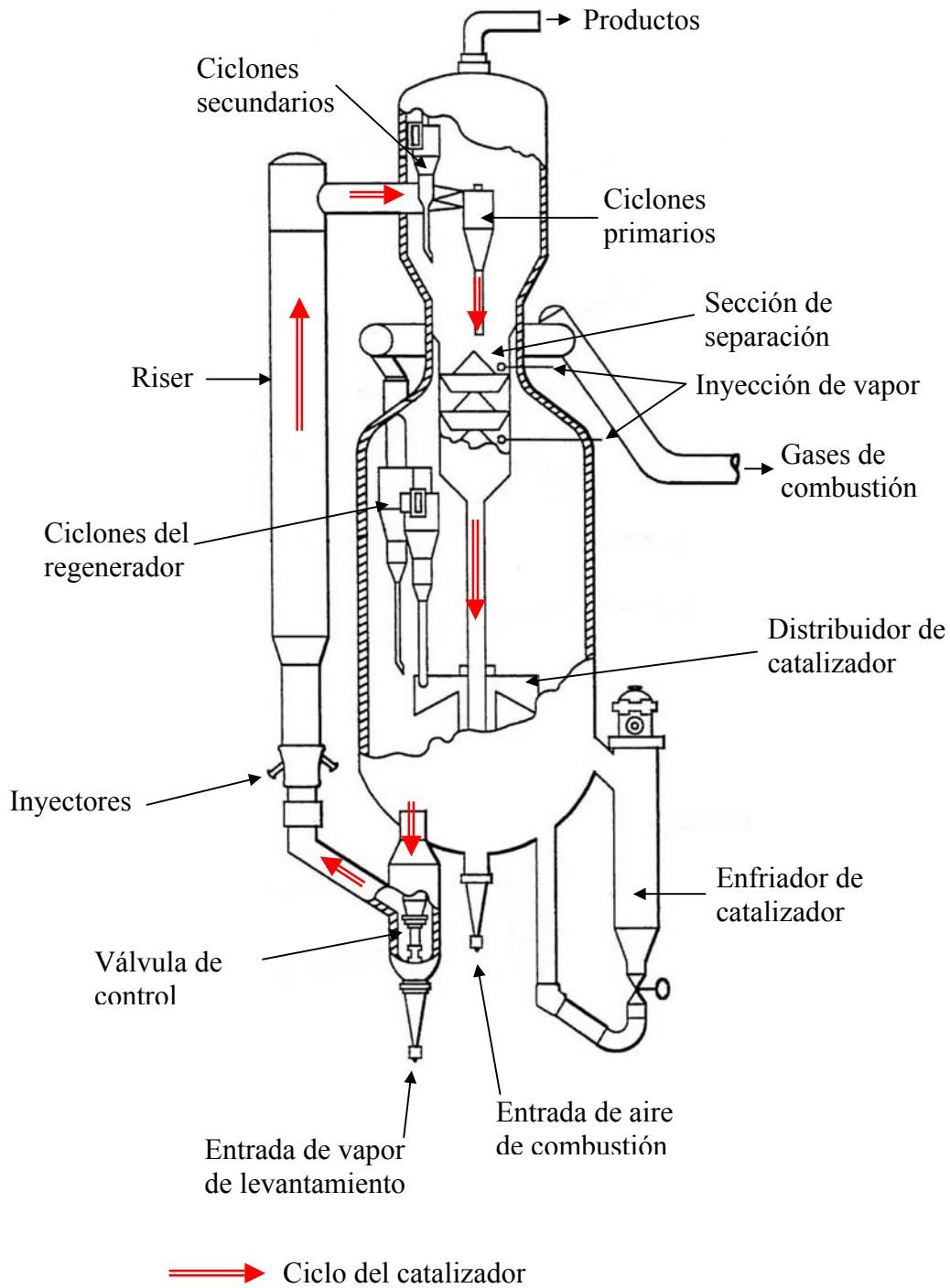
- Entrada de carga y reactor
- Separador
- Regenerador

1.3.2.1 Entrada de carga – reactor (lecho ascendente, riser)

La carga convencional del FCC se compone de gasóleo de vacío, al cual se pueden añadir proporciones variables de residuo proveniente de la torre de destilación atmosférica o de la torre de vacío, gasóleo de la unidad de coquización o de la unidad de hidrocraqueo.

La carga se calienta a una temperatura de 150-370°C antes de entrar al reactor, dependiendo de la relación catalizador a alimento, de la temperatura del catalizador regenerado y de la temperatura de reacción que se quiera mantener. El alimento se dispersa en forma de una fina niebla (se atomiza) al entrar en el reactor mediante una serie de boquillas repartidas alrededor de la sección del riser. Estas boquillas suelen estar inclinadas hacia arriba, con un ángulo de 45 a 60°. En alguna unidad se han instalado boquillas inclinadas hacia abajo con el fin de mezclar mas eficazmente los hidrocarburos con el catalizador ascendente¹⁷. El uso de vapor en las boquillas de inyección permite pulverizar finamente la carga y facilitar su vaporización reduciendo la cantidad de coque y gas seco producida (especialmente en cargas – que contienen residuos) y aumentando la selectividad a gasolina. En algunos diseños se acondicionan varias zonas de inyección de carga, como por ejemplo en el sistema MTC (IFP-S&W¹⁸), lo cual permite convertir diferentes partes de la carga con diferentes severidades de reacción, para obtener una mayor selectividad a propeno y butenos con un incremento limitado de gas seco, o bien el procesamiento conjunto de diferentes cargas como gasóleo y nafta.

Figura 1.4 – Esquema de una unidad de Craqueo Catalítico en fase fluida / modelo Orthoflow F (diseño de M.W. Kellogg)



La mezcla de catalizador y carga reacciona mientras es transportada a lo largo del riser. Se ha demostrado que en los sistemas modernos la mayor parte de la conversión se

realiza en los primeros metros del reactor¹⁹, mientras que el resto del reactor es esencialmente un medio de transporte neumático hasta el separador.

1.3.2.2 Separación catalizador / productos

Esta sección consta de dos partes: la separación del catalizador de los productos en fase gas, mediante un tren de ciclones, y la desorción de hidrocarburos de la superficie del catalizador, mediante la inyección de vapor en un lecho fluidizado de catalizador.

En la mayoría de unidades, la sección final del reactor riser suele estar conectada a algún medio de separación rápida del catalizador, para minimizar las reacciones secundarias indeseadas en la atmósfera del separador. Este sistema puede ser un separador “balístico” donde el sólido choca contra un bastidor adecuado y cae directamente por gravedad al separador. Otros sistemas más avanzados usan un sistema de vórtice (sistema VSS de UOP, sistema Ramshorn de Stone & Webster) para lograr una separación de 75 a 99 % del catalizador. En otros diseños, el reactor riser se descarga directamente en el primer ciclón del tren de ciclones, configuración llamada de ciclones cerrados²⁰. El sistema de separación en su conjunto (separador rápido + ciclones) recupera el 99.995% del catalizador.

La parte inferior de esta sección alberga la sección de separación o stripper, encargada de recuperar los hidrocarburos adsorbidos sobre el catalizador. Un separador eficaz consta como mínimo de dos anillos de fluidización, uno en la parte superior para desplazar los vapores de hidrocarburos entre las partículas de sólido, y otro en la parte inferior para desplazar los hidrocarburos adsorbidos sobre el catalizador, además de una serie de deflectores de diseño variado que aseguran un contacto correcto entre el vapor y el catalizador. Valores típicos de funcionamiento son de 1 a 2 minutos de tiempo de residencia del sólido, un caudal de vapor de 2 a 5 kg por tonelada de catalizador, y una temperatura de 30 a 60°C inferior a la del reactor.

Después de pasar a través del separador, el catalizador tiene todavía adsorbido una cierta cantidad de material que no se ha podido desplazar con vapor. Este material se denomina coque. El rendimiento a coque depende de la naturaleza de la carga, del catalizador, del tiempo de residencia, presión y temperatura en el reactor, y de la eficiencia del separador. La selectividad a coque aumenta con el contenido en metales del catalizador y el valor del Carbon Conradson del alimento, con la presión y el tiempo de residencia.

1.3.2.3 El Regenerador

El catalizador coquizado se transfiere del stripper al regenerador donde se quema el coque con aire, proporcionando el calor necesario para el funcionamiento del proceso. Según el tipo de combustión (completa o no) y el tipo de regenerador (1 o 2 etapas) la temperatura de salida del regenerador varía entre 650 y 750°C. La temperatura alcanzada depende de la cantidad de coque sobre el catalizador, y del caudal de circulación de catalizador en la unidad y la temperatura a la salida del riser.

Si bien en los modelos antiguos los regeneradores funcionaban con un lecho burbujeante, con temperaturas de operación de 600 a 650°C y con una combustión parcial de CO, hoy en día la mayoría de regeneradores funcionan con un lecho turbulento (una mayor velocidad lineal de aire favorece la homogeneización del lecho) a temperaturas superiores a 700°C y en combustión completa.

Las unidades que procesan residuo suelen tener un regenerador de dos etapas, que permiten alcanzar temperaturas del catalizador regenerado superiores a 750°C. Esta configuración favorece la vaporización de la carga residual en el reactor, al mismo tiempo que permite limitar la desactivación hidrotérmica del catalizador en el regenerador, ya que la mayor parte del hidrógeno en el coque se quema en la primera etapa de regeneración, a temperaturas moderadas (típicamente 650°C), mientras que el resto de carbón se quema en una atmósfera relativamente seca y a muy alta temperatura (>750°C) en la segunda etapa.

Algunas unidades tienen integradas al regenerador un enfriador de catalizador, en particular las diseñadas para procesar residuos, en las cuales el rendimiento de coque puede ser superior al 7% del alimentación. Estos sistemas extraen energía del proceso para mantener el balance térmico de la unidad, ya que la cantidad de calor generada por la combustión del coque es superior a las necesidades energéticas de la unidad, que son principalmente:

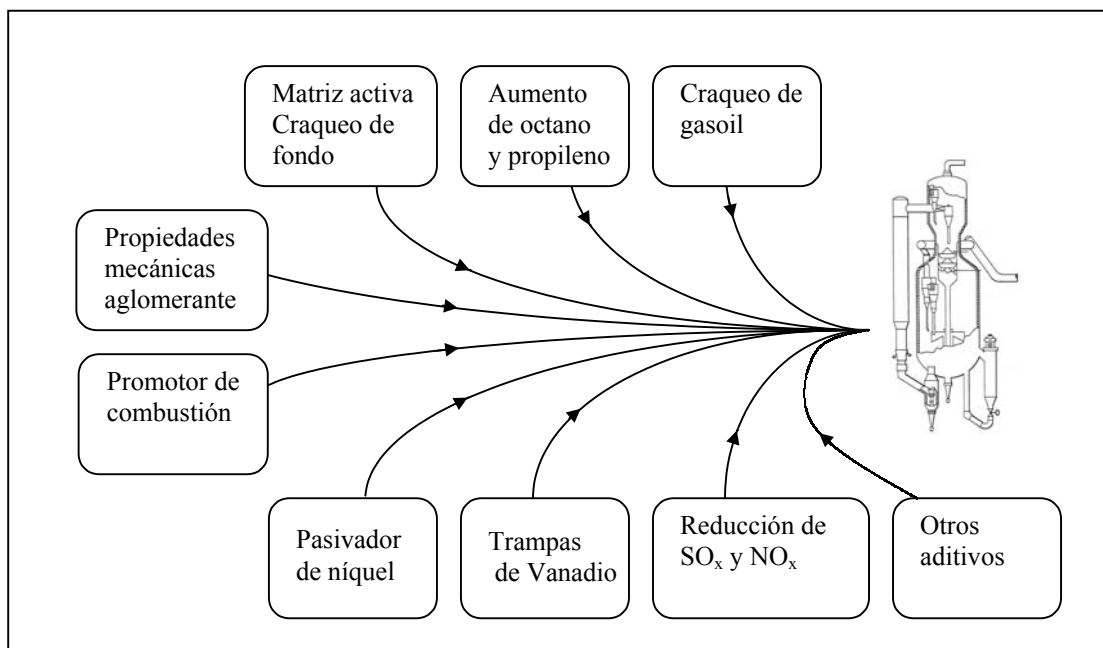
- El calentamiento y vaporización de la carga a procesar
- El calentamiento del aire de combustión
- Compensar el calor de reacción
- Las pérdidas térmicas

Finalmente, un asunto importante es la distribución adecuada del catalizador coquizado que llega del separador en el lecho del regenerador, ya que de este modo se evitará la formación de puntos calientes en el lecho del regenerador.

1.3.3 El Catalizador de FCC

El catalizador usado en el proceso de FCC está compuesto por múltiples componentes, de los cuales los principales son la zeolita Y, la matriz y el aglomerante, a los cuales se añaden numerosos aditivos detallados en la figura 1.5, incluidos en las mismas partículas de catalizador o en partículas separadas.

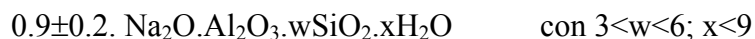
Figura 1.5 - Composición del catalizador de FCC



1.3.3.1 Componentes principales

- Zeolita Y

El componente más importante del catalizador, el que le da la parte principal de su actividad catalítica, es la faujasita Y de composición química:

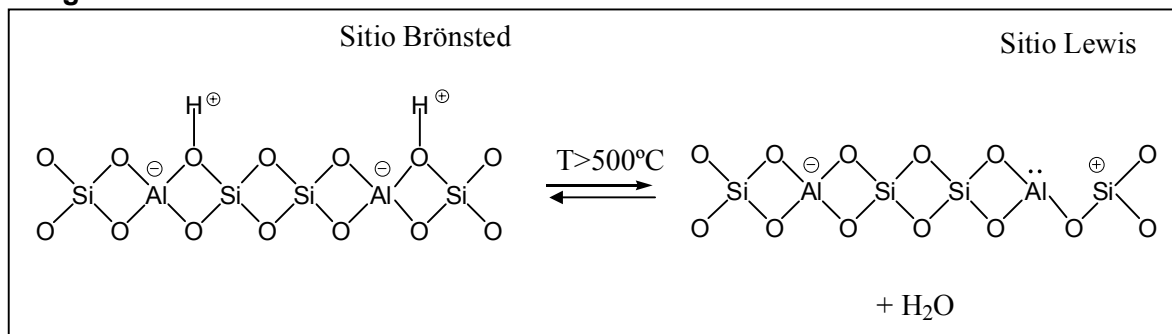


Su estructura está formada por tetraedros de sílice y alúmina, en cada tetraedro un átomo de silicio o aluminio ocupa el centro y 4 átomos de oxígeno ocupan las esquinas. Estos tetraedros se ordenan para formar una red microporosa tridimensional compuesta por cavidades de 13 Å de diámetro conectadas por aperturas circulares de 7.4 Å.

La acidez de la sílice-alúmina cristalina viene dada por la diferencia entre el estado de oxidación del átomo de aluminio, que es tres, y su coordinación en el tetraedro, que es cuatro, con lo cual el átomo de aluminio tiene una carga global menos uno. En la síntesis habitual esta carga está compensada por un catión Na^+ , que se intercambia posteriormente por otro catión ya que la forma sodio no es hidrotermalmente estable. Repetidos lavados

con amonio y una posterior calcinación permiten obtener la forma protónica de la zeolita Y, dejando un protón como catión compensador de carga, y creando una acidez del tipo Brönsted (figura 1.6). La deshidratación a alta temperatura (superior a 500°C) de la zeolita da lugar a una acidez del tipo Lewis.

Figura 1.6 – Sitios ácidos en zeolitas



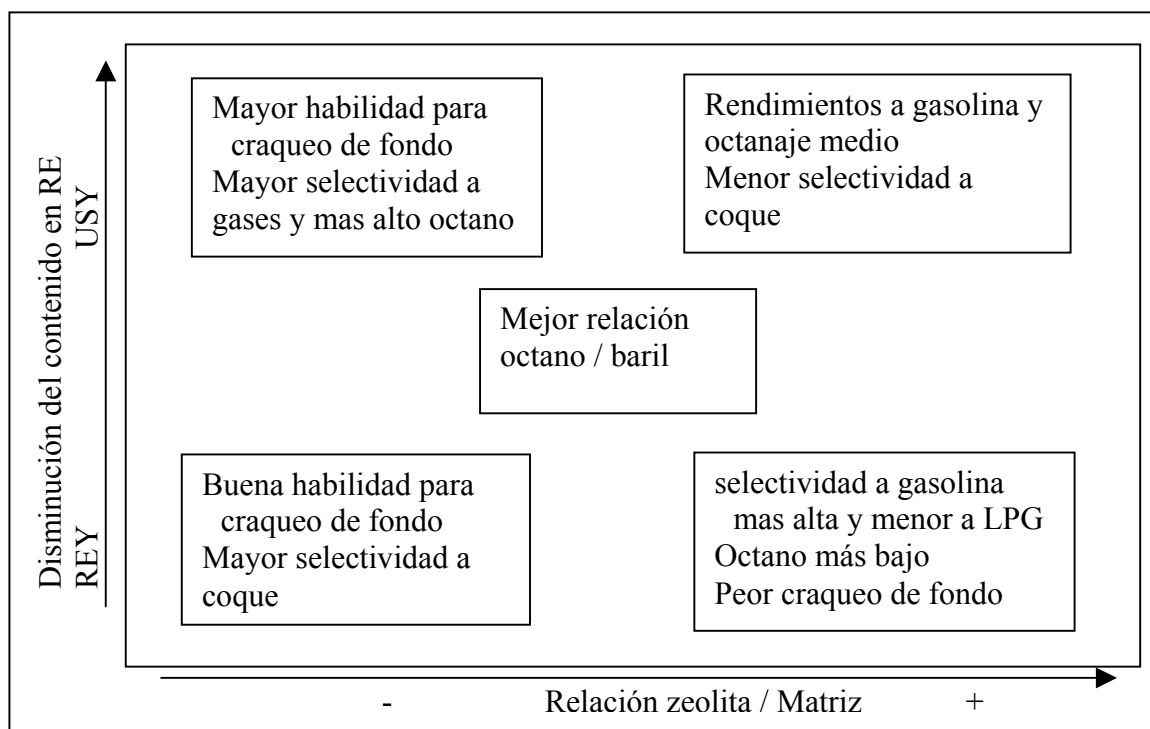
Durante su utilización en el proceso de FCC, la zeolita se desaluminiza y pierde una parte importante de su estructura cristalina debido a la alta temperatura y presencia de vapor en el regenerador. El intercambio de protones por cationes de tierras raras (lantano, cerio) permite disminuir la velocidad de desaluminización hidrotérmica de la zeolita, reteniendo así más actividad conforme va envejeciendo (catalizadores REY). Otra forma de aumentar la resistencia a la desactivación con vapor de la zeolita es realizar una desaluminización bajo condiciones controladas, bien por tratamiento químico con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, bien por calcinación a alta temperatura con vapor, o bien una combinación de ambos métodos (catalizadores USY). Es muy importante durante el proceso de calcinación mantener un buen control de la temperatura, la presión parcial de vapor y el tiempo de tratamiento. Bajo determinadas condiciones se puede conseguir una reinsertión parcial del silicio en las vacantes creadas por la desaluminización. Los aluminios extraídos (extraframework aluminium lattice, EFAL) se presentan en forma de óxidos y tienden a migrar hacia la superficie del cristal de zeolita, y se pueden eliminar por lavado con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Existe una controversia por saber si estas especies tienen un efecto positivo o negativo sobre la conversión²¹. El nivel de desaluminización y de intercambio con tierras raras se puede controlar con precisión para obtener un catalizador con las propiedades deseadas en actividad y selectividad²² (catalizadores REUSY). Los catalizadores tipo REY, al tener un mayor contenido en aluminio, favorecen las reacciones de transferencia de hidrógeno, y por tanto tienen mayor selectividad a coque y gasolina en detrimento de gas respecto a los catalizadores tipo USY. Estos últimos, al tener menor selectividad a coque,

permiten trabajar en condiciones más severas (mayor temperatura y relación catalizador a alimento, CTO) y por lo tanto suelen lograr un mayor craqueo de fondo.

- Matriz

Se definen como matriz los componentes que puedan tener actividad catalítica pero que no sean ningún zeotipo. Se distingue entre matriz inactiva, que suele ser una sílice o alúmina de baja área, y matriz activa, que suele ser una sílice-alúmina de elevada superficie. La matriz activa actúa sinérgicamente con la zeolita Y permitiendo craquear componentes de alto peso molecular que no entran en los poros de esta última. Además pueden retener parte del nitrógeno básico y de los metales que envenenan la zeolita. Según la relación entre matriz activa y zeolita, y el nivel de intercambio de la zeolita con tierras raras se afinan las propiedades del catalizador para conseguir la distribución de productos ideal en cada unidad de FCC, tal como se muestra en la figura 1.7.

Figura 1.7 – Selectividades según la composición del catalizador. Efecto del contenido en tierras raras y relación zeolita a matriz



- Aglomerante – Material de relleno

Además de la matriz y de la zeolita Y se usa(n) otro(s) material(es) que sirve(n) para moderar la actividad global del catalizador diluyendo la zeolita y además para dar propiedades adecuadas a las partículas de FCC como cohesión, resistencia a la atrición,

densidad y tamaño de partícula. El caolín es el material más usado para cumplir estas funciones. La mayoría de proveedores sintetizan los diferentes componentes y los unen con el aglomerante, algunos, sin embargo, usan el caolín como esqueleto sobre el cual hacen crecer el componente zeolítico.

1.3.3.2 Aditivos

- Aumento de octano

Con la eliminación del tetraetil plomo como promotor de octano en la gasolina se ha buscado incrementar el octanaje de las diferentes corrientes de nafta que se mezclan para formar la gasolina. A ese efecto se introdujo una zeolita de tamaño de poro medio, la zeolita ZSM5, cuya selectividad de forma permite el craqueo preferencial de los compuestos lineales de bajo octanaje presentes en la gasolina, que son las parafinas y sobre todo de las olefinas lineales C₆-C₁₀. Además el craqueo de estos componentes genera hidrocarburos de cadena más corta y de creciente interés, tales como propeno e isobuteno. Aunque en un principio los cambios de composición en la gasolina de FCC tras la adición de zeolita ZSM5 parecían mostrar que esa zeolita craqueaba tanto las parafinas como las olefinas lineales²³, posteriormente se demostró que bajo las condiciones de reacción en el FCC craquean las olefinas lineales pero en mucha menor medida las parafinas de igual cadena²⁴. La reducción de parafinas observada en el proceso de FCC se debe a que el precursor de las parafinas -las olefinas lineales- son transformadas sobre la zeolita ZSM5 antes de sufrir reacciones de transferencia de hidrógeno sobre la zeolita Y, lo que daría en este último caso como producto una parafina de igual cadena²⁵. Se ha demostrado que la pérdida de gasolina observada con la formulación tradicional de la zeolita ZSM-5 (Si/Al del orden de 50) se puede minimizar usando zeolita ZSM-5 de mayor relación Si/Al (del orden de 500), pero conservando al mismo tiempo el aumento de octano^{26,27}. Esto se debe a una mayor tasa de isomerización de las olefinas normales frente al craqueo, reteniendo así estos componentes en la fracción gasolina al mismo tiempo que los isomeriza en componentes de mayor octanaje.

- Promotores de combustión

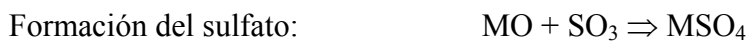
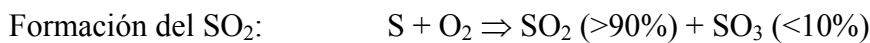
La combustión incompleta del carbón en la fase densa del regenerador lleva grandes cantidades de CO hacia la fase diluida, donde puede reaccionar con el exceso de oxígeno si se alcanza la temperatura suficiente. Esta combustión espontánea del CO a CO₂ es muy exotérmica, lo cual provoca una fuerte subida de temperatura del gas de salida –efecto

llamado postquemado- que puede dañar los ciclones. Para obtener la combustión completa del carbono en la fase densa del regenerador se usan metales nobles como platino y paladio²⁸, en cantidades del orden de 1 ppm, soportado sobre el catalizador. Esta acción provoca un ligero aumento de la temperatura en la fase densa y una significativa bajada de la temperatura de la fase diluida, además de evitar el postquemado. La mayoría de unidades funcionan hoy en combustión completa.

- Reducción de SO_x y NO_x

El coque que llega al regenerador, además de contener carbono e hidrógeno, contiene pequeñas cantidades de azufre y nitrógeno, debido a la adsorción de moléculas polares provenientes de la carga. Al quemarse en el regenerador liberan SO_x y NO_x, contaminantes atmosféricos cuyas emisiones están reguladas^{29,30}. Otra fuente de NO_x es la oxidación a alta temperatura del nitrógeno introducido con el aire de regeneración³¹. Existen diversos aditivos comerciales que permiten rebajar las emisiones de SO_x de 50 a 80%. Funcionan todos según el mismo principio: el azufre es capturado en el regenerador bajo la forma de un sulfato, que posteriormente se reduce en el riser, y finalmente es liberado en la atmósfera del separador en forma de H₂S, siguiendo el esquema de reacción³²:

Regenerador:



Riser:

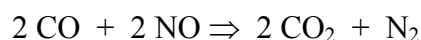


Separador:



El óxido de cerio, CeO₂, soportado sobre alúmina o sobre espinela (MgAl₂O₄), o mezclas de alumina y espinela son catalizadores muy efectivos para este proceso³³.

Estos mismos catalizadores se usan para la reducción de NO_x en el regenerador, combinados con nuevos promotores de combustión que favorecen la reacción³⁴:



- Pasivación de metales

La pasivación de metales cobra especial importancia en el tratamiento de residuos ya que estas cargas contienen cantidades significativas de metales (>1 ppm), sobre todo

níquel, vanadio y hierro que se acumulan sobre el catalizador. Bajo las condiciones del FCC las porfirinas, naftenatos o sales de ácidos orgánicos que los contienen craquean o se descomponen y los metales se depositan sobre el catalizador, catalizando reacciones de deshidrogenación indeseadas que producen cantidades extra de gas seco, lo cual puede llevar al compresor de gases a su límite de capacidad. El níquel y el vanadio son los más perjudiciales, siendo la actividad del níquel alrededor de 4 veces la del vanadio. Además, el vanadio (y en menor medida sodio y hierro) disminuye la actividad del catalizador destruyendo su estructura cristalina. El mecanismo de ataque de la zeolita no está claro, sin embargo, en ese proceso, se ha visto un papel fundamental de las especies V^{5+} , bien por la formación de ácido vanádico H_3VO_4 que ataca a la zeolita³⁵ o bien porque cataliza directamente la desactivación por vapor de la zeolita³⁶.

En un principio se usaron compuestos de antimonio disueltos en la carga como pasivadores de níquel, ya que forman aleaciones que se depositan sobre el catalizador. Estos compuestos tóxicos se reemplazaron por compuestos de bismuto y cerio, menos tóxicos, e impregnados directamente sobre el catalizador, con lo que las aleaciones formadas con el níquel son más estables al lixiviado y facilita el reciclado del catalizador. Del mismo modo se usan compuestos de estaño para capturar el vanadio³⁷, formando aleaciones del tipo $Sn^{4+}-O-V^{5+}$. La operación permite reducir en un 20 a 30% la velocidad de destrucción de la zeolita.

También se emplean óxidos inorgánicos tales como alúmina (para el níquel) o sepiolita (para el vanadio) sobre los cuales se depositan los metales de manera preferente, disminuyendo así los daños ocasionados a la zeolita.

Una propuesta interesante³⁸ para la preparación de catalizadores aún más resistentes a metales consiste en fabricar partículas con una estructura de dos capas: se cubre el catalizador convencional (matriz y zeolita) con una capa porosa de alúmina/sepiolita que capta los metales, protegiendo de ese modo el catalizador central. El sistema tiene la ventaja adicional de eliminar progresivamente los metales con los finos formados por la atrición de la capa externa de las partículas.

1.3.4 Nuevos procesos y catalizadores

Dos razones principales impulsan el desarrollo de nuevos procesos y catalizadores de FCC:

- La demanda de olefinas ligeras (propeno, isobuteno, isoamileno) está aumentando fuertemente y el FCC es una fuente importante de estas olefinas³⁹, además la

experiencia industrial con los aditivos de ZSM-5 y procesos modificados como el DCC han demostrado que se puede incrementar enormemente el rendimiento a olefinas ligeras respecto a la operación tradicional.

- Se puede mejorar la economía del proceso incorporando a la carga del FCC cantidades crecientes de residuo, sin embargo se debe tener en cuenta a los problemas asociados a la deposición de metales, el mayor rendimiento a coque, y el aumento del contenido en azufre y nitrógeno de la alimentación⁵.

Se trata entonces de producir más olefinas con una carga de peor calidad, que contiene cada vez más metales y asfaltenos que las cargas convencionales, y que tienden por tanto a aumentar las selectividades a gas y coque. Para favorecer la producción de olefinas y disminuir la selectividad a coque se aumenta la temperatura de reacción y se acorta el tiempo de residencia de los productos y del catalizador en el reactor, se puede aumentar la actividad del catalizador para favorecer el craqueo primario (que proporciona más olefinas) frente al craqueo secundario (transferencia de hidrogeno, que disminuye las olefinas).

1.3.4.1 - Nuevos procesos

En el campo de procesos se han desarrollado varios procesos derivados del FCC clásico para responder a las nuevas demandas en olefinas cortas y tratamiento de residuos. El proceso DCC, diseñado por S&W y Sinopec, utiliza altas temperaturas de reacción (hasta 600°C) y altos tiempos de residencia del catalizador, así como un catalizador poco activo para obtener una selectividad muy alta a olefinas en una combinación de procesos catalíticos y térmicos⁴⁰. Tiene el inconveniente de generar ingentes cantidades de gas, del orden de 2 a 3 veces la de un FCC clásico de misma capacidad, lo cual obliga a considerables gastos en compresores⁴¹. Existe cierta flexibilidad de funcionamiento, permitiendo favorecer más la producción de butenos, propeno o etileno según las necesidades, cambiando la severidad del proceso⁴².

Dos procesos más recientes, el MSCC^{43,44} y el NeXCC^{45,46}, han sido desarrollados para aprovechar la ventaja de un corto tiempo de residencia del catalizador limitando la formación de gas seco a la vez de operar en condiciones más severas que el craqueo de FCC clásico para promover la formación de olefinas C₃-C₅. En ambos casos, el craqueo se realiza a temperaturas superiores a 560°C, la relación catalizador a carga suele ser superior a 10, y el tiempo de residencia es controlado y puede ser de menos de 1 segundo. En el primer caso el reactor es minimalista, y se reduce a una zona de mezcla entre el catalizador

regenerado y el alimento. Los productos son separados muy rápidamente del catalizador, y por lo tanto se pueden conseguir tiempos de contacto tan bajos como 50 milisegundos. En el segundo caso la innovación principal consiste en ciclones multipuertos⁴⁷ que permiten un diseño muy compacto de la unidad.

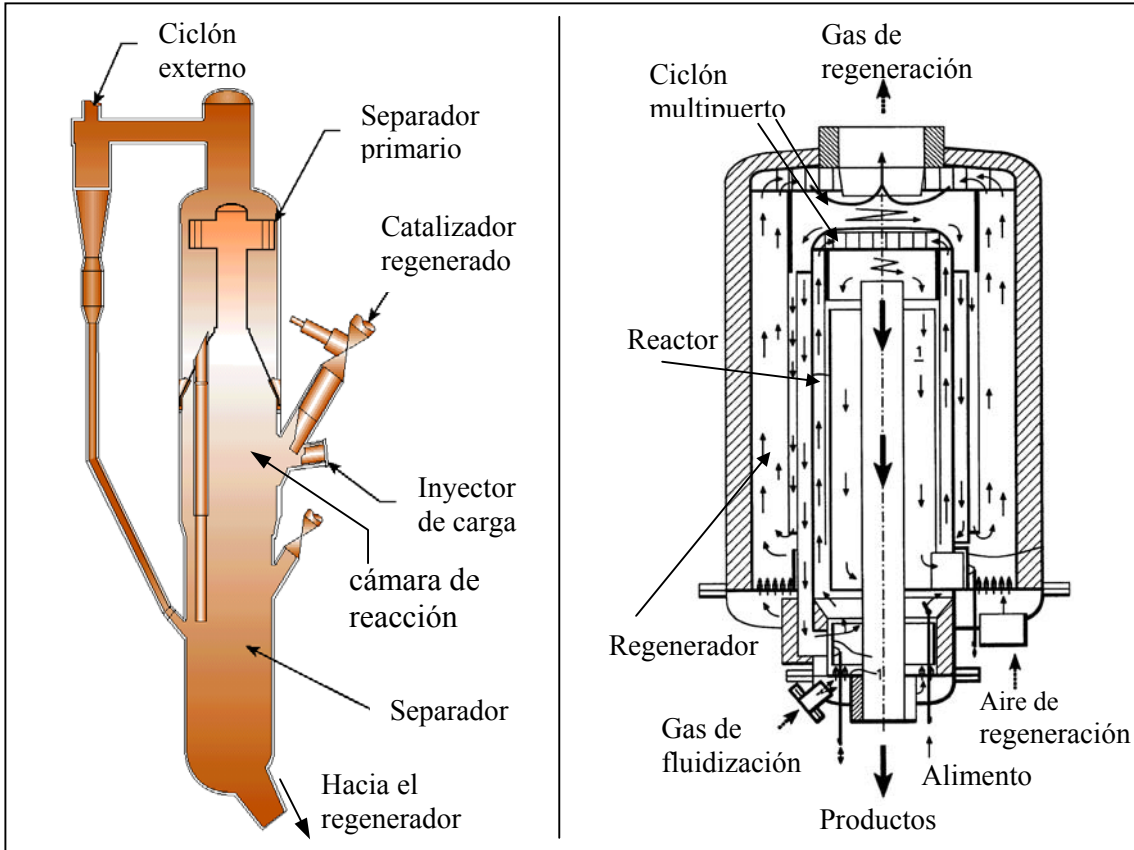


Figura 1.8- Nuevos diseños de FCC/MSCC (licenciado por UOP) y NeXCC (Neste Oy)

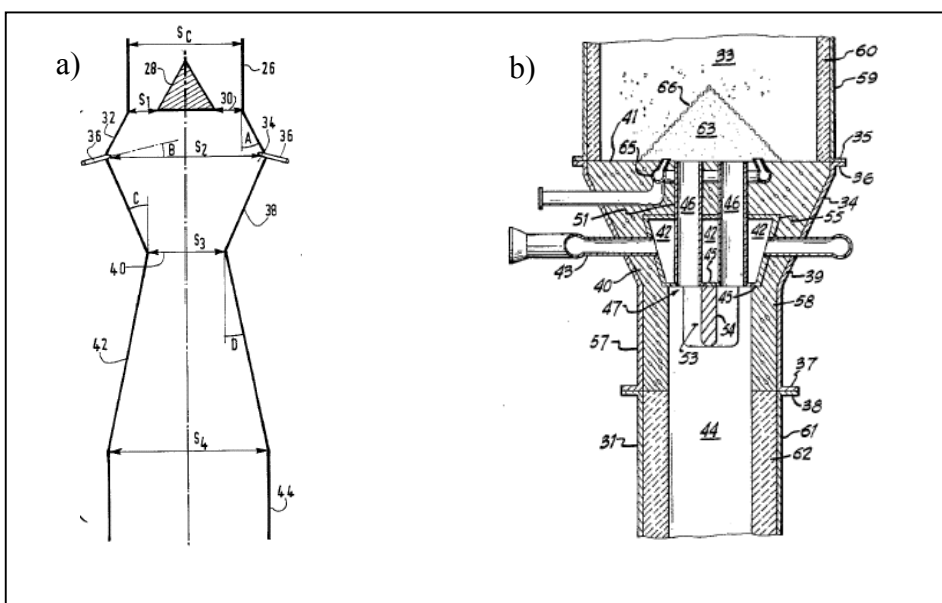
1.3.4.2 - El reactor de lecho descendente (Downer)

Uno de los problemas de los reactores de lecho ascendente es la importante retromezcla que ocurre con el sólido⁴⁸, lo cual implica una amplia distribución del tiempo de residencia del catalizador dentro del reactor, lo cual disminuye la selectividad a los productos de mayor interés (gasolina y olefinas C₃ y C₄) en favor de gas seco y coque⁴⁹. Otro problema reside en la dificultad de conseguir a la vez tiempos de residencia cortos de los hidrocarburos y altas concentraciones de sólido en el riser, ya que para acortar el tiempo de residencia se debe imponer una velocidad mayor en el riser, lo cual implica una mayor dilución del catalizador.

Una posible solución a estos problemas consiste en invertir el sentido de circulación del catalizador y del gas en el reactor, transformándolo en un reactor de lecho

descendente (downer). En esta configuración, el gas ya no tiene que dar empuje al sólido para que suba en el riser, con lo cual no existe un límite inferior de velocidad para el gas en el reactor. Por lo tanto se pueden conseguir a la vez altas concentraciones de sólido y cortos tiempos de residencia. Otra función del reactor de tipo riser es elevar el sólido hacia el separador, a una altura superior a la del regenerador, lo cual facilita el transporte del sólido desde el separador hacia el regenerador y de vuelta al reactor. En el diseño de tipo downer el regenerador cumple la función elevadora, con lo cual el reactor puede ser tan corto como se quiera, por lo tanto se pueden alcanzar tiempos de residencia inferiores a la décima de segundo. Un punto de especial cuidado, reflejado en varios diseños patentados^{50,51}, es la zona de mezcla entre el sólido y los hidrocarburos. Es esencial conseguir una mezcla apropiada en la zona de inyección ya que, al contrario de los reactores de lecho ascendente, hay poca retromezcla que permita homogeneizar la mezcla hidrocarburos / sólido a lo largo del reactor. Muchas compañías han patentado diseños propios: Total-IFP⁵², Texaco Inc.⁵³, Mobil Oil⁵⁴, UOP⁵⁵, Shell⁵⁶, Stone&Webster⁵⁷. La figura 1.9 presenta dos diseños posibles, el diseño de Total se ha llevado hasta la fase de prototipo industrial. En ambos casos existe una zona especial de inyección diseñada para homogeneizar la mezcla gas/sólido, bien por una cámara especialmente diseñada con una entrada anular de catalizador y una restricción a la salida (30 y 40 en la figura 1.9.a), bien por una entrada de sólido multi-tubular que limita los gradientes radiales en el reactor (46 en la figura 1.9b). La buena mezcla de los reactivos y el catalizador es esencial ya que hay poca homogeneización a lo largo de un reactor de lecho descendente.

Figura 1.9 - Ejemplos de diseño de zona de inyección para Downer. Diseños Total (a) y Stone&Webster (b)



1.3.4.3 - Nuevos catalizadores

En relación con la tecnología del catalizador de FCC, la zeolita Y domina en sus diversas formas (REY, USY, REUSY) desde que se introdujo en los años sesenta, por su bajo coste de síntesis y la posibilidad de controlar fácilmente sus propiedades catalíticas a través de la relación Si/Al y el nivel de intercambio con tierras raras. La ZSM5 ha tenido éxito como aditivo para aumentar el rendimiento a propileno y el octano de la gasolina. Nuevos catalizadores o aditivos para el proceso de FCC deben superar algunos criterios críticos:

- estabilidad aceptable hasta 750°C en presencia de vapor,
- coste de fabricación aceptable
- actividad y selectividad más interesante que la zeolita Y.

Aunque se probaron numerosos aditivos (MCM-41⁵⁸, MCM-22⁵⁹, SAPO 37⁶⁰, beta⁶¹ entre otros) el único candidato que ha mostrado una potencialidad interesante ha sido la zeolita beta por su alta selectividad a butenos y su buena habilidad para el craqueo de fondo. Su hasta ahora alto coste de fabricación hace necesario una cuidadosa evaluación económica antes de su uso a escala comercial en el proceso de FCC. Recientemente se ha sintetizado la zeolita ITQ-21 con una estructura semejante a la Y pero con 6 aperturas en cada cavidad en vez de 4 como en la estructura faujasita⁶². Su excelente estabilidad térmica la convierte en una posible alternativa a la zeolita Y.

Los catalizadores se fabrican cada vez más a la demanda según las necesidades de cada unidad: según el modo de operación de la unidad, más orientado a diesel, gasolina o LPG; según la proporción de residuo en la carga; según las regulaciones medioambientales que afectan a las emisiones de CO, de SO_x, de NO_x, y de partículas o sus productos, en especial la cantidad de azufre en las fracciones gasolina y diesel. Se plantea el problema para los fabricantes de catalizador de disponer de una metodología y aparatos de ensayo fiables y adaptables a las necesidades de cada refinador.

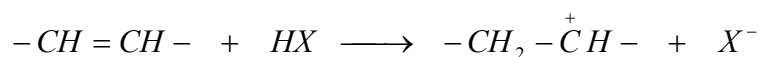
1.4 - Mecanismo del craqueo catalítico

La teoría más aceptada para la reacción de craqueo catalítico considera el craqueo de los hidrocarburos sobre los centros ácidos del catalizador a través de la formación de cationes carbenio y carbonio^{63,64,65}, a diferencia del craqueo térmico que sigue un mecanismo radicalario. La reacción de craqueo catalítico sigue un mecanismo de reacción en cadena que consta de tres pasos elementales: iniciación, propagación y terminación⁶⁶. La iniciación consiste en el ataque de un centro ácido sobre una molécula del reactivo para formar un carbocatión, La propagación consiste en la transferencia de un hidruro de una molécula de reactante a un ion carbenio adsorbido. Los iones carbenio adsorbidos también pueden sufrir modificaciones de cadena tales como craqueo, alquilación o isomerización. Finalmente la terminación corresponde a la desorción del ion carbenio en forma de una olefina y regenera el sitio ácido.

1.4.1 - Formación del carbocation sobre el sitio activo

Se distinguen dos clases de carbocationes: los iones carbenio di- o tri-coordinados con grupos alquilo y los iones carbonio pentacoordinados cuya formación fue observada primero por Olah⁶⁷ en presencia de superácidos líquidos. Debido al efecto inductivo dador de los grupos alquilo la estabilidad del carbocatión aumenta con la ramificación. Del mismo modo la presencia de grupos alilo bencílicos aumenta la estabilidad. A continuación se presentan distintas reacciones posibles con carbocationes.

- Adición de un protón (sitio Brønsted) sobre una molécula insaturada

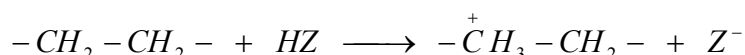


Se especuló hasta los años ochenta que la producción de iones carbenio en el craqueo catalítico se debía iniciar con la protonación de olefinas presentes en la carga o generadas por craqueo térmico^{68,69}. Si bien se ha observado un efecto inductor de la adición de olefinas sobre el craqueo de parafinas⁷⁰, Riekert & Zhou⁷¹ mostraron que ese efecto depende de las condiciones de operación: se observa la inducción del craqueo de octano por propileno a 400°C, pero a 500°C la adición de propileno no tiene un efecto

observable, ya que la temperatura es suficiente para que el craqueo de la parafina se produzca por ataque directo del centro ácido sobre la molécula saturada.

- Adición de un protón sobre una molécula saturada

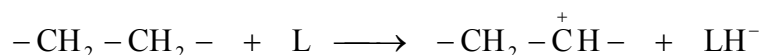
Se ataca tanto el enlace C-H^{72,73} como el enlace C-C^{74,75}, produciendo un intermedio pentacoordinado:



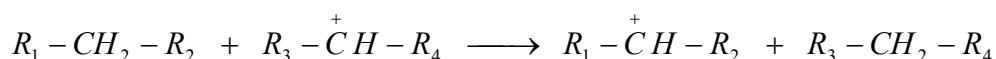
Se ha comprobado por cálculos mecanocuánticos y experimentalmente que el ataque del enlace C-C lleva a intermediarios más estables que el ataque del enlace C-H. La reacción se ve favorecida por altas temperaturas y presión parcial baja del reactivo.

- Substracción de un hidruro a una molécula neutra por:

1) un centro Lewis, por ejemplo Al fuera de red:



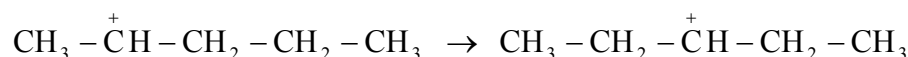
2) un carbenio adsorbido que se comporta como un centro lewis, sustrayendo un hidruro a una molécula del reactivo:



1.4.2 - Reacciones involucrando carbocationes

1.4.2.1 Isomerización de carga

La reacción consiste en una transferencia de hidruro intramolecular

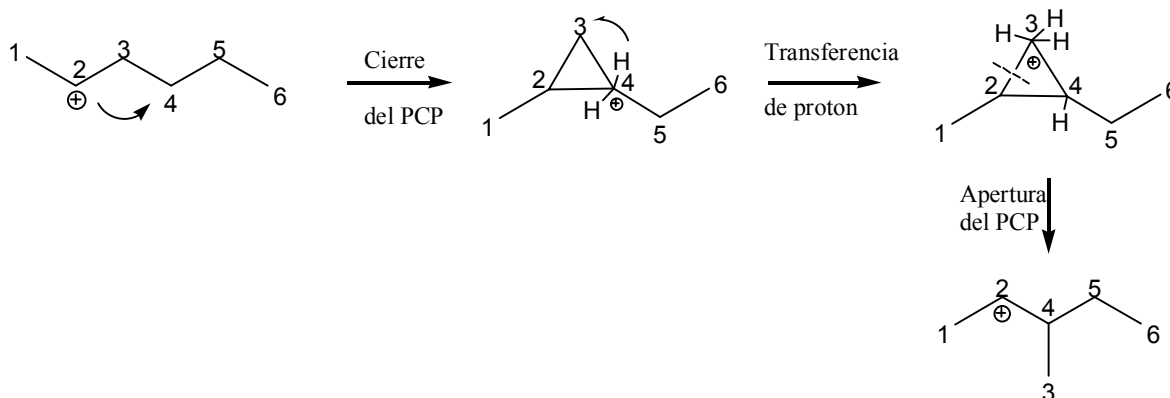


Siendo la diferencia de energía entre los diferentes carbenios muy baja⁷⁶ (menos de 1.5 kCal/mol), salvo para el carbenio primario (20 kCal/mol), existe un equilibrio dinámico entre todos los carbenios (salvo el primario), con una ligera preferencia para los carbenios terciarios.

1.4.2.2 Remodelación de cadena

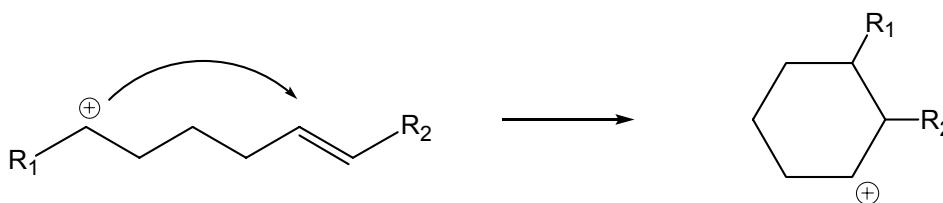
- Isomerización de cadena

Se ha propuesto un mecanismo que implica un anillo ciclopropano protonado (PCP)⁷⁷, ya que la transferencia directa de un grupo metilo en la formación de compuestos 2-metilo a partir de cadenas lineales implica la formación de un ion carbenio primario, mucho más inestable que el anillo PCP. Se distingue entre isomerización de tipo A o B según haya un cambio (tipo B) o no (tipo A) en el grado de ramificación de la cadena. El tipo B implica una transferencia de un protón en el ciclo PCP, mientras que el tipo A implica la ruptura inmediata del anillo PCP en un enlace distinto del creado por el PCP, generando un isómero de la molécula inicial.

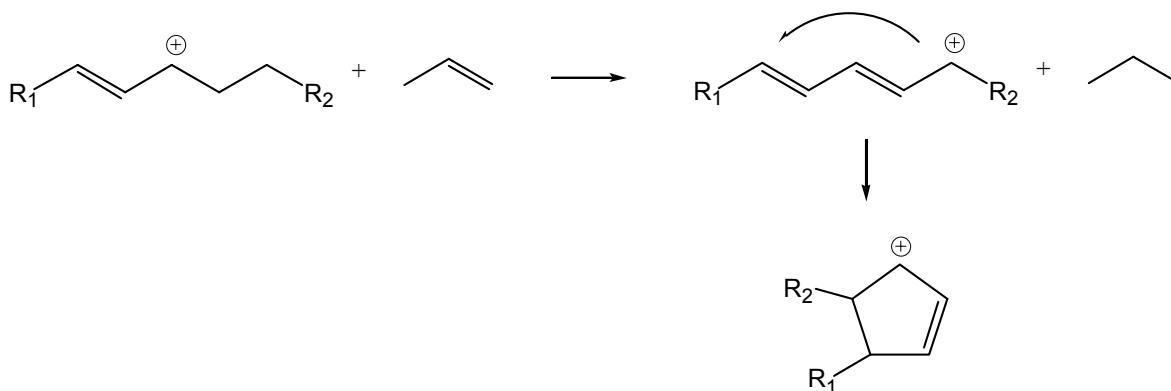


- Ciclación

El ión carbenio puede sufrir un ataque intramolecular sobre una insaturación lo suficientemente alejada de la carga positiva (5-7 átomos)

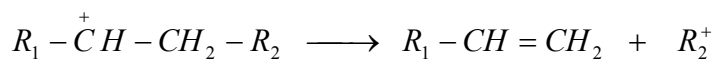


Otra vía de ciclación consiste en la formación de un carbenio alílico seguido por la formación de un dieno por transferencia de hidrógeno a otra molécula y luego ciclación del dieno para formar una cicloolefina. Posteriormente puede sufrir otras transferencias de hidrógeno que llevan a la formación de compuestos aromáticos.



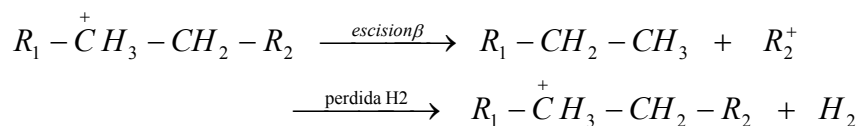
1.4.3 Ruptura de cadena

- ion carbenio: escisión β



Produce una olefina como producto. El carbenio resultante se puede isomerizar para aumentar su estabilidad. Esa reacción se ve favorecida cuando R_2 es un ion terciario.

- Ion carbonio: craqueo protolítico

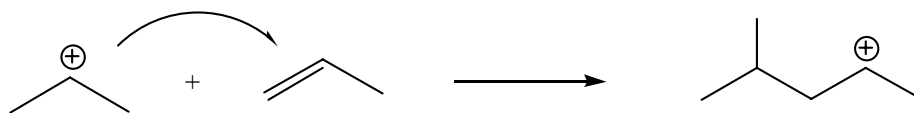


Produce una parafina o hidrógeno como producto. A altas temperaturas ($>500^\circ\text{C}$) este mecanismo es el preponderante en el craqueo de parafinas pequeñas⁷⁸.

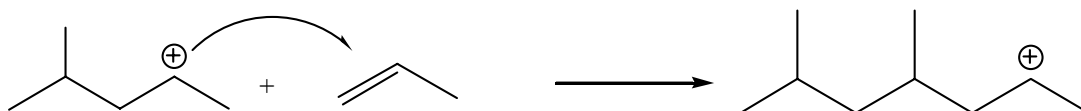
1.4.4 Formación de enlaces / Reacciones bimoleculares

- polimerización de olefinas

Un ión carbenio reacciona con una olefina formando un nuevo enlace que da como resultado un carbenio de mayor tamaño. Puede seguir reaccionando con otras olefinas, alargando la cadena del carbenio, en cuyo caso se trata de una polimerización en cadena, o bien puede reaccionar con una parafina para dar un nuevo carbenio



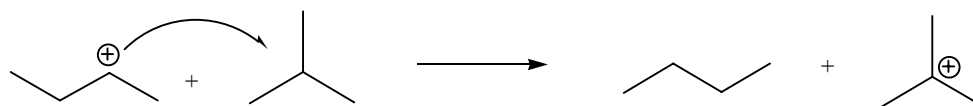
El carbenio reacciona sucesivamente con otras olefinas



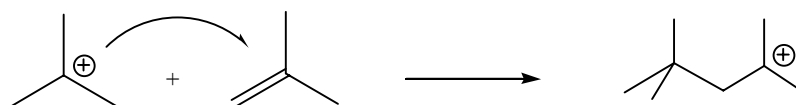
- alquilación

Reacción de transferencia de un hidruro:

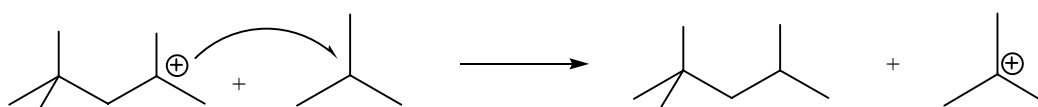
el isobutano reemplaza a un carbenio adsorbido que se desorbe como parafina



El carbenio reacciona con un buteno: alquilación



Otra molécula de isobutano desplaza al carbenio formado, que se desorbe como trimetilpentano



1.4.5 - Transferencia de hidrógeno

Esta reacción afecta a la calidad de los productos de craqueo ya que transforma olefinas y naftenos en parafinas y aromáticos^{79,80,81}. La transferencia de hidrógeno se aplica a la transferencia de una molécula de hidrógeno desde un nafteno hacia una olefina, dando como producto una parafina y una cicloolefina. Esta última puede volver a reaccionar según el mismo mecanismo, dando como producto final un aromático. Reacciones sucesivas de ciclación y/o condensación y de transferencia de hidrogeno llevan a la formación de compuestos poliaromáticos y coque.

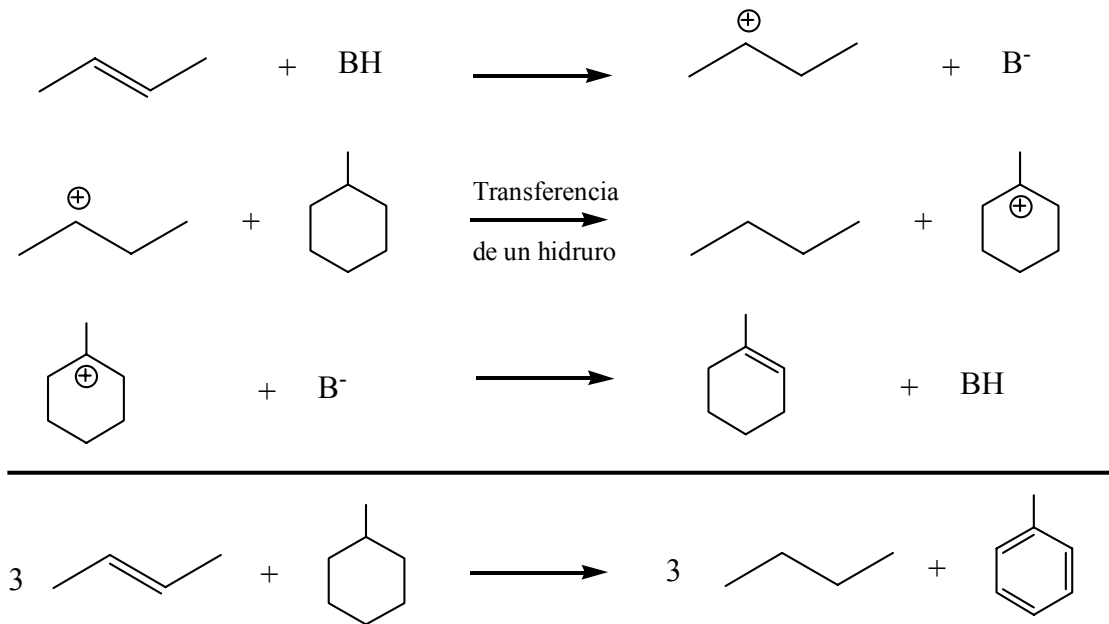


Tabla 1.5 - Principales reacciones en el craqueo catalítico

	Tipo de reacción	productos
Parafina	Escisión beta Craqueo protolítico Isomerización	Olefina Parafina Parafina ramificada
Olefina	Escisión beta Ciclación Isomerización Transferencia H Ciclación., transf. H	Olefinas más cortas Nafteno Olefina ramificada Parafina Coque
Nafteno	Escisión beta Transferencia H Isomerización	Olefina (salvo ciclohexano) Ciclo-olefina, aromático Nafteno con un ciclo diferente
Aromático	Desalquilación Isomerización Condensación, transf. H	Aromático menos sustituido y olefina Alquilaromático Poliaromático, Coque

Las diferentes reacciones presentadas transcurren a velocidades distintas según el tipo de carbenio involucrado y la naturaleza y fortaleza de los centros ácidos del catalizador estudiado. Se admite generalmente la clasificación siguiente, según la fuerza ácida requerida⁸²:

isomerización de doble enlace < transferencia de hidrógeno < polimerización < alquilación
< isomerización de cadena < craqueo

1.5 - Esquemas de reacción y desactivación del catalizador

1.5.1 Filosofía del agrupamiento de componentes (lumping)

Debido a la gran complejidad de la mezcla de hidrocarburos que es el gasóleo de vacío y sus productos, los componentes se agrupan en fracciones, generalmente definidas por su punto de ebullición, si bien en cada fracción cohabitan compuestos que puedan tener propiedades físicas (aparte del punto de ebullición) y reactividades diferentes. Para poder aplicar el conocimiento que se tiene de la reacción a escala molecular, es necesario conocer también la composición del alimento a escala molecular. En los gasóleos usado como alimento existen miles de estructuras diferentes y un número mucho más elevado de isómeros. Por lo tanto, los componentes se agrupan según unas ciertas estructuras poco numerosas que permitan representar adecuadamente las propiedades físico-químicas del gasóleo así como su reactividad^{83,84}. La precisión de la simulación, que lógicamente aumenta con la cantidad de pseudo-compuestos en cada fracción, dependerá de los medios de análisis disponibles así como de la capacidad computacional para manejar tal cantidad de datos en un modelo adecuado de reactor.

1.5.2 Esquemas reactivos

El primer modelo de craqueo fue propuesto por Voorhies⁸⁵ en 1945, y constaba de 3 componentes: gasóleo (el alimento), gasolina (el producto más importante entonces) y gases más coque en un esquema triangular, siendo la gasolina el producto intermedio. Con el tiempo y la creciente importancia de fracciones diferentes de la gasolina se han tenido en cuenta fracciones específicas tales como LCO, LPG, gas seco y coque^{86,87}. El gran interés en la calidad de la gasolina ha llevado a dividir esta fracción en agrupamientos de hidrocarburos según su clase (parafínico, olefínico, nafténico, aromático) para poder predecir cambios con la conversión de propiedades de la gasolina tales como el octanaje^{88,89}. Estos modelos son específicos de cada alimentación y cada catalizador, o sea que los parámetros cinéticos deben ser estimados de nuevo a cada cambio de alimento o de catalizador.

Algunas correlaciones empíricas han sido establecidas para predecir el cambio de reactividad y/o selectividad según las propiedades macroscópicas de la carga, como por ejemplo, en función del parámetro K_{UOP} : cualitativamente, un valor más bajo del K_{UOP} ,

síntoma de una carga más aromática, suele conllevar una reactividad inferior de esta carga⁹⁰. Sin embargo, el alcance de estas correlaciones es limitado y generalmente meramente cualitativo. Para obtener un modelo general, y ser capaz de predecir la reactividad y selectividad a priori, es necesario dar un salto cuantitativo y realizar una descripción a escala molecular tanto del alimento como de los productos. La aparición de técnicas de análisis apropiadas así como el avance en la capacidad de computación han permitido la elaboración de modelos moleculares que comprenden hasta 3000 compuestos y tienen en cuenta más de 30.000 reacciones⁹¹. Estos modelos, muy complejos, incorporan un gran número de parámetros que hace difícil la optimización individual de cada parámetro por separado. Por lo tanto se suelen incorporar algunas reglas derivadas del conocimiento previo que permiten reducir el número de grados de libertad del sistema.

1.5.3 - Modelos de desactivación

Se puede asumir razonablemente que la actividad del catalizador es función del número de sitios activos, como ha sido formulado por Froment⁹² de la manera siguiente:

$$a_A = \left(\frac{S_t - S_{cl}}{S_t} \right)^{n_A}; a_C = \left(\frac{S_t - S_{cl}}{S_t} \right)^{n_C} \quad (1.5)$$

donde S_t es la concentración total de sitios activos, S_{cl} la concentración de sitios todavía activos y n_A o n_C representan el número de sitios desactivados por reacción de desactivación. Se formulan expresiones con parámetros distintos para la desactivación de las reacciones de craqueo y las reacciones que llevan a la formación de coque ya que se ha observado un comportamiento diferente de desactivación para los productos de craqueo (gasolina, gases) y para el coque. Siendo difícil medir el número de sitios activos por medios directos se ha preferido usar otras variables más accesibles para modelizar la desactivación, como el tiempo de reacción o el contenido en coque del catalizador.

Funciones del tiempo

Se han usado todo tipo de funciones de desactivación dependientes del tiempo desde que Voorhies introdujo el primer modelo de craqueo de 3 componentes y usó una función de desactivación exponencial frente al tiempo.

La teoría del tiempo de reacción (Time on Stream, TOS⁹³) es una generalización de todas estas formulas empíricas, y se desarrolló principalmente para modelizar las conversiones obtenidas con el MAT en el craqueo de compuestos puros y gasóleo. Se asume que la

actividad del catalizador es una función del número de sitios activos, y se propone que éste disminuya con el tiempo a una velocidad proporcional a la concentración de sitios activos. Definiendo la función de desactivación Φ como la relación entre el número de sitios activos al tiempo t y el número de sitios activos al principio de la reacción, se establece la relación:

$$-\frac{d\phi}{dt} = k_d \phi^m \quad (1.1)$$

siendo k_d la constante de desactivación y m el número de sitios bloqueados por cada molécula de coque producida.

La ecuación 1.1 se resuelve en:

$$\phi = (1 + Gt)^{-N} \quad \text{con } G = k_d(m-1), N = \frac{1}{m-1} \quad (1.2)$$

El planteamiento presentado se ha aplicado sobre todo al craqueo de gasóleo donde el coque se forma al principio de la reacción. En el caso de compuestos puros, donde el coque es puramente producto de reacciones consecutivas, conviene definir la función de desactivación como una función dependiente de la conversión X (ya que a mayor conversión mayor rendimiento a coque)⁹⁴:

$$-\frac{d\phi}{dt} = k_d \phi^m X \quad (1.3)$$

o, de forma más general, introduciendo la concentración de productos que bloquean sitios activos (moléculas fuertemente adsorbidas, o coque)⁹⁵:

$$-\frac{d\phi}{dt} = k_d \phi^m [P]^p \quad (1.4)$$

Funciones de desactivación dependientes del coque sobre catalizador

Aunque el tiempo sea una variable muy fácil de medir, las funciones de desactivación dependientes del tiempo necesitan ser ajustadas por un proceso de optimización cada vez que se cambie el catalizador, la carga o las condiciones de operación.

Considerando que la formación de coque es un proceso clave para explicar la desactivación del catalizador durante la reacción, se ha propuesto utilizar el valor de coque sobre catalizador como medición de la desactivación del catalizador, siendo las expresiones siguientes las más simples⁹⁶:

$$a_A = \exp(-\alpha_A C_C); \quad a_C = \exp(-\alpha_C C_C) \quad (1.6)$$

siendo C_c la concentración de coque sobre el catalizador. Se propone que el parámetro de desactivación para las reacciones de formación de coque pueda ser diferente del parámetro de desactivación aplicado a las reacciones de los otros componentes.

En un planteamiento más complejo se consideran las hipótesis siguientes⁹⁷:

- La desactivación es proporcional al contenido en coque para bajos valores del contenido de coque (<0.5%)
- Para modelizar la pérdida de actividad debida a las restricciones difusionales provocadas por el taponamiento de poros se considera una función de desactivación proporcional al producto de sitios libres por el de sitios ocupados

Dando lugar a la expresión

$$-\frac{d\phi}{dC_{oc}} = E \cdot \phi + F \cdot \phi \cdot (1 - \phi) \quad (1.7)$$

$$\text{o sea } \phi = \frac{B+1}{B + e^{A \cdot C_{oc}}} \quad (1.8)$$

con las constantes $A=E+F$ y $B=F/E$

Se ha observado que el coque inhibe más su propia formación que la de los otros productos, y se ha propuesto una función de desactivación específica para el coque:

$$\phi_1 = \phi \cdot \frac{C_m - c}{C_m} \quad (1.9)$$

donde C_m es la cantidad máxima de coque que se deposita sobre el catalizador, que es específica de cada catalizador, y tiene por lo general un valor comprendido entre 1.5 y 2.5 % en peso de coque sobre el catalizador.

Modelos más complejos

Los modelos anteriores son los más utilizados por ser los más simples. Sin embargo se ha propuesto que la desactivación del catalizador no obedece solo a la cantidad de coque sobre el catalizador sino también a otros fenómenos, en particular la adsorción competitiva del alimento y de los productos sobre el catalizador. Varios fenómenos permiten explicar la progresiva desactivación del catalizador⁹⁸. Al principio, la adsorción de ciertos compuestos provenientes de la carga y/o generados por las primeras etapas de craqueo son responsables de la desactivación: poliaromáticos poco sustituidos, por ejemplo fenantreno, adsorción irreversible de moléculas poliaromáticas y heterocíclicas. Luego, las moléculas de coque generadas bloquean sitios activos o si las moléculas de coque han crecido lo suficiente pueden bloquear físicamente los poros de la red microporosa de la

zeolita. Cada uno de estos fenómenos tiene una influencia diferente en la velocidad de desactivación, lo cual algunos autores⁹⁹ han traducido por el cambio del exponente m con el tiempo en la relación entre actividad y tiempo en la ecuación 1.1. También se ha intentado modelizar la heterogeneidad de la superficie del catalizador con una distribución de sitios de fuerza ácida distinta¹⁰⁰, o atribuir unos parámetros de desactivación distintos al alimento y a los productos¹⁰¹. Sin embargo, cuando más aumenta la complejidad del modelo mayor es el número de parámetros a optimizar, lo cual requiere un número mucho mayor de datos experimentales para ajustar los diferentes parámetros. Por esta razón los modelos de desactivación más usados siguen siendo los modelos TOS y dependientes del coque sobre catalizador, ya que son dos propiedades relativamente fáciles de medir.

1.6 Los ensayos de catalizadores de craqueo existentes

1.6.1 Principios directores para el ensayo de catalizadores

El principio fundamental para definir métodos de evaluación de catalizadores es realizar la simulación más realista de tantos aspectos del proceso comercial como sea posible. Este axioma contrasta con la filosofía de encontrar técnicas de evaluación que maximicen las diferencias entre catalizadores, haciendo su comparación más fácil, como por ejemplo la técnica ASTM-MAT o ciertos métodos de desactivación por metales en el caso de catalizadores de FCC. Se deben tener en cuenta las diferencias existentes entre el entorno del proceso industrial y las condiciones usadas en el método de evaluación para poder extrapolar correctamente los datos de laboratorio al entorno industrial. Para entender mejor la necesidad e importancia de un método de evaluación de catalizador adecuado, cabe destacar que en el proceso de FCC cada punto porcentual de incremento en el rendimiento a gasolina supone un beneficio adicional de 10 a 15 céntimos por barril de carga¹⁰².

El desarrollo de catalizadores pasa por tres etapas fundamentales: ensayo en laboratorio, ensayo en planta piloto, y finalmente ensayo en la planta comercial. En cada etapa se afina el conocimiento del comportamiento catalítico del reactor, pero a un coste cada vez mayor como se muestra en la tabla 1.6.

Tabla 1.6 –Comparación entre las diferentes etapas de prueba del catalizador

	Laboratorio	Planta piloto	Planta industrial
Cantidad de catalizador	Gramos	kilogramos	Toneladas
Tiempo	Días	Semanas	meses
Coste (euros)	Cientos	miles	Millones
Fiabilidad	Baja	media	alta
Uso	Selección (screening)	Evaluación completa	Demostración industrial

1.6.2 Reactores de laboratorio

1.6.2.1 La norma ASTM-D-3907-86 y sus modificaciones

La técnica MAT (Micro Activity Test) es un procedimiento normalizado (ASTM D-3907-86), de concepto sencillo y por eso muy utilizado, tanto por los fabricantes de catalizadores como por los refinadores, y cuyas principales especificaciones se resumen en la tabla 1.7.

Tabla 1.7 – Características de la norma ASTM D-3907-86

Parámetro	Valor
Catalizador	4 gramos
Temperatura de reacción	482°C
Tiempo de reacción (TOS)	75 s
Alimentación	1.33 gramos
Fase de stripping	30 Nml/min. N ₂ durante 15 minutos

Su concepción simple frente a la complejidad de la unidad industrial resulta en numerosos problemas a la hora de interpretar los resultados¹⁰³, siendo los principales defectos señalados por sus usuarios los siguientes:

- a) el largo tiempo de contacto entre catalizador y alimento (75 segundos) no es representativo de los tiempos de contacto de las plantas industriales (2 a 10 segundos según las plantas), lo cual lleva a subestimar el rendimiento en olefinas tanto en la fracción LPG como en la fracción gasolina, sobrestimar la producción de hidrógeno y coque, y, a baja conversión, la selectividad a gases.
- b) Un gradiente de temperatura y de coque aparece en función del tiempo y de la posición en el lecho de catalizador; según el tipo de catalizador, los perfiles registrados podrán ser diferentes y alterar la comparación.

- c) La presión parcial de hidrocarburos es mas alta que en la planta industrial, lo cual favorece las reacciones bimoleculares como la transferencia de hidrógeno, aumentando el rendimiento a coque y disminuyendo la selectividad a olefinas.
- d) La conversión y la distribución de productos cambian continuamente durante la reacción porque la carga fresca, inyectada continuamente durante todo el ensayo, encuentra un catalizador cada vez más coquizado. La actividad y selectividad del catalizador coquizado en el craqueo de gasóleo suelen ser diferentes de las del catalizador regenerado.
- e) La reacción puede seguir avanzando durante el largo tiempo de separación (15 minutos) y debido al arrastre poco eficaz de los productos fuera del lecho catalítico, formando más gas seco.

Estas limitaciones han conducido al desarrollo de numerosos procedimientos MAT alternativos, siendo lo más simple ajustar las condiciones de operación. Como se muestra en los ejemplos de la tabla 1.8, se trata habitualmente de disminuir el tiempo de operación (time-on-stream, TOS) y aumentar la temperatura de reacción. Se suele también emplear nitrógeno para diluir la carga y así minimizar las reacciones bimoleculares de transferencia de hidrógeno.

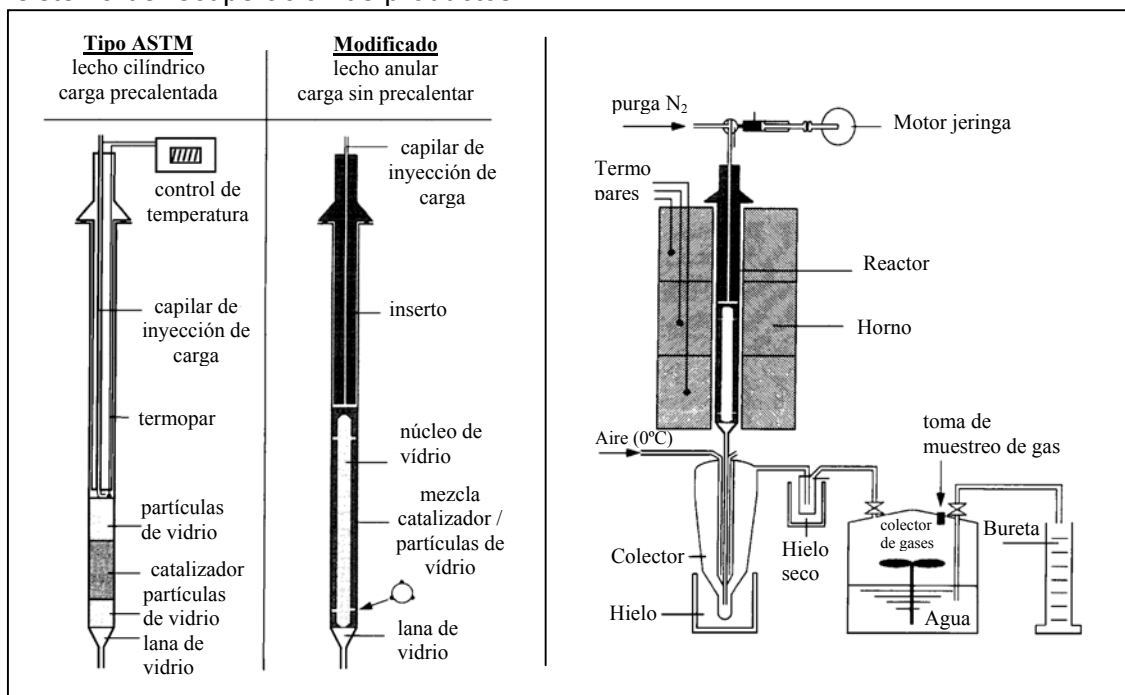
Tabla 1.8 – Condiciones de operación en diferentes procedimientos MAT

Procedimiento	ASTM	TOTAL ¹⁰⁴	MST (AKZO) ¹⁰⁵
Dispersión de la carga	no	nitrógeno	nitrógeno
Tiempo de contacto (s)	75	10 -15	15
WHSV (h ⁻¹)	16	40-100	40
Temp. (°C), entrada / salida	483 / 470-480	510-550 / 490-530	560 / 550-560

Para mejorar la reproducibilidad de los ensayos y eliminar los perfiles de temperatura se ha modificado también el diseño del reactor: se reemplaza el lecho cilíndrico por un lecho anular^{106,107} mediante la introducción de un inserto de vidrio y se diluye el catalizador con partículas inertes de tamaño similar al catalizador para mantener el volumen de lecho constante (figura 1.10). El aumento de la masa térmica del lecho atenúa considerablemente los cambios de temperatura durante la reacción. Además la relación catalizador / alimento se cambia variando el peso de catalizador en vez de variar la cantidad de carga, con lo que no cambian las condiciones hidrodinámicas de un ensayo a otro. Para seguir mejorando la reproducibilidad de los rendimientos se mejoró el sistema de recogida de productos¹⁰⁸ con, en un primer momento, un sistema de dos trampas de

líquidos, siendo la primera de mayor volumen y provista de un intercambiador de calor integrado en la propia trampa.

Figura 1.10 – Reactor MAT ASTM comparado con un reactor MAT modificado / Nuevo sistema de recuperación de productos.



Una versión más reciente¹⁰⁹ suprime la bureta de gases y las trampas para líquidos; siendo recogidos los gases y líquidos en una única trampa. Esta última, de gran volumen (700 ml), se pone a vacío antes del ensayo con lo que se va llenando durante las fases de reacción y separación hasta que se iguala la presión con la del reactor. Una restricción a la salida del reactor regula la presión en el sistema, evitando la brusca descompresión del reactor hacia la trampa. Estas dos configuraciones permiten aumentar la reproducibilidad en el rendimiento a gasolina, ya que en la configuración MAT una parte significativa de los C₅-C₇ es arrastrada hacia la bureta de gases durante la reacción y la fase de separación, fracción que puede ser difícil de evaluar con precisión.

El problema de la obtención de datos de conversión promedios sobre la duración del ensayo se ha intentado salvar con sistemas de muestreo durante el mismo ensayo¹¹⁰, lo cual proporciona datos de conversión instantánea correspondiente a un estado intermedio de desactivación del catalizador. Una válvula rotatoria provista de varios bucles de muestreo (8 a 10 generalmente) almacena muestras de efluentes del reactor tomadas a diferentes tiempos para su posterior análisis. Este sistema, bien conocido en el estudio del craqueo de compuestos puros de bajo peso molecular (por ejemplo de heptano hasta

tetradecano¹¹¹), ha sido adaptado al análisis del craqueo de gasoil por Chevron (sistema Multi Cold Trap, MCT) gracias a un sistema de muestreo que almacena las muestras a temperaturas criogénicas y las desorbe a 300°C, usando como relleno de los bucles de muestreo bolas de vidrio silanizadas¹¹². Este sistema ha permitido a los autores observar una formación muy rápida del coque con el tiempo de reacción, usando un gasoleo comercial como alimentación. Además, también han comprobado que el catalizador retenía una parte sustancial de su actividad (60 a 75%) aún con cantidades de coque similares a la práctica industrial para el catalizador que llega al separador (1 a 1,5 % en peso sobre el catalizador).

El procedimiento MAT se concibe sobre todo como una herramienta de comparación y selección de catalizadores entre la numerosa oferta comercial (objetivo de los refinadores) bajo condiciones optimizadas para cada caso, o para comparar las potencialidades de un nuevo catalizador bajo condiciones estándar frente a los catalizadores clásicos (objetivo de los proveedores de catalizadores)¹¹³. La clasificación que se obtiene de los ensayos en MAT es a veces diferente de la que se consigue en una planta piloto o en una unidad comercial, sobre todo cuando la velocidad de desactivación de los catalizadores a comparar es muy diferente o si contienen tipos de matrices diferentes (matriz activa frente a matriz inerte).

Se ha demostrado que una clasificación más correcta se puede obtener comparando los catalizadores basándose en datos cinéticos obtenidos a partir de los ensayos MAT y extrapolando los resultados a bajos tiempos de contacto (1 a 3 s) representativos de una planta comercial¹¹⁴. El elevado número de ensayos requerido para tal fin se puede lograr con relativa rapidez con la ayuda de un MAT automático variando el tiempo de reacción (5-120 s) y la relación catalizador / carga (cambiando la cantidad de líquido inyectada).

1.6.2.2 - Reactores de pulso

Los reactores pulsados usan lechos catalíticos de dimensiones muy reducidas, del orden de 100 mg de catalizador en el lecho, con los cuales se intenta obtener datos “instantáneos” de actividad frente al valor “integrado” que proporciona el MAT. A este fin la cantidad de reactivo introducido en el pulso debe ser lo bastante pequeña como para no producir una desactivación importante del catalizador, o sea, en el craqueo de gasóleo, que la cantidad de coque formada sobre el catalizador sea pequeña.

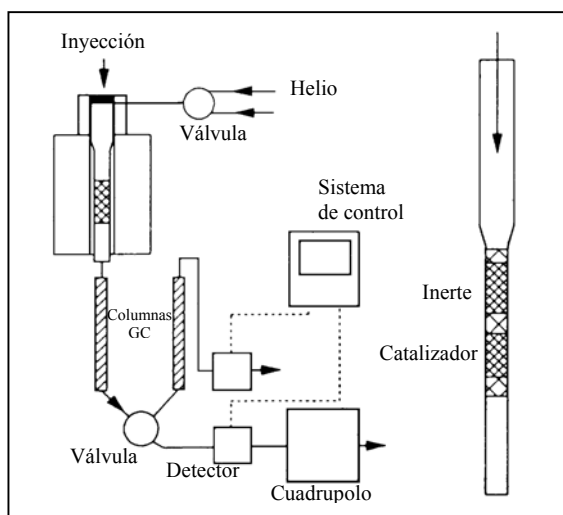


Figura 1.11 – Reactor pulsado

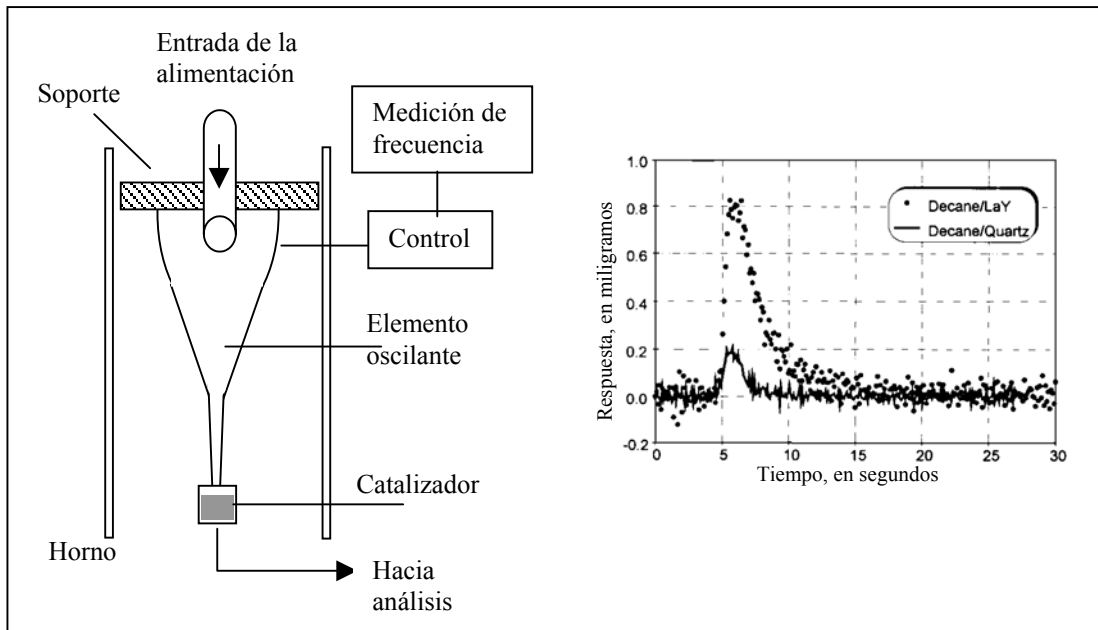
Una instalación típica es la presentada por Coopman¹¹⁵, en la cual se utilizan 10 a 30 mg de catalizador, mezclado con 20 a 40 mg de inertes para mantener el volumen constante. 20 miligramos extra de inerte sirven como zona de precalentamiento. Se inyecta muy poca muestra (típicamente 1 a 5 μl), en un pulso muy breve (del orden de décimas de segundo), los productos de craqueo son dirigidos a un cromatógrafo para su análisis.

El alimento suele estar mezclado con un gas de arrastre, helio o nitrógeno. La forma y duración del pulso de alimento se puede determinar con un detector TCD localizado antes del reactor. Una ventaja de este equipo es la isothermicidad de la reacción ya que la cantidad de alimento procesada en cada pulso es muy pequeña comparada con la masa del catalizador y del propio reactor. Permite además obtener de forma directa la selectividad inicial de los diferentes productos del craqueo sobre el catalizador regenerado. Realizando varios ensayos sin regenerar el catalizador da información sobre la cinética de desactivación del catalizador. Cabe recordar que entre cada pulso el gas de arrastre se lleva los hidrocarburos adsorbidos sobre el catalizador, con lo cual no se evalúa el efecto de las especies polares adsorbidas que puedan tener efecto sobre la desactivación del catalizador. Del mismo modo se pueden obtener datos sobre la cinética de regeneración del catalizador¹¹⁶.

La innovación presentada por Hershkowitz y Madiara¹¹⁷ permite tener un registro en tiempo real de la variación de peso de la muestra de catalizador (figura 1-12). Así se puede seguir en directo fenómenos como la adsorción de los hidrocarburos sobre el sólido. La cesta que contiene el catalizador está suspendida a un elemento oscilante, cuyo cambio de frecuencia de oscilación es proporcional al cambio de peso de la muestra. Una calibración del sistema permite relacionar de manera cuantitativa el cambio de frecuencia y el aumento de peso. Se utilizan típicamente 8 miligramos de muestra diluida con 40 miligramos de un material inerte (alúmina o cuarzo), y la mezcla se somete a un corto pulso de carga. La velocidad de adquisición de datos es de al menos 10 Hz, para obtener

una resolución temporal adecuada del pulso de carga, y permite ver el cambio de peso debido a la adsorción del reactivo sobre el catalizador. El incremento de masa después del experimento indica la cantidad de coque formado. Una medida con un sólido inerte (no adsorbe ni reacciona, por ejemplo cuarzo) permite deducir el cambio de frecuencia producido solamente por el paso de la carga a través de la cesta. Se ha demostrado que la zeolita La^{3+}Y puede adsorber n-decano a 300°C hasta 10 % de su propio peso de n-decano²⁷.

Figura 1.12 – Balanza TEOM. Esquema y ejemplo de adsorción de decano sobre LaY y cuarzo¹¹⁶



Este tipo de aparato necesita una vaporización completa de la carga, por lo tanto será difícil adaptarlo al procesamiento de cargas reales de FCC y menos de cargas residuales. Sin embargo puede ser una herramienta útil para la observación y modelización en tiempo real de las etapas de adsorción y reacción de compuestos puros de bajo peso molecular, que permitirán modelizar mejor la reacción de craqueo catalítico del gasóleo.

1.6.2.3 - Lechos fluidizados cautivos: CPS, ACE y FST

En este tipo de reactor, el lecho fijo del procedimiento MAT se reemplaza por un lecho fluidizado cautivo de tamaño similar, con lo cual se tiene la ventaja de que los perfiles de temperatura y coque son muy reducidos dentro del lecho catalítico frente al MAT estándar. La inyección de la carga suele durar entre 10 y 300 segundos, tiempos de

inyección parecidos al MAT. Ese tipo de micro-reactor conserva ciertas limitaciones heredadas del MAT, a saber:

- tiempo de contacto entre catalizador y carga demasiado largo,
- obtención de rendimientos “integrales” y no instantáneos, y
- la reacción puede proseguir durante el tiempo de separación.

Además se introducen limitaciones propias como es la incertidumbre sobre la cantidad de catalizador puesta en contacto con la carga: dependerá en efecto de la altura a la cual se encuentra el inyector (conocida) y también de la dilatación del lecho (no tan bien conocida), lo cual depende de la cantidad de gases generados por las reacciones de craqueo durante el ensayo y de las propiedades de fluidización del catalizador. La comparación entre catalizadores sólo se hará basándose en la conversión.

En la evaluación de catalizadores de FCC los rendimientos obtenidos con lechos fluidizados cautivos (FFB, fixed fluidized bed) son sistemáticamente diferentes de los obtenidos en el MAT, y la desviación depende del tipo de catalizador utilizado¹¹⁸ así como de las condiciones de operación, entre las cuales destaca el tiempo de operación¹¹⁹ (TOS). Existe una controversia entre los defensores y detractores de este tipo de evaluación frente a los equipos MAT modificados^{120,121}, sin embargo, las diferencias son superficiales y dependen esencialmente del procedimiento usado en el ensayo. Con ambos procedimientos hay que tener mucho cuidado a la hora de extrapolar los datos a una planta comercial.

El modelo más conocido de procedimiento de evaluación de catalizadores basado en lecho fluidizado cautivo es el Test Catalítico Avanzado (Advanced Catalytic Experiment, ACE) comercializado por Xytel¹²². Un diseño muy similar ha sido presentado por AkzoNobel bajo la denominación Fluid Simulation Test (FST).

Las unidades de desactivación cíclica (cyclic Propene Desactivation, CPS) se utilizan para equilibrar catalizadores por tratamiento con vapor y simular el envenenamiento por metales como níquel y vanadio¹²³.

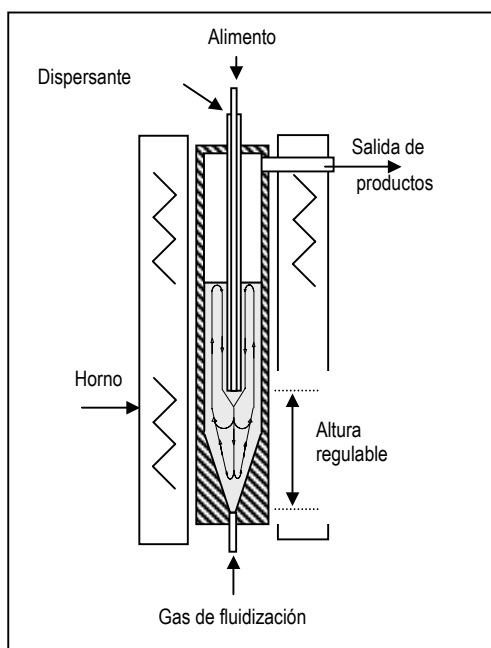


Figura 1.13 – Unidad ACE

Tiene la ventaja de representar más adecuadamente los perfiles de metales dentro de los cristales de zeolita, en particular el del níquel, frente al método tradicional de impregnación a volumen de poros, el método Mitchell¹²⁴.

1.6.2.4 - Reactor con reciclo: el Riser Simulator®

Los tres tipos de reactores presentados antes tienen un modo de contactar carga y catalizador diferente de lo que ocurre en una planta industrial, que funciona en lecho transportado, y donde la carga se convierte al mismo tiempo que se desactiva el catalizador a lo largo del riser.

En los reactores de recirculación, y en el Riser Simulator®, se intenta reproducir este modo de contacto: si seguimos un volumen determinado de catalizador en el riser (figura 1-14), parece como si el sólido y los hidrocarburos que le rodean reaccionaran como si estuvieran en un reactor agitado cerrado (haciendo abstracción de la ligera diferencia de velocidad entre catalizador y productos).

El Riser Simulator® consiste en un reactor de 45 ml. en el centro del cual se halla un cartucho relleno de catalizador, cuyas extremidades están cerradas por unas rejillas metálicas. Entre el cartucho y el bastidor del reactor queda un espacio anular¹²⁵. Una turbina en la parte superior del reactor hace circular los hidrocarburos vaporizados aspirándoles a través del cartucho, fluidizando el catalizador. La recirculación es muy rápida, se ha medido por velocímetro láser una recirculación de 50 ciclos por segundo¹²⁶. Por lo tanto este reactor se puede considerar como perfectamente mezclado.

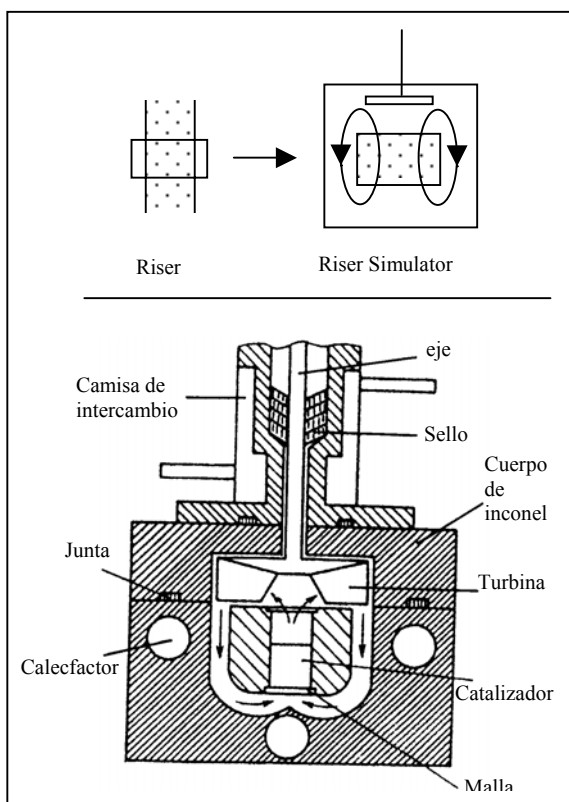


Figura 1.14 - Riser Simulator®
Fundamentos y esquema

La separación de los hidrocarburos adsorbidos se realiza de forma original: consiste en abrir repentinamente el reactor al final del ensayo a un recipiente de volumen mucho mayor y donde se ha realizado previamente el vacío. El reactor se despresuriza muy rápidamente hasta que se alcanza una presión de equilibrio, alrededor de 0.2 bar.

Este sistema está poco adaptado a una alimentación de tipo residuo, ya que la carga debe vaporizarse totalmente para circular en el reactor, lo cual será difícil con una carga residual incluso con una temperatura de reacción de 550°C, además el modo de separación no es tan eficaz como una separación por arrastre con un inerte, con o cual es posible que se incremente artificialmente el rendimiento a coque.

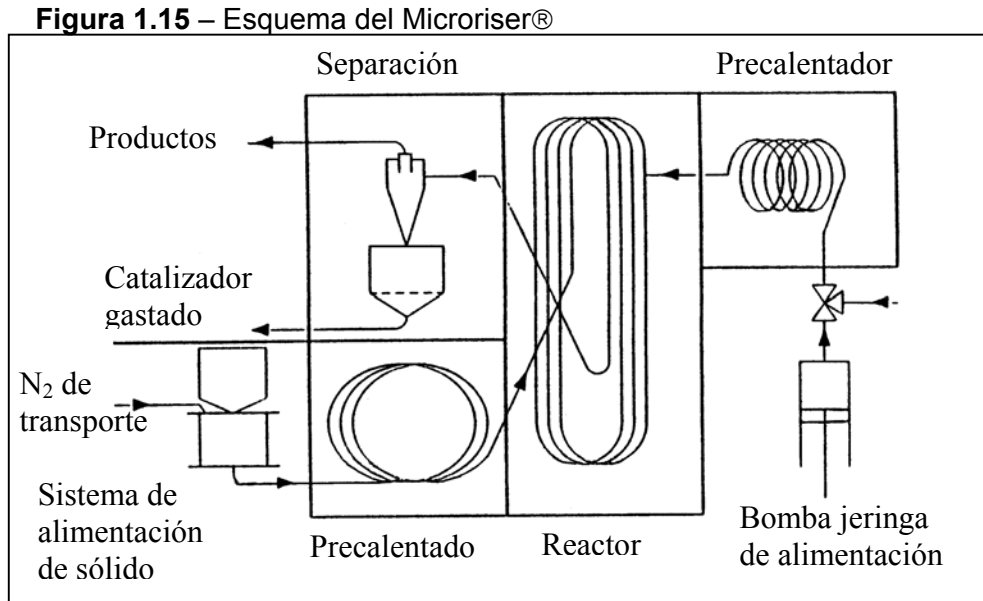
El Riser Simulator® presenta sin embargo la ventaja de poder trabajar con tiempos de contacto entre catalizador y alimento en el rango de 3-10 segundos, con temperaturas, presiones y CTO similares a los encontrados en el proceso comercial, y ha sido utilizado para el estudio de cinéticas de reacciones de craqueo con un gasoil ligero¹²⁷. El estudio de la evolución de la presión durante los ensayos permite obtener datos sobre la adsorción de los hidrocarburos sobre el catalizador¹²⁸. Ese punto puede ser importante para la simulación numérica del transporte de materia en un riser dado que una parte importante de los hidrocarburos parece adsorberse sobre la zeolita¹²⁹.

1.6.2.5 - Lechos transportados: el Microriser®

Uno de los puntos más criticados del sistema MAT es su condición de lecho fijo, mientras la unidad industrial funciona con un lecho transportado, cuya hidrodinámica es muy diferente de la del lecho fijo. Para representar correctamente el modo de contacto entre sólido y alimento, Helmsing y col.¹³⁰ han construido un unidad de lecho móvil, llamada Microriser® (figura 1-15). El reactor, de 4mm de diámetro y dividido en secciones de dos metros, está acodado para ahorrar espacio. Conectando el número adecuado de secciones se varía la longitud del reactor entre 2 y 20 metros. Para que circule el catalizador en el reactor se necesita un gas de arrastre, usándose en este caso nitrógeno.

El catalizador se alimenta continuamente con una rueda calibrada. Como ese sistema no soporta mucha temperatura, el sólido pasa a través de un precalentador puesto a una temperatura igual o superior a la del reactor al cual está conectado. Según los autores la temperatura de precalentamiento influye poco en la distribución de productos ya que la longitud entre el precalentador y el punto de introducción de la carga es suficiente para que el catalizador se enfríe a la temperatura de reacción. El alimento se inyecta por un tubo de

1/16” cuya entrada es perpendicular al flujo de sólido en el reactor. La carga se precalienta a 400°C y se supone que llega vaporizada al reactor. La separación entre catalizador y productos se realiza a la misma temperatura de reacción, o sea entre 500 y 550°C. Los productos se recuperan en un tren de trampas, enfriadas sucesivamente por aire, agua y una mezcla de propanol y agua. Los gases se recogen en una bolsa de capacidad máxima de 43 litros.



Se ha demostrado que para una velocidad del gas superior a 4 metros por segundo en el reactor, el flujo de sólido es homogéneo y se aproxima a un flujo pistón ideal, con números de Peclet superiores a 1000. Con una velocidad del gas de arrastre inferior a 3.7 metros por segundo aparece una recirculación de sólido en los codos inferiores, y con velocidades inferiores a 2 m/s también aparece en los codos superiores. La geometría del reactor tiene ventajas y desventajas. Permite por un lado controlar con mucha precisión la temperatura y el tiempo de contacto en el reactor, con lo cual la operación se puede considerar isoterma y se conoce con precisión el tiempo de residencia del sólido y de los hidrocarburos en el reactor, simplificando la modelización del reactor. Sin embargo por otro lado la gran cantidad de nitrógeno necesaria para la circulación del sólido supone una dilución de los hidrocarburos del orden de 1 mol de reactante (gasóleo) por 5 moles de diluyente (nitrógeno).

La calidad de la separación de los hidrocarburos adsorbidos no parece óptima, ya que el catalizador se almacena a la temperatura de reacción durante el ensayo, que dura 15 minutos, y solo entonces empieza la fase de separación propiamente dicha. Este procedimiento se ha comparado con un sistema de desorción simultáneo a la reacción, y no se han observado diferencias significativas en el rendimiento a coque¹³¹. Se ha observado

en el craqueo de diferentes gasóleos un rendimiento a coque invariable con el tiempo de residencia del sólido, variando este último entre 0.15 y 5 segundos, mientras que la conversión varía entre el 20 y el 80% del gasóleo¹³². Descartando la posibilidad de una separación inadecuada, esto indica que la mayoría de los sitios donde se puede formar coque ya están coquizados después de un tiempo de contacto de 0.15 segundos. El rendimiento a coque se puede poner bajo la forma:

$$\text{Coque} = A + B * \text{CTO}$$

donde la constante A representaría la formación de coque “sucio” (soaking coke), coque formado inmediatamente después de la vaporización de la carga, mientras el término B*CTO representaría el coque formado por adsorción de moléculas de la carga sobre sitios ácidos fuertes del catalizador, siendo la contribución de coque catalítico inapreciable bajo las condiciones de operación usadas.

Otras reacciones, tales como oxidaciones, pueden ser llevadas a cabo en esta unidad. Los límites de funcionamiento de la unidad están indicados en la tabla 1.9.

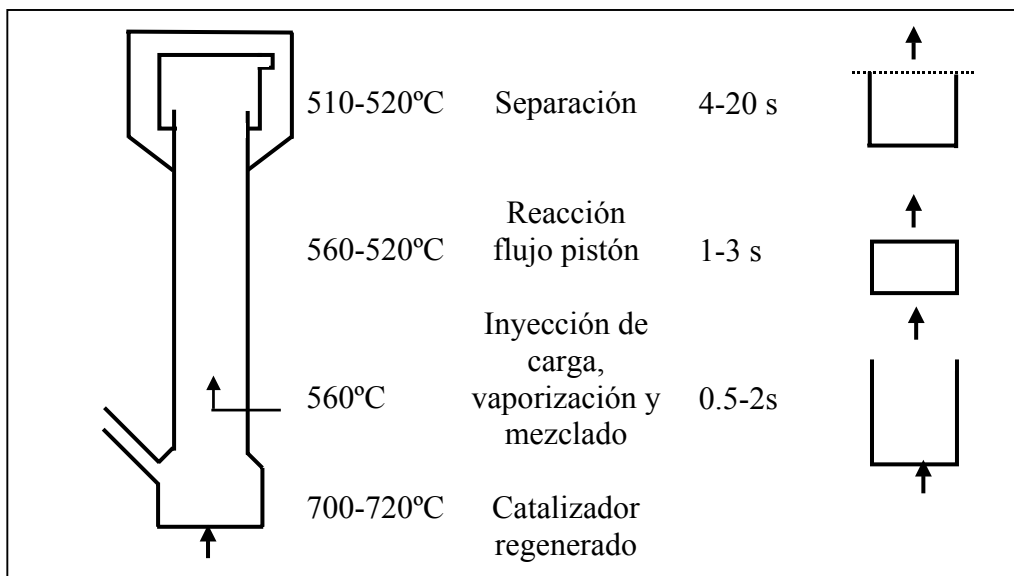
Tabla 1.9 - Rango o limite superior de los parámetros de operación del Microriser

Parámetro	Rango
Temperatura del reactor	Hasta 600°C
Catalizador gastado por ensayo	200-500 gramos
CTO	2-10
Longitud del reactor	0,2 a 22 metros
Tiempo de residencia del sólido	0,15 a 5 segundos
Presión en hidrocarburos / total	0,2 / 1 bar
Tiempo de recogida de productos	20 minutos
Duración total de un ensayo	5 horas

1.6.2.5 – Lecho transportado: Short Contact Time – Resid Test (SCT-RT)

Este equipo, ideado por Akzo-Nobel, mimetiza la operación adiabática del reactor FCC^{133,134} como se muestra en la figura 1.16. Una cantidad de carga (unos pocos gramos) es inyectada de golpe en un lecho fluidizado de partículas de FCC precalentadas a temperaturas típicas del regenerador del FCC, 700 a 720°C. La carga se vaporiza rápidamente y los vapores generados entrenan el sólido hacia la zona de separación. El tiempo de contacto entre sólido y carga es muy corto, en el intervalo 1-3 segundos. A diferencia de las mayoría de unidades de laboratorio, esta unidad ha sido concebida para trabajar con presiones típicas de la operación de FCC (2-3 bares absolutos). Finalmente, su simple diseño permite el procesamiento de cargas residuales, hasta un Carbon Conradson de 10% en peso¹³⁵.

Figura 1.16 – Principio de funcionamiento de la unidad SCT-RT¹³⁵



1.6.3 - Las plantas piloto

Los métodos de laboratorio presentados anteriormente tienen numerosas limitaciones, y su simplicidad, aunque resulte útil para el usuario, dificulta la extrapolación de los resultados hacia la planta comercial. Por lo tanto se suelen usar como herramienta de selección preliminar de los mejores catalizadores, cuyo comportamiento se vuelve a evaluar bajo condiciones de funcionamiento más similares al proceso industrial. Uno de los aspectos fundamentales del FCC es la interdependencia de las variables de operación como CTO, temperatura del reactor, presión total, actividad y selectividad del catalizador. Por lo tanto es deseable que la unidad de ensayo sea capaz de emular esta relación entre las variables de operación. Por lo tanto se prefiere un sistema con recirculación del catalizador. Para simular el funcionamiento de determinadas unidades o procesos nuevos se construyeron plantas piloto de gran tamaño, con inventarios de catalizador que pueden llegar a 100kg. Sin embargo, debido al gran número de configuraciones que se pueden encontrar en la industria, conviene también tener una planta piloto con la flexibilidad suficiente para adaptarse a un amplio rango de condiciones de operación¹³⁶. Asimismo, es conveniente que el tamaño de la unidad sea relativamente pequeño, lo cual facilita la evaluación de nuevos catalizadores.

Cabe recordar que aunque el funcionamiento de estos pilotos es similar a las unidades industriales, no simulan perfectamente el funcionamiento de estas plantas ya que no tienen ciertas limitaciones asociadas a la planta industrial como pueden ser la capacidad del compresor de gases, la capacidad del compresor de aire, o los límites de operación del

fraccionador principal, y diferencias en la transferencia de materia y calor debido a la diferencia de escala entre ambas plantas. Sin embargo, las plantas piloto proporcionan datos comparativos muy fiables con los cuales resulta fácil extrapolar las diferencias observadas en la planta piloto a la planta industrial, a diferencia de la unidad estándar MAT.

La mayoría de las grandes compañías petroleras disponen de algún tipo de planta piloto, bien de diseño propio o bien comprado bajo licencia, siendo los dos modelos más conocidos los comercializados por ARCO (LABFCC) y por Grace Davison (DCR), de los cuales se han construido bajo licencia una docena de unidades para cada modelo. Tienen un tamaño reducido y un inventario de catalizador relativamente pequeño (inferior a 5 kg) en comparación con lo habitual para una planta piloto (10 a 50 kg).

Planta ARCO: LABFCC

La planta piloto desarrollada originalmente por ARCO, llamado LABFCC tiene varios aspectos interesantes ya que requiere poco catalizador –unos 2 kilogramos-, es totalmente automatizada, requiriendo un solo operador para manejarla¹³⁷, y funciona en condiciones de operación muy similares a la planta comercial como aparece en la tabla 1.10.

Tabla 1.10 – Condiciones de operación de la unidad LABFCC

Variable	Intervalo de funcionamiento
Temperatura en el reactor (°C)	500
Temperatura en el regenerador (°C)	693
temperatura de precalentamiento de la carga (°C)	315
CTO	4.5
Vapor para separador (g / g catalizador)	0.005
Vapor de dispersión (% peso de inertes)	3

Se dispone de varias geometrías de reactor: un reactor de una única zona de tipo lecho fluidizado burbujeante, un reactor con 5 zonas sucesivas de creciente diámetro con un lecho burbujeante en cada zona, y por último un reactor de tipo lecho transportado, acodado por razones de espacio. Las dos primeras configuraciones se han utilizado para simular la operación de unidades antiguas, que hoy en día se han renovado generalmente con un diseño de tipo lecho transportado y que es simulado con el reactor acodado, donde se alcanzan tiempos de contacto de unos pocos segundos.

Las diferentes zonas de la planta piloto no están separadas por llaves de paso al igual que en otras plantas pilotos, sino por lechos densos no fluidizados de catalizador, que

forman un sello entre las zonas regenerador-reactor y separador-regenerador. El flujo de catalizador se mide gracias a un intercambiador de aire puesto en el tubo de transporte que lleva el sólido desde el separador hasta el regenerador, y se regula modificando la altura de catalizador no fluidizado en el codo que lleva el catalizador del regenerador al reactor. Un tubo móvil (figura 1.17) soplando nitrógeno permite regular la altura de catalizador no fluidizado. La supresión de las llaves de paso permite minimizar los problemas de mantenimiento.

Como muestra de la flexibilidad de la unidad, Engelhard modificó una planta piloto de tipo ARCO, para adaptarlo a la simulación de unidades recientes de corto tiempo de contacto (Short Contact Time, SCT, tabla 1.11), modificando el reactor para que funcione en modo adiabático y la zona de separación catalizador-productos con un sistema similar a los ciclones cerrados implantados sobre las plantas industriales recientes.

Figura 1.17 – Planta piloto LABFCC / Reactor acodado

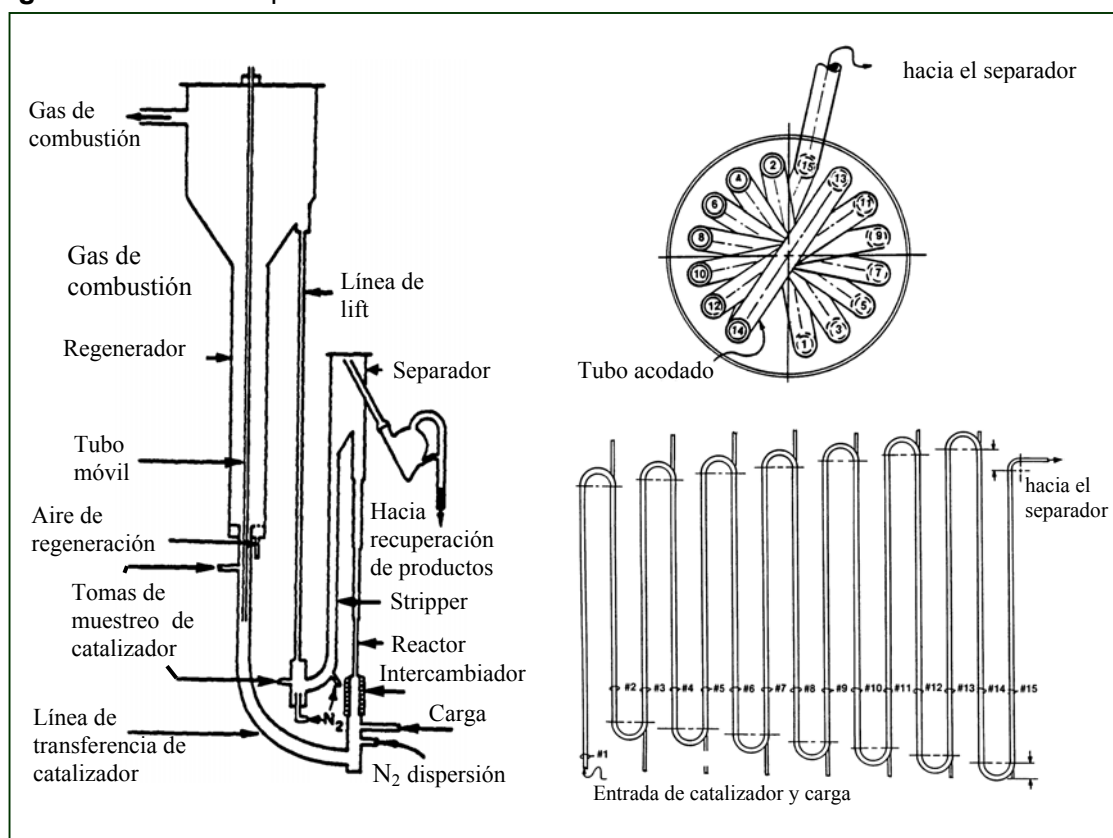


Tabla 1.11 - Parámetros de operación (planta piloto Engelhard)

Variable	Intervalo de funcionamiento
Temperatura de salida del reactor (°C)	538
Pre calentamiento de la carga (°C)	150-316
Temperatura de regeneración (°C)	700-710
Tiempo de residencia del sólido (s)	2-3

Al igual que en las plantas industriales, el craqueo post-riser disminuyó fuertemente, con una disminución de 30 a 40% en la cantidad de gases secos producidos. La evaluación de catalizadores incorporando una matriz activa ha dado resultados muy similares a los reportados en planta industrial¹³⁸.

Planta DCR (Davison Circulating Riser)

Grace & Davison ha desarrollado una planta piloto de diseño propio, llamada DCR (figura 1.18), con válvulas de paso para controlar el flujo de sólido. El reactor se calienta mediante 5 hornos independientes, con lo cual se puede imponer un perfil de temperatura lo largo del reactor. La planta se puede operar en modo adiabático, isotérmico, o de pseudo balance de calor. En la tabla 1-11 se reúnen las principales variables de operación.

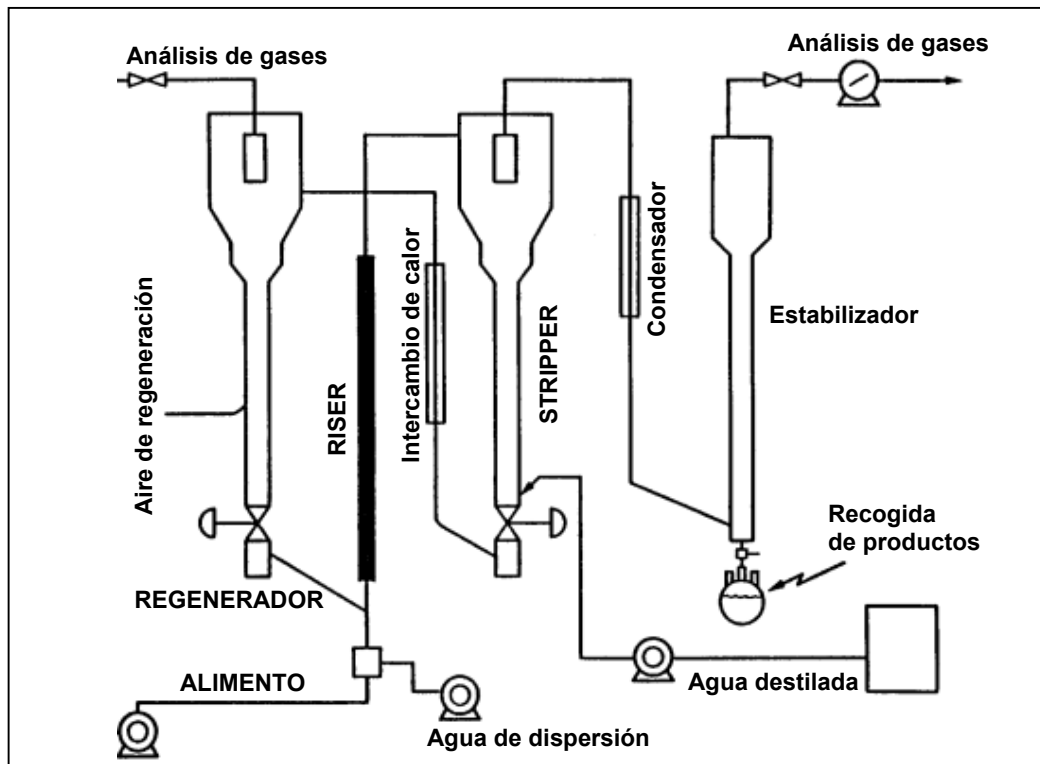


Figura 1.18 - Planta piloto tipo DCR

En modo isotermo se regula la circulación de catalizador según la medición de la diferencia de presión entre el separador y el regenerador, manteniendo las temperaturas del catalizador y del alimento constantes. Es el modo de operación que ofrece la mayor flexibilidad en cuanto a rango de CTO.

En modo adiabático la temperatura de salida del riser se mantiene a una consigna prefijada regulando la tasa de recirculación del catalizador, siendo constante la temperatura del catalizador regenerado. Por lo tanto el CTO depende de la temperatura de alimentación de carga. Es un modo de operación más similar a lo que ocurre en el reactor de la planta comercial, aunque la cantidad de coque generada en la reacción no influye sobre la temperatura del regenerador.

En modo de pseudo balance térmico, una vez prefijada la temperatura del riser, se regula la tasa de circulación del mismo modo que en el caso anterior (adiabático). Sin embargo la temperatura del regenerador se ajusta según el análisis de los gases saliendo del regenerador, que proporciona una medida instantánea del rendimiento a coque, de manera que la temperatura del regenerador corresponda a la temperatura producida por la combustión del coque producido en el reactor. Es necesario proporcionar cierta cantidad de calor al regenerador para mantener el balance térmico ya que contrariamente al caso de una unidad comercial, hay pérdidas térmicas apreciables en el sistema. Este modo de operación es el que más se aproxima a la operación de la planta comercial, y por lo tanto es el que da los resultados más cercanos a los rendimientos industriales.

Las diferencias registradas entre los diversos modos de funcionamiento son pequeñas, siendo el modo de pseudo balance térmico el que representa mejor a la unidad.

Un balance para un CTO dado necesita alrededor de 1 hora, además de 1 a 2 horas para cambiar las condiciones operatorias y estabilizar el sistema.

Son bien conocidas las discrepancias observadas en la evaluación de catalizadores en planta piloto y con el procedimiento MAT, especialmente en el caso de comparar la actividad de los catalizadores REY y USY, de catalizadores que incorporan matrices activas y en el caso de aditivos para reducción del azufre en la gasolina. Las diferencias se deben a las distintas velocidades de desactivación de los catalizadores, y al modo de contacto distinto entre ambas unidades: lecho diluido frente a lecho denso, tiempo de residencia del catalizador más corto en la planta piloto, dilución por inertes en la planta piloto.

Tabla 1.12 - Variables de funcionamiento del piloto DCR

Variable	Intervalo de funcionamiento
Presión	2 à 2.8 bares absolutos
Temperatura riser	510 - 540 °C
Temperatura del regenerador	690 - 750 °C
Temperatura del separador	480 - 540 °C
Temperatura del estabilizador	-34°C
Temperatura de precalentamiento	120-400 °C
Caudal de alimentación	400 - 1500 g/h
Inventario de catalizador	3 kg
Caudal de recirculación	4.5 7.5 kg./h

1.7 - Objetivos y alcance de la tesis

El objetivo de la presente tesis es el diseño y aplicación al proceso de craqueo catalítico de un reactor de laboratorio de lecho transportado. Los equipos de laboratorio habitualmente utilizados en el estudio del craqueo catalítico proporcionan datos que no son siempre representativos de lo que se puede obtener en unidades industriales, tanto en las condiciones de reacción como en la separación posterior del sólido y de los productos, proporcionan además valores medios de actividad y selectividad de un catalizador cuyas características frente al alimento cambian durante el ensayo. El equipo proyectado debe permitir la obtención de datos de craqueo catalítico con un tiempo de residencia del sólido muy corto en el reactor - desde 3 segundos hasta menos de 300 milisegundos – emulando los datos que se puedan obtener en una planta piloto de mayor tamaño como por ejemplo el DCR y también investigando la actividad y selectividad del catalizador a tiempos muy cortos para la modelización posterior de la reacción. El proceso de separación de sólido y productos es rápido para evitar el craqueo térmico de los productos en el separador.

Aprovechando las ventajas del equipo diseñado se investigarán varias posibles modificaciones del proceso que pueden mejorar substancialmente en calidad y/o cantidad los rendimientos a productos de la unidad de FCC. Se ha propuesto utilizar para procesar la carga un catalizador parcialmente coquizado, cuyo fin sería disminuir la selectividad a coque en la reacción. Se estudiará el efecto del contenido de coque sobre la actividad del catalizador coqueado y la selectividad a los diferentes productos de craqueo de una carga de FCC convencional.

Debido a la alta demanda de gasolina reformulada y de propileno se plantea otra posibilidad que consiste en procesar una fracción nafta en la misma unidad que la carga convencional, bien mezclando las dos cargas bien inyectando cada carga en un punto distinto del reactor o incluso en un reactor diferente. Se propone procesar una nafta de LSR compuesta principalmente por parafinas de bajo octanaje, y la misma nafta obtenida por craqueo de la carga tradicional de FCC. Este segundo craqueo, si bien disminuye el rendimiento global de gasolina de la unidad, mejora su calidad y añade olefinas ligeras muy valiosas al balance económico de la unidad.

Finalmente, se establecerá un modelo del reactor Microdowner que permita evaluar diversas cinéticas de reacción y de desactivación con una carga y un catalizador representativos de la unidad de FCC. El modelo describirá el transporte del catalizador a lo largo del reactor así como los rendimientos a los productos principales del craqueo de gasóleo: gas, gasolina, LCO y coque.

1.8 – Bibliografía

- ¹ Kirk-Othmer encyclopedia, 4th edition, vol 18, 343
- ² International Energy Outlook 2003, p 21, at <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/>
- ³ O.I. Miller; Pergamon Press, New York (1963)
- ⁴ J. Biswas, I.E. Maxwell, *Applied Catalysis A: General*; 63 (1990) 197-258
- ⁵ Worldwide Refinery Report 2000, OGJ vol 98 n°51 (dec. 18 2000)
- ⁶ P. Christidis, I. Hidalgo, A. Soria, Report EUR 20762EN, at www.jrc.es, in: Hydrocarbon Processing (April 2004) 21
- ⁷ F. Morel, S. Kressmann, V. Harlé, S.Kasztela, in *Stud. Surf. Sci. Cat.*, vol 106, Eds. G.F. Froment, B. Delmon, P Grange (1997) 1
- ⁸ A. Corma, A. Chica, *Journal of Catalysis*, 187 (1999) 167-176
- ⁹ A. Corma, A. Martinez, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 35 vol.4 (1993) 483
- ¹⁰ OGJ, The MTBE controversy (editorial), Dec, 21 (1998)
- ¹¹ L.L. Upson, M.W. Schnaith; OGJ, Dec. 8 (1997) 47-51
- ¹² C. Song, *Catalysis Today*, Volume 86, Issue 2 (2003) 211-263
- ¹³ J.R. Murphy, OGJ May, 18 (1992) 49
- ¹⁴ A.D. Reichle, OGJ, May, 18 (1992) 41
- ¹⁵ OGJ, Refinery Report, Dec 14, (2001)
- ¹⁶ A. Murcia, OGJ May, 18 (1992) 68
- ¹⁷ M. Fersing, M. DelPozo, US Patent n°6,126,813 (2000) asignado a Total Raffinage Distribution S.A.
- ¹⁸ J.-L. Mauleon, G. Heinrich, Rev. Inst. Fr. Pet. 49 (1994) 509
- ¹⁹ M. Forissier, J.R. Bernard, *Fluid Catalytic Cracking III, ACS Symp.series,n°571* Chap. 8 (1994) 98-109
- ²⁰ R. Meyers, Handbook of Refining Processes, McGraw-Hill 2nd ed. (1996) section 3
- ²¹ A. Corma, V. Fornes, A. Martinez, J. Sanz, *FCC I, ACS Symposium Series 375*, Ed. Mario Ocelli, Chapter 2 (1988) 17-33
- ²² J. Sherzer, *Applied Catalysis* 75 (1991) 1-32
- ²³ J. Biswas, I.E. Maxwell, *Applied Catalysis*, 58 (1990) 1-18
- ²⁴ J.S. Buchanan, *Applied Catalysis*, 74 (1991) 83-94
- ²⁵ K. Rajagopalan; G.W. Young; *ACS Meeting*, New Orleans August 30 (1987)
- ²⁶ S.J. Miller; C.R. Hsieh, ACS Meeting, Washington D.C., August 26-30 (1990)
- ²⁷ J.S. Buchanan, *Applied Catalysis A: General*, 171 (1998) 57-64
- ²⁸ J. Sherzer, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, vol. 76 (1993) Chap 5.
- ²⁹ Code of Federal Regulations, Title 40, Part 60, Subpart J6, 198 (1999)
- ³⁰ Directivas Europeas 94/66/CE y 88/609/CE
- ³¹ A. Bhattacharyya, J. Yoo, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol 76 (1994) chapter 14
- ³² A. Bhattacharyya, G.M. Woltermann, J.S. Yoo, J.A. Karch, W.E. Cormier, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) 1356
- ³³ J.S. Yoo, C.A. Radlowski, J.A. Karch, A. Bhattacharyya, US Patent n° 4,963,520 (1990) asignado a UOP Inc.
- ³⁴ A.W. Peters, M. Koranne, C. Pereira, G.D. Weatherbee, X. Zhao; *ACS annual meeting*, Orlando (1996)
- ³⁵ R.F. Wormsbecher, A.W. Peters, J.M. Maselli, *Journal of Catalysis*, 100 issue 1 (1986) 130
- ³⁶ L.A. Pine, *Journal of Catalysis*, 125 (1990) 514-524
- ³⁷ M.L. Ocelli, S.M. Naraghi, V. Krishnan, S.L. Suib; *Journal of Catalysis*, 135 (1992) 325
- ³⁸ D.M. Stockwell, G.S. Koermer, W.M. Jaglowski, US Patent n° 5,228,980 (1993) asignado a Engelhard Corporation
- ³⁹ A. Corma, *Catalysis Letters*, 22 (1993) 33-52

- ⁴⁰ D.A.Hunt, Handbook of Refining Processes, McGraw-Hill 2nd ed. Section 3-5 (1996)
- ⁴¹ Z. Li, W Shi, X. Wang, F. Jiang, Fluid Catalytic Cracking III, *ACS Symposium series 571* Chapter 4 (1994)
- ⁴² D. Dahría, W. Letsch, H. Kim, D. McDue, L. Chapin; Hydrocarbon Processing (April 2004) 61
- ⁴³ D. Bartholic, US Patent n°4,985,136 (1985)
- ⁴⁴ M.W. Schnaith, A. Sexson, D. True, D.B. Bartholic, Y.K. Lee, I.S. Yoo, H.S. Kang, *OGJ*, 96 vol.25 (1998) 53-57
- ⁴⁵ S. Ruottu, K. Kääriäinen, J. Hiltunen, US Patent n° 6,045,688 (2000) asignado a Neste Oy
- ⁴⁶ J. Jakkula, J. Hiltunen, V. Niemi, I. Eilos, K. Lipiäinen, *Preprints of ACS 218th National Meeting, New Orleans, LA* (August 1999) 460
- ⁴⁷ S. Ruottu, J. Jakkula, I. Eilos, M. Nurminen, *Preprints of ACS 218th National Meeting, New Orleans, LA* (August 1999) 463
- ⁴⁸ J.X. Zhu, Z.Q. Yu, Y. Jin; J. R. Grace, A. Issangya; *Can. J. Chem. Eng.*, 73 vol.5 (1995) 662-677
- ⁴⁹ Y.G. Bolkan-Kenny, T.S. Pugsley, F. Berruti; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 vol.12 (1994) 3043-3052
- ⁵⁰ M. Del Pozo, T. Gauthier, M. Fersing, US Patent n° 5,997,726 (1998) asignado a Total Raffinage Distribution S.A.
- ⁵¹ R.J. Gartside H.N. Woebecke, US Patent n° 4,338,187 (1982) asignado a Stone & Webster Engineering Corporation
- ⁵² R. Pontier, F. Hoffman, P. Galtier, US Patent n° 5,449,496 (1995) asignado a Institut Français du Pétrole
- ⁵³ L.F. Castagnos, R.E.Pratt, US Patent n° 4,419,221 (1983) asignado a Texaco Inc.
- ⁵⁴ M.F. Raterman, US Patent n° 5,296,131 (1994) asignado a Mobil Oil Corporation
- ⁵⁵ D.A.Wegerer, US Patent n° 5,462,652 (1995) asignado a UOP
- ⁵⁶ T.A. Dewitz, US Patent n° 4,797,262 (1989) asignado a Shell Oil Company
- ⁵⁷ A.R. Johnson, R.J. Gartside, J.L. Ross, D.A. Duncan, US Patent n° 5,976,355 (1999) asignado a Stone & Webster
- ⁵⁸ A. Corma, M.S. Grande, V. Gonzalez-Alfaro, A.V. Orchilles, *Journal of Catalysis*, 159 (1996) 375-382
- ⁵⁹ A. Corma, J. L. Martinez Triguero, *Journal of Catalysis*, 165 (1997) 102-120
- ⁶⁰ A. Corma, J. L. Martinez Triguero, *Applied Catalysis A: General*, 118 (1994) 153-162
- ⁶¹ L. Bonetto, M. A. Camblor, A. Corma, J. Pérez-Pariente; *Applied Catalysis A: General*, 82 (1992) 37-50
- ⁶² A. Corma, L.J. Martinez-Triguero, M.J. Diaz-Cabañas, F. Rey, J. Rius; *Nature*, 418 (2002) 514
- ⁶³ F.C. Whitmore, *Ind. Eng. Chem.*, 26 (1934) 94
- ⁶⁴ R.C. Hansford, *Ind. Eng. Chem*, 39 (1947) 839
- ⁶⁵ C.L. Thomas, *Ind. Eng. Chem*, 41 (1949) 2564
- ⁶⁶ K.A. Cumming, B.W. Wosciechowski, *Catal. Rev.-Sci Eng.*, 38 n°1 (1996) 101-157
- ⁶⁷ G.A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4939
- ⁶⁸ B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, Chemistry of Catalytic Processes, McGraw-Hill, New York (1979)
- ⁶⁹ P.A. Jacobs, Carboniogenic Activity of Zeolites, Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam (1977)
- ⁷⁰ J.D. Head, J. Abbot, *Journal of Catalysis*, 125 (1990) 187
- ⁷¹ L. Riekert, J. Zhou, *Journal of Catalysis*, 137 (1992) 437
- ⁷² J. Planelles, J. Sanchez Marín, F. Tomás, A Corma, *Journal of Molecular Catalysis*, 32 (1985) 365
- ⁷³ D. Barthomeuf, C. Mirodatos, ACS Petroleum Division, 34 (1989) 714
- ⁷⁴ W.O. Haag, R.M. Dessau, *Proc 8th Int. Congr. Catal.* Berlin Vol. 2 (1984) 305
- ⁷⁵ A. Corma, J. Planelles, J. Sanchez Marín, F. Tomás, *Journal of Catalysis*, 93 (1985) 30
- ⁷⁶ A. Corma, A. Lopez Agudo, I. Nebot, F. Tomás, *Journal of Catalysis*, 77 (1982) 159
- ⁷⁷ D.M. Brouwer, H. Hogeveen, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 9 (1972) 179
- ⁷⁸ G.R. Bamwenda, Y.X. Zhao, B. W. Wojciechowski, *Journal of Catalysis*, 148 (1994) 595
- ⁷⁹ H.H. Voge, G.M. Good, B.S. Greensfelder, *Ind. Eng. Chem.*, 38 (1946) 1033

- ⁸⁰ P.B. Venuto, L.A. Hamilton, P.S. Landis, *Journal of Catalysis*, 5 (1966) 484
- ⁸¹ W.C. Chen K. Rajagolapan, *Journal of Catalysis*, 119 (1989) 354
- ⁸² A. Corma, B.W. Wojciechowski, *Catalytic Cracking, Chemical Industries Series Vol. 25*, Eds. Marcel Dekker (1986)
- ⁸³ D.K. Liguras, D.T. Allen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (1989) 665-673
- ⁸⁴ R.J. Quann, S.B. Jaffe; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 31 issue 11 (1992) 2483-2497
- ⁸⁵ A. Voorhies, *Ind. Eng. Chem.*, 37 (1945) 318
- ⁸⁶ R.A. Patchowski, B.W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 49 (1971) 365-369
- ⁸⁷ L.L. Oliveira, E.C. Biscaia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (1989) 264-271
- ⁸⁸ S.M. Jacobs, B. Gross, S.E. Voltz, V.W. Weekman, *A.I.Ch.E: Journal*, 22-4 (1976) 701-713
- ⁸⁹ I. Pitault, D. Nevicato, M. Forissier, J.R. Bernard, *Chem. Eng. Sci.*, 49 (1994) 4249-4262
- ⁹⁰ W.L. Nelson, *OGJ*, september 3 (1979) 107
- ⁹¹ G. Christensen, M.R. Apelian, K.J. Hickey, S.B. Jaffe, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 2753-2764
- ⁹² G.F. Froment, K.B. Bischoff, *Chem. Eng. Sci.*, 16 (1961) 318
- ⁹³ B.W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 46 (1968)48
- ⁹⁴ A. Corma, P.J. Miguel, A.V. Orchillés, *Fluid Catalytic Cracking III, ACS Symposium series 571*, Chapter 21 (1994) 294
- ⁹⁵ M.R. Viner, B.W. Wojciechowski; *Can. Journal of Chem. Eng.*, Vol. 60 (1982) 127
- ⁹⁶ H.S. Cerqueira, E.C. Biscaia, E. Falabella; *in: Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol 111 (1997) 303
- ⁹⁷ M. Forissier, J.R. Bernard, *in Stud. Surf Sci. Catal.*, Vol 68 (1991) 359
- ⁹⁸ S. Reyes, L. Scriven, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 30, No. 1 (1991) 71
- ⁹⁹ J. Corella, R. Bilbao, J.A. Molina, A. Artiguas, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 24, N°3 (1985) 625-636
- ¹⁰⁰ J. Corella, M. Menéndez, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 41 n°7 (1986) 1817-1826
- ¹⁰¹ J. Corella, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 4080-4086
- ¹⁰² OGJ Statistics, refined products prices (2001)
- ¹⁰³ U.A. Sedran, *Catalysis Review – Science Engineering*, 36 Vol.3 (1994) 405-431
- ¹⁰⁴ J. L. Mauleon, J.C. Courcelle, *OGJ*, oct.21 (1985) 64-70
- ¹⁰⁵ P. O'Connor, B. Hartkamp, *ACS Los Angeles meeting, Division of Petroleum Chemistry*, Sept. 25-30, (1988) 656-662
- ¹⁰⁶ D. Wallenstein, R.H. Harding, J. Witzler, X. Zhao, *Applied Catalysis A: General*, 167 (1998), 141-155
- ¹⁰⁷ C. Delattre, M. Forissier, I. Pitault, D. Schweich, J.R. Bernard, *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001) 1337-1345
- ¹⁰⁸ D. Wallenstein, A. Haas, R. H. Harding; *Applied. Catalysis A: General*, 203 (2000) 23-36
- ¹⁰⁹ D. Wallenstein, *Applied Catalysis A: General*, 232 (2002) 227-242
- ¹¹⁰ P.M. Michalakos, R.C. Robinson, Y. Tang, *Catalysis Today*, 46 (1998) 13-26
- ¹¹¹ A. Corma, P.J. Miguel, A.V. Orchillés, *Applied Catalysis A: General*, 137-1 (1996) 57
- ¹¹² Y.C. Tang, I.F. Womack, J.M. Powell, J.S. Rierson, R.M. Shively, priority number 1991 080332 (1991)
- ¹¹³ G. McElhiney, *OGJ*, Feb 8 (1988) 35-38
- ¹¹⁴ A. Corma, L.J. Martinez Triguero, *Fluid Catalytic Cracking III, ACS Symposium series 571* Chap. 10 (1994) 118
- ¹¹⁵ J.F. Coopmans, P. Mars, R.L. DeGroot, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 2093-2103
- ¹¹⁶ K. Lipiäinen, P. Hagelberg, J. Aittamaa, I. Eilos, J. Hiltunen, V.M. Niemi, A.O.I. Krause; *Applied Catalysis A: General*, 183 (1999) 411-421
- ¹¹⁷ F. Hershkowitz, H.S. Kheshgi, P.D. Madiara; *Fluid Catalytic Cracking III, ACS Symposium series 571* (1994) 178-192
- ¹¹⁸ A.V. Sapre, T.M. Leib, *Fluid Catalytic Cracking II, ACS Symp. series 452*, Chapter 9 (1991) 144-164

- ¹¹⁹ C.P. Kelkar, M. Xu, H. Patel, R.J. Madon, ACS 219th Meeting, March 26-31 (2000)
- ¹²⁰ C.P. Kelkar, M. Xu, R.J. Madon; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 426-433
- ¹²¹ D. Wallenstein, M. Seese, X. Zhao, *Applied Catalysis A: General*, 231 (2002) 227-242
- ¹²² J. Kayser, Patent n° US 6,069,012 / WO9852685 (1998), asignado a Kayser Technology Inc.
- ¹²³ L.A. Gerritsen, H.J.N. Wijngaards, J. Verwoert, P. O'Connor, *Catalysis Today*, 11 (1991), 61-72
- ¹²⁴ B.R. Mitchell, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19 (1980) 209
- ¹²⁵ H.I. de Lasa, US Patent n° 5,102,628 (1992) asignado a The University of Western Ontario
- ¹²⁶ A. Pekediz, D. Kraemer, J. Chabot, H.I. DeLasa, NATO-ASI Series Proceedings, Kluwer Academic Publishers, London, Ontario, Canada
- ¹²⁷ D Kraemer, M. Larocca, H.I. de Lasa, *Can. J. of Chem. Eng.*, 69 (February 1991) 355-360
- ¹²⁸ J. Pruski, A. Pekediz, H.I. de Lasa, *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, n° 10, (1996) 1799-1806
- ¹²⁹ W. Martignoni, H.I. de Lasa, Heterogeneous reaction model for FCC riser units, *Chemical Engineering Science*, 56 (2001) 605-612
- ¹³⁰ M. P. Helmsing, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Chemical Engineering Science*, 51 n°11 (1996) 3039-3044
- ¹³¹ M.A. Den Hollander, Catalytic Cracking in a Microriser, PhD Thesis, (2002)
- ¹³² M.A. Den Hollander, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catalysis Today*, 46 (1998) 27-35
- ¹³³ K.Y. Yung, P. Imhof, M. Baas, ACS Symposium, Boston (2002)
- ¹³⁴ R. Pimenta, A.R. Quicones, P. Imhof, FCC testing Philosophy, Akzo-Nobel Symposium (1998) paper F-6
- ¹³⁵ M. Baas, The Short Contact Time Resid Test, *Catalyst Courier* 51 (2004), URL: <http://www.akzo-nobel.com>
- ¹³⁶ G.W. Young, *Stud. Surf. Sci. Catal.* vol. 76 (1993) 257
- ¹³⁷ M.C. Wagner, W.H. Humes, L.M. Magnabosco, *Plant/Operation Progress*, vol 3 n°4 (oct. 1984) 222-226
- ¹³⁸ J.B. McLean, R.W. Andrews, *Presented at AIChE 1998 Spring Meeting, March 10, New Orleans, LA*

Capítulo 2

Concepción del equipo y parte experimental

2.1-Introducción

Se concibió el reactor MicroDowner como una herramienta de laboratorio que permite simular procesos que usan un lecho transportado, siendo el más conocido de ellos el proceso de craqueo catalítico en fase fluida. Los parámetros de funcionamiento de la primera unidad construida se han adaptado a las variables de operación de este proceso (es decir tiempos de contacto de 2 segundos o inferiores, temperaturas de 500 a 600°C, relación de catalizador a alimento de 4 a 30). La gran ventaja sobre los procesos tradicionales de laboratorio tales como las unidades de lecho fijo o fluido es lograr un tiempo de residencia muy corto del sólido en el reactor, y realmente representativo del proceso industrial. Respecto a las unidades más recientes como el Riser Simulator¹ o el Microriser² tiene la ventaja de realizar el choque térmico del catalizador sobrecalentado con la alimentación más fría, facilitando la vaporización de la fracción más pesada de las alimentaciones residuales tal como ocurre en el proceso comercial.

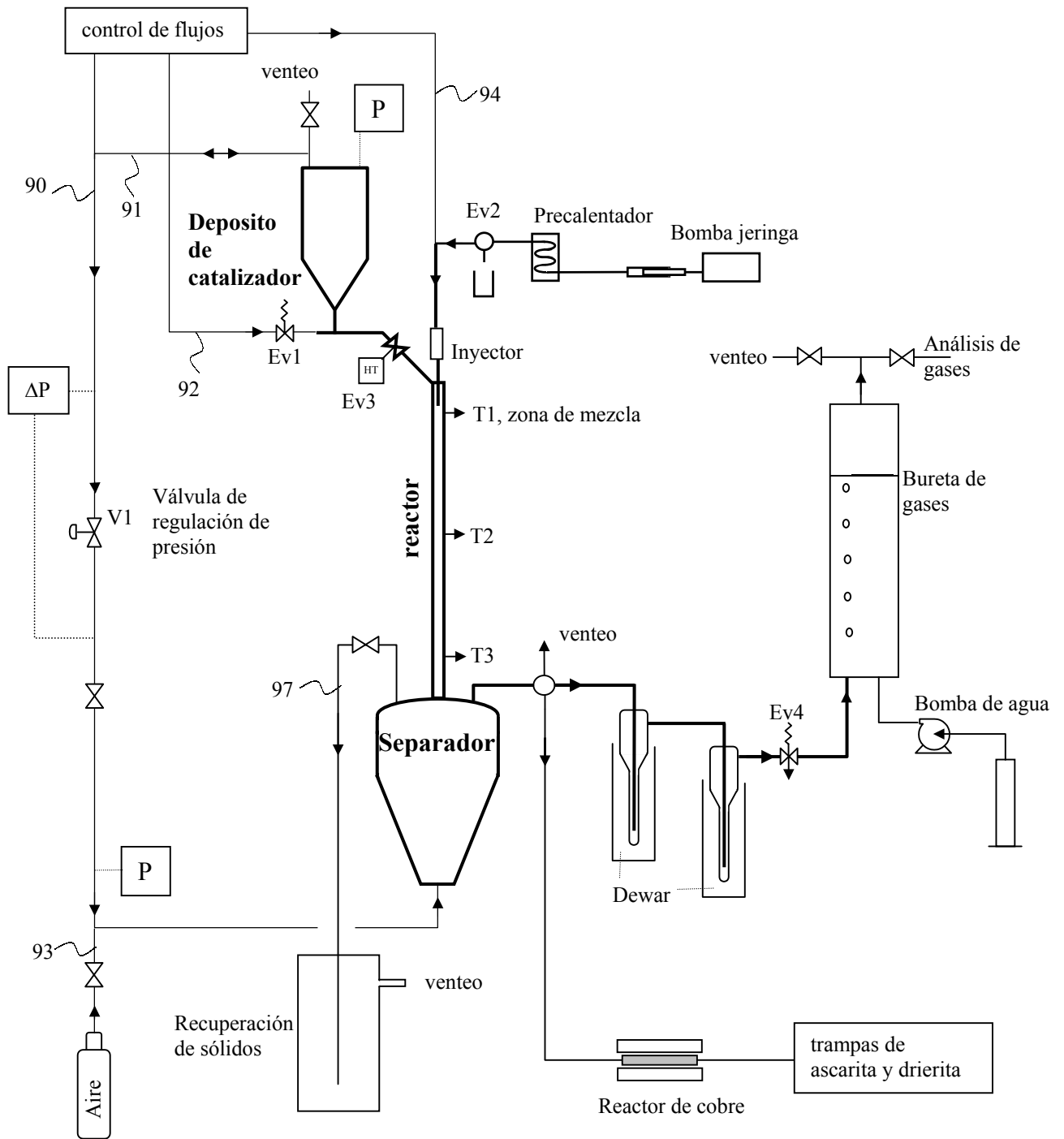
Ligeras modificaciones sobre el diseño base permiten simular otro tipo de procesos como los de oxidación selectiva de hidrocarburos, por ejemplo la oxidación de propano a propeno o de butano a buteno, butadieno o anhídrido maleico. En este último caso se han reportado mejores selectividades a butadieno³ o anhídrido maleico al trabajar en lecho fluidizado en lugar de un lecho fijo.

En este capítulo se describe el funcionamiento general de la unidad aplicada al craqueo catalítico en fase fluida, así como el diseño de sus partes esenciales. Además, se describe la influencia de los parámetros de funcionamiento de Microdowner sobre los rendimientos a productos en el craqueo de gasóleo de vacío, tales como el caudal de gas de arrastre y temperatura en el separador, el efecto del choque térmico entre la carga y el catalizador.

2.2 - Diseño de los principales componentes del Microdowner e influencia de los parámetros de operación

La unidad simula un régimen pseudo-estacionario durante el tiempo de reacción (entre 30 segundos y dos minutos), alimentando de forma continua catalizador e hidrocarburos al reactor, donde estos están en contacto durante un breve lapso de tiempo (2 segundos o menos). En la figura 2.1 se presenta un esquema de flujos del Microdowner,

Figura 2.1 – Esquema del sistema de reacción








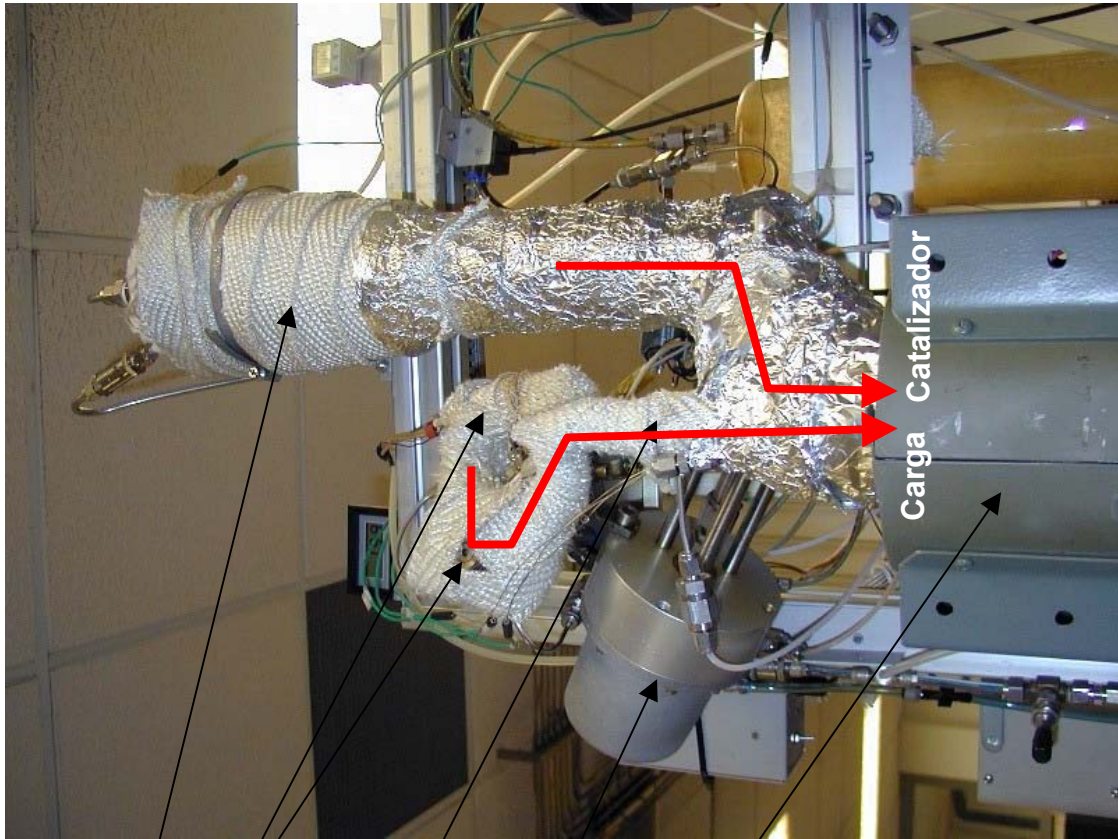
-  válvula solenoide de 3 vías
-  Válvula de aguja – Ajuste fino de ΔP
-  Válvula todo o nada
-  Válvula de rotor de 2 posiciones
-  Válvula de alta temperatura de bola

Figura 2.2 – El MicroDowner en el ITQ



Deposito de catalizador

Pre calentador e inyección de carga

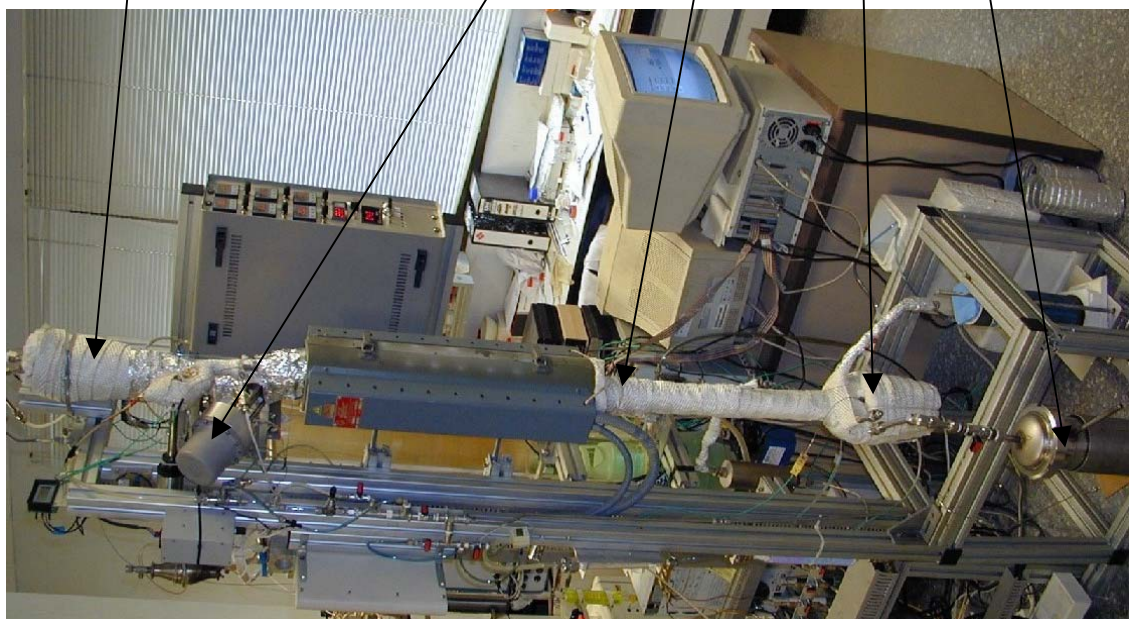
Inyector

Válvula de cierre

Reactor

Separador

Recuperación de catalizador



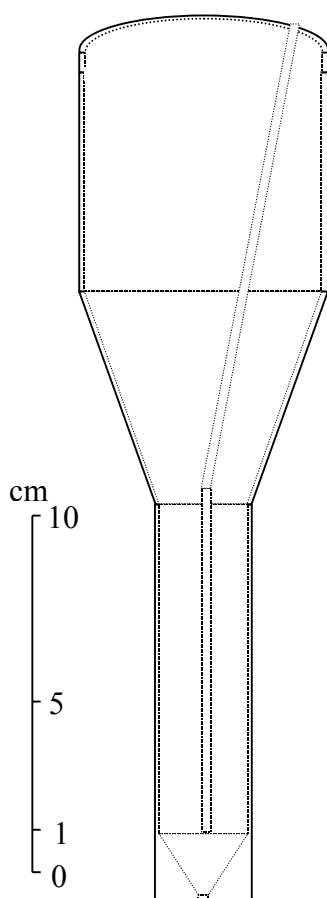
con una configuración adaptada al craqueo catalítico. La unidad se compone de 6 secciones principales: la alimentación de sólido (depósito de catalizador y sistema de regulación de flujo), el circuito de alimentación de carga (bomba y precalentador), el inyector, el reactor, el separador y el sistema de recogida de productos líquidos y gaseosos. Se ha estudiado con detalle el sistema de alimentación de sólido ya que es importante conseguir unos flujos estables de catalizador durante el ensayo.

En la figura 2.2 se presenta el prototipo construido en el Instituto de Tecnología Química, detallándose las partes esenciales del aparato. Una ampliación de la parte superior del equipo muestra detalles del sistema de inyección de carga y catalizador.

2.2.1 - Alimentación de sólido

2.2.1.1- Depósito de catalizador

Figura 2.3 - Depósito

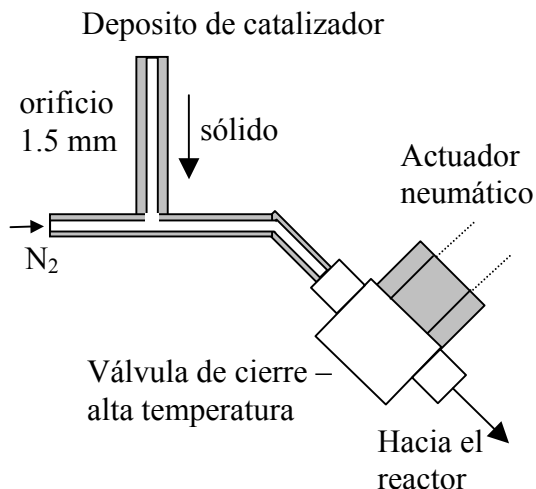


El depósito de catalizador (figura 2.3) tiene un volumen aproximado de 1 litro, y puede contener hasta un kilo de catalizador tipo FCC. La parte inferior es más estrecha para que el calentamiento del catalizador sea más homogéneo. Esta sección tiene una capacidad aproximada de 100 ml, que contiene normalmente una cantidad de catalizador más que suficiente para un ensayo.

La temperatura del catalizador se controla mediante un termopar introducido en la parte estrecha del depósito, cerca de la salida al reactor. El catalizador se puede fluidizar introduciendo un gas inerte por la entrada inferior del depósito.

2.2.1.2 - Sistema de control del flujo de catalizador

Figura 2.4 – orificio y válvula



El sistema de control del caudal de catalizador (figura 2.4) está compuesto por el orificio de salida inferior del depósito de sólido, la válvula de alta temperatura (Ev3 en la figura 2.1), las líneas 90 y 91, y la válvula de regulación V1. El principio básico de este sistema consiste en regular la pérdida de carga a través del orificio de salida del depósito de catalizador para controlar el flujo de sólido hacia el reactor.

El diámetro del orificio es crítico para determinar el flujo de sólido, pues determina los límites del caudal de sólido en el intervalo de diferencias de presión elegido. Se ha comprobado experimentalmente que el caudal de sólido (F) varía con el diámetro (d) de forma exponencial con un exponente comprendido entre 2.5 y 3, usando un catalizador de equilibrio comercial (véase la tabla 2.1). Ya que la gran mayoría de los catalizadores de equilibrio tienen propiedades físicas similares entre sí, las constantes a_1 y α en la ecuación $F = a_1 \times d^\alpha$ serán del mismo orden de magnitud para un catalizador u otro.

Tabla 2.1 – Relación entre diámetro de orificio y caudal de sólido, ΔP en milibares

Diámetro de orificio	Caudal F de sólido (g/min)		
	$\Delta P = 23$	$\Delta P = 46$	$\Delta P = 100$
d=1.5 mm	19.5	29.4	39
d=2.2 mm	47.6	78	118
d=3.0 mm	113	180	303
α en $F = a_1 \times d^\alpha$	2.55	2.61	2.95

En nuestro caso se ha elegido un diámetro de 1.5 mm, el cual permite regular el caudal de sólido entre 10 y 120 g/min con diferencias de presión comprendidas entre 5 y 1000 milibares.

La diferencia de presión (ΔP) entre la atmósfera del depósito y el reactor permite controlar el flujo de catalizador que pasa a través del orificio inferior. La atmósfera del

depósito está en contacto con la del reactor a través de la línea 90 y el separador. Por esta misma línea se envía un flujo constante de nitrógeno de 1333 ml/min, creando una pérdida de carga al atravesar la válvula V1. Siendo la pérdida de carga muy pequeña en el resto de las líneas, en el separador y en el reactor (menos de 1 milibar en total), la pérdida de carga al atravesar V1 es casi igual a la diferencia de presión existente al atravesar el orificio que comunica el depósito de catalizador y el reactor. Regulando la apertura de V1 se regula pues la diferencia de presión entre depósito y reactor, y el caudal de catalizador que pasa a través del orificio.

En teoría, el flujo de sólido F a través de un orificio se puede relacionar con la pérdida de carga ΔP a través del orificio^{4,5} según:

$$F = C_1 \sqrt{g + C_2 \cdot \Delta P} \quad (2.1)$$

donde las constantes C_1 y C_2 se deben determinar mediante una calibración. En el caso del MicroDowner, como la pérdida de carga se refiere a la suma de la pérdida de carga a través del orificio (contribución principal), de las líneas y la debida al peso del lecho de catalizador (contribuciones menores), se prefirió utilizar una ley algo más simple del tipo:

$$F = A \times (\Delta P)^b \quad (2.2)$$

A y b se determinan mediante una calibración apropiada, b varió entre 0.5 y 0.8 según el catalizador. Esa ecuación representa bien el caudal de sólido para ΔP comprendido entre 5 y 1000 milibares, y no existe diferencia apreciable con la ecuación (2.1) salvo en un intervalo de 5 a 15 milibares, donde la ecuación (2.2) representa mejor los datos obtenidos en este estudio.

La válvula HT cierra el paso del catalizador y permite aislar el depósito de sólido del reactor. Una entrada de nitrógeno, que denominaremos en adelante aeración, permite arrastrar el sólido a través de la válvula HT y lo fluidiza en el depósito cuando la válvula HT está cerrada. Durante la fase de precalentamiento, este caudal se suele fijar en 100 ml/mn. Durante la fase de reacción, el caudal de aeración se fija en relación con el caudal de alimento al reactor, en una cantidad de 2.5 % en peso de nitrógeno.

Se ha comprobado la regularidad del flujo de catalizador a través del sistema de control, repitiendo un mismo ensayo varias veces manteniendo las condiciones de operación idénticas. Como se muestra en la tabla 2.2, el caudal medio durante el ensayo varió solamente en un 2 por ciento alrededor del valor medio.

Tabla 2.2 – Reproducibilidad del caudal de catalizador de un ensayo a otro, $\Delta P = 51$ mbar, duración del ensayo: 40 s.

Ensayo n°	Peso de sólido (g)
1	39.4
2	38.6
3	39.8
4	39.7
5	40.2
Media	39.4 ± 0.8 g

También se han comprobado la amplitud de las variaciones instantáneas del caudal de catalizador, con dos diferencias de presión distintas. Como no se puede medir instantáneamente el caudal de catalizador, se ha repetido un mismo experimento variando el tiempo durante el cual pasa sólido en el reactor. Como se muestra en la tabla 2.3, se calcula el caudal medio durante la duración del experimento, y se comparan los diferentes experimentos.

Tabla 2.3 – Regularidad del flujo a través del sistema de control con la duración del ensayo

Duración del ensayo (s)	Delta P: 51 mbars		Delta P: 91 mbars	
	Peso (g)	Flujo (g/s)	Peso (g)	Flujo (g/s)
5	3.3	0.66	4.5	0.90
10	5.9	0.59	10	1.00
15	9.3	0.62	15	1.00
20	13.4	0.67	19	0.95
30	19.5	0.65	30.6	1.02
40	26.2	0.66	42	1.05
50	32.7	0.65	53.3	1.07
60	39.8	0.66	61.9	1.03
media	-	0.64 ± 0.04	-	1.00 ± 0.10

En conclusión, el sistema se ha mostrado capaz de controlar el flujo de sólido en un límite de +/- 10% sobre la duración de un ensayo desde un tiempo mínimo de ensayo de 5 segundos.

2.2.2 - Alimentación de líquidos y temperatura de mezcla

La unidad utilizada está equipada con una bomba jeringa y un precalentador para la alimentación de líquidos. La jeringa y el circuito de alimentación de carga se mantienen a temperaturas moderadas de 60-70°C, lo suficiente para que el gasóleo sea líquido y pueda ser bombeado. El precalentador se encarga de subir la temperatura de la corriente de

alimento a una temperatura comprendida entre 100 y 350°C, generalmente 250°C, temperatura a la cual se introduce en el reactor por medio del inyector. A la salida del inyector, el contacto con el catalizador sobrecalentado vaporiza el gasoil, ajustando la temperatura del catalizador (600-750°C) de tal manera que la mezcla gas-sólido alcance la temperatura del reactor teniendo en cuenta la entalpía de reacción. La temperatura de mezcla se calcula mediante la ecuación:

$$T_{\text{mezcla}} = \frac{T_g \cdot Cp_g + T_s \cdot Cp_s \cdot CTO - \Delta H_{\text{vap}}}{Cp_g + Cp_s \cdot CTO} \quad (2.3)$$

siendo Cp_g y Cp_s las capacidades caloríficas de los componentes, refiriéndose los índices g a gasoleo y s al catalizador respectivamente, y ΔH_{vap} la entalpía de vaporización. Teniendo en cuenta el calor adsorbido por la reacción, que es endotérmica, se calcula la temperatura T_s a la cual se tiene que alimentar el sólido para una temperatura de reacción $T_{\text{reacción}}$ y un CTO dados:

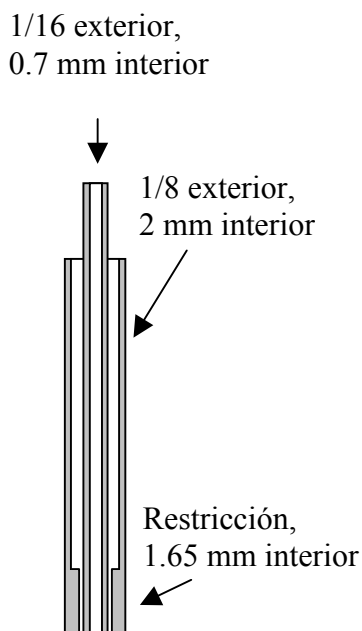
$$T_s = \frac{T_{\text{reacción}} \cdot (Cp_g + Cp_s \cdot CTO) - T_g \cdot Cp_g + \Delta H_{\text{vap}} + \Delta H_{\text{reacción}} \cdot X}{Cp_s \cdot CTO} \quad (2.4)$$

siendo $\Delta H_{\text{reacción}}$ la entalpía de reacción del gasóleo y X la conversión de gasóleo definida en el apartado 2.2.6.

Si bien se puede variar la temperatura de alimentación de carga para mantener la temperatura de reacción cuando varía el CTO, se prefiere variar la temperatura del sólido ya que de esta manera se puede trabajar en un intervalo de CTO más amplio. Existen varias combinaciones de temperatura de gasóleo y de catalizador que permiten mantener la misma temperatura de mezcla, siendo el choque térmico más fuerte a medida que aumenta la diferencia entre las temperaturas del gasóleo y del sólido. En el apartado 2.2.6 se describe el efecto del choque térmico sobre los rendimientos a productos.

2.2.3 – Inyector – Presión parcial en hidrocarburos

Figura 2.5 – Cuerpo y boquilla del inyector



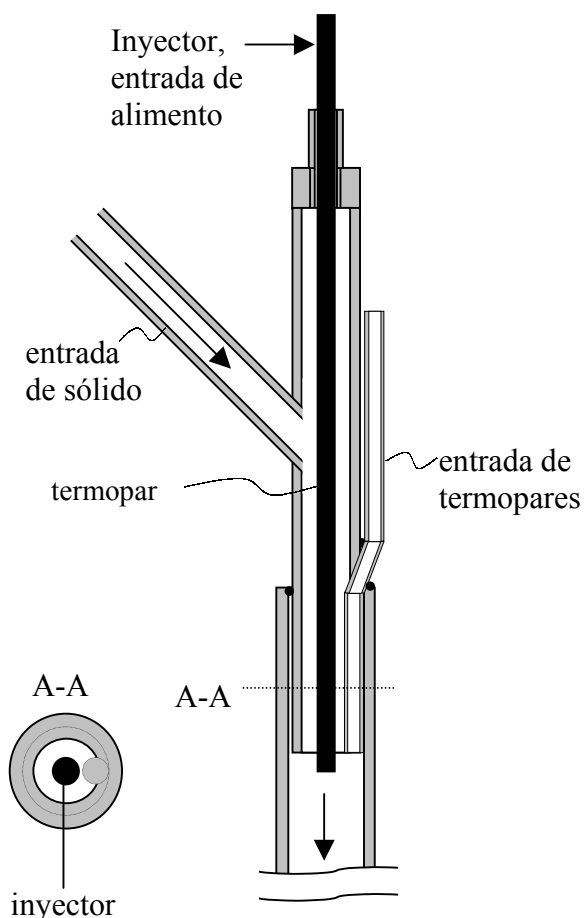
El inyector se compone de dos tubos concéntricos: en el tubo interno (1/16") va el gasóleo mezclado con nitrógeno, y en el externo (1/8") nitrógeno (figura 2.5). La función de las dos corrientes de gas es dispersar la carga a la salida del inyector, facilitando su vaporización y evitando que el gasóleo no vaporizado se deposite sobre la punta del inyector. El caudal de gas se mantiene proporcional al caudal de gasoil, siendo su caudal total de 5% en peso del gasoil alimentado. Con un peso molecular promedio estimado a 400 g/mol para el gasoleo y la cantidad total de nitrógeno en el reactor (introducida por inyector -5%- y con el sólido - 2.5 %-, en total 7.5 % en peso), la fracción molar inicial en hidrocarburos en el reactor es de 0.44, o bien, teniendo en cuenta una presión total de 1.1 bar en el reactor, una presión parcial de 0.5 bar.

Si bien la dispersión no es óptima, pues los fabricantes de atomizadores neumáticos (o sea, dispersión con un gas de arrastre) aconsejan cantidades de dispersante 10 veces superiores para estos caudales de carga⁶, los valores utilizados aquí presentan un compromiso entre calidad de dispersión y presión parcial de hidrocarburos en el reactor, con el fin de conseguir valores de presión parcial semejantes a los de la unidad industrial o de las plantas piloto. Los inyectores industriales usan pérdidas de carga en la boquilla de inyección muy superiores a las registradas en el MicroDowner (en este caso inferior a 2 bares), con lo cual pueden conseguir dispersiones muy finas con caudales reducidos de gas de arrastre. Sin embargo, debido a los caudales de alimentación usados en la unidad MicroDowner el diámetro del orificio del inyector para conseguir tal pérdida de carga sería extremadamente pequeño, del orden de 0.2 mm (según fabricantes), y para evitar problemas de taponamiento de la boquilla de inyección se prefirió un diámetro mayor aunque la calidad de la dispersión de la alimentación fuese algo menor.

2.2.4 - El reactor

2.2.4.1 Diseño

Figura 2.6 – Cabeza de inyección del reactor



El reactor consiste en un tubo de una sección circular constante de 9 mm y cuya longitud se puede modificar acoplando nuevas secciones de tubo al reactor existente. La primera sección de reactor incluye la cabeza de inyección (figura 2.6), donde se realiza la mezcla entre el catalizador y el alimento. El inyector se introduce de tal manera que los líquidos entren en el reactor debajo de la entrada de sólido, formando una cortina de sólido alrededor del inyector. Así, el alimento introducido al reactor es inyectado dentro de una cortina anular de catalizador, consiguiendo de esta forma una buena mezcla entre el sólido y la carga parcialmente vaporizada, y evitando además que la carga no vaporizada se deposite sobre la pared del reactor.

En esta tesis se usaron dos secciones de reactor de 50 cm de longitud, para formar un reactor de longitud total de 50 ó de 100 centímetros según el tiempo de residencia deseado. Tres termopares, introducidos paralelamente al inyector de carga permiten registrar la temperatura dentro del reactor en tres puntos diferentes: cerca de la boquilla de inyección, a la mitad y al final del reactor, con una frecuencia de lectura de una medida por segundo.

2.2.4.2 Distribución de Tiempos de Residencia (DTR) en el reactor

Idealmente, el reactor de la unidad Microdowner sería un reactor de flujo pistón. Debido al rozamiento de las partículas de sólido sobre las paredes del reactor, y a la interacción de las partículas entre si, existe una distribución de tiempos de residencia de las partículas de sólido en el reactor, y para representarla se usó un modelo de flujo pistón dispersado. Este modelo representa la dispersión del sólido por una ley análoga a la ecuación de Fick para la difusión molecular, definiendo un parámetro D (m^2/s) de difusión según la ecuación:

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2.5)$$

siendo J el flujo de materia desplazado por difusión, c la concentración, y z la posición axial. El balance de materia sobre una sección del reactor se expresa entonces^{7,8,9}:

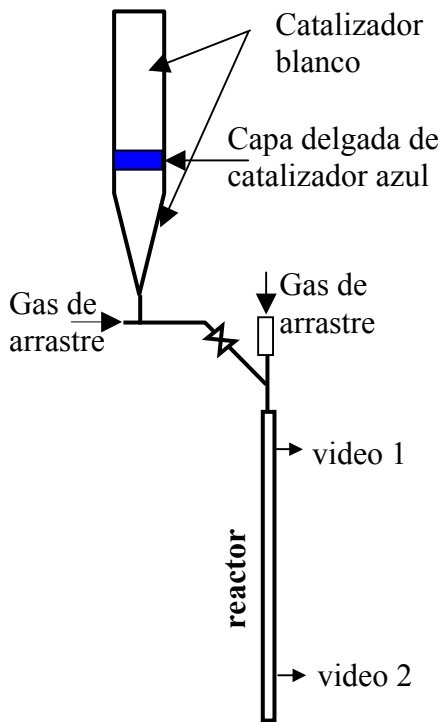
$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial c}{\partial z} + \frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (2.6)$$

definiendo el número adimensional de Peclet: $Pe = \frac{\bar{u} \cdot L}{D}$, siendo L la longitud del reactor y \bar{u} la velocidad media en el reactor. El número de Peclet Pe caracteriza lo cerca que está un reactor real del reactor ideal de flujo pistón o del reactor ideal perfectamente agitado: si Pe es elevado, el transporte longitudinal es rápido frente a la difusión, y el reactor se asemeja a un reactor pistón ideal, mientras que si Pe es pequeño la difusión es rápida frente al transporte longitudinal y el reactor se asemeja a un reactor agitado. La resolución de la ecuación (2.6) proporciona la distribución de tiempos de residencia E frente al tiempo reducido $\theta = t/\tau$, con τ el tiempo de residencia medio del sólido en el reactor:

$$E = \frac{1}{2} \left(\frac{Pe}{\pi\theta} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{Pe(1-\theta)^2}{4\theta} \right) \quad (2.7)$$

En el caso de que Pe sea superior a 10 la distribución E se puede aproximar a una gaussiana caracterizada por el tiempo de residencia medio τ y la dispersión $\sigma^2 = \frac{2}{Pe}$. Métodos gráficos simples permiten deducir la dispersión σ^2 a partir de la distribución de tiempos de residencia experimental³.

Figura 2.7 – Montaje experimental para la determinación de DTR

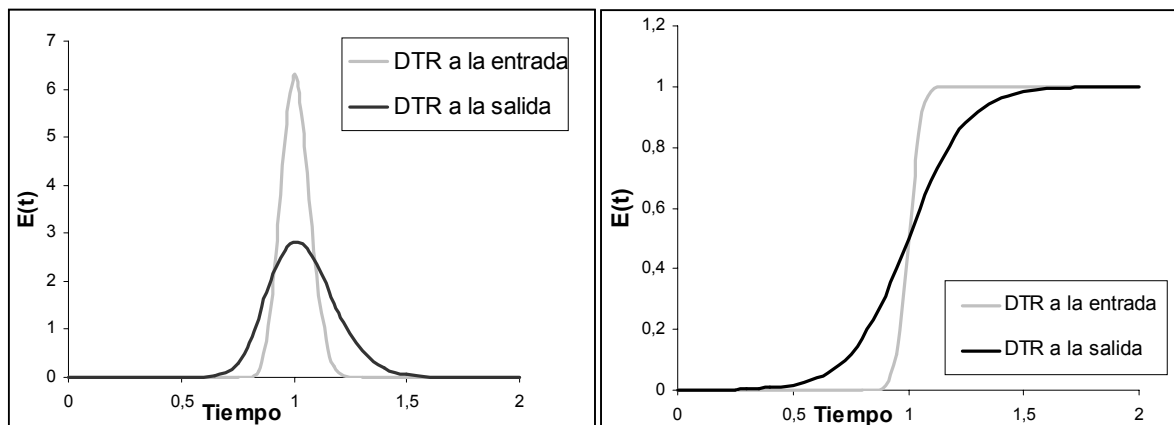


Las medidas de DTR en el reactor de tipo lecho transportado descendente (downer) se realizó con un catalizador de equilibrio de FCC, del cual una pequeña parte se coloreó con una solución de azul de metileno. El equipo utilizado para estas pruebas comprendía un reactor de vidrio de 1 metro, un depósito tubular de catalizador y una válvula de pinza que une reactor y depósito (figura 2.7). Consideramos que este montaje simula correctamente el reactor Microdowner en lo que respecta a la circulación de sólido. En el depósito de catalizador se introduce una capa de catalizador coloreado entre dos masas de catalizador blanco.

Cuando se alimenta el sólido al reactor en un determinado momento se produce un cambio de color y su duración se registró con dos cámaras de video, una a la entrada y otra a la salida del reactor (video 1 y 2).

Se realizaron dos tipos de pruebas: en el primer caso la cantidad de catalizador coloreado es muy pequeña, por lo cual la inyección de sólido coloreado se puede considerar como un pulso; en la segunda la cantidad de sólido es mayor y la introducción de sólido se considera como un escalón. La figura 2.8 ilustra el tipo de señal registrados a la entrada (video 1) y a la salida del reactor (video 2).

Figura 2.8 – Respuesta del reactor a un prueba de tipo pulso y de tipo escalón



En ambos casos existe ya una cierta dispersión del sólido coloreado a la entrada del reactor por las imperfecciones del sistema de alimentación de catalizador y el criterio de Peclet se calcula a partir de la fórmula¹:

$$\Delta\sigma^2 = \frac{\sigma_{salida}^2 - \sigma_{entrada}^2}{\tau^2} = \frac{2}{Pe} \quad (2.8)$$

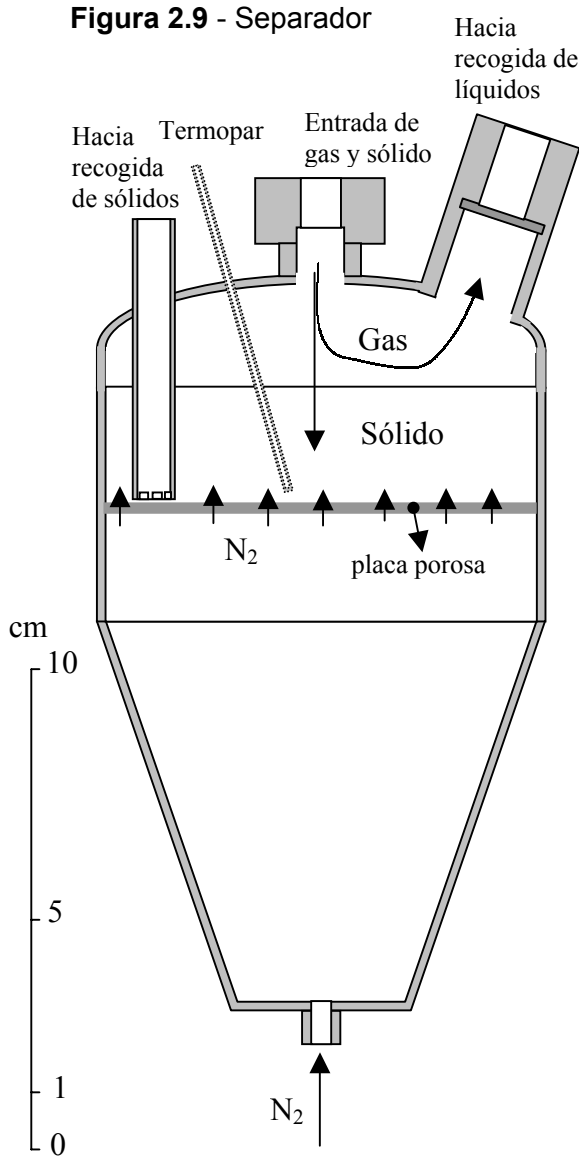
Tabla 2.4 – Valores de Pe bajo varias condiciones de reacción

Flujo de sólido, g/min	tipo de prueba	τ	$\Delta\sigma^2$	Pe
70	pulso	1.0	0.0266	75
40	pulso	1.5	0.0293	68
13	pulso	1.8	0.0217	92
70	escalón	1.0	0.0151	45
40	escalón	1.5	0.0083	74
13	escalón	2.1	0.0225	165

Debido a la imprecisión de las medidas, amplificada por el hecho de calcular el cuadrado de la varianza σ , los valores de Pe presentan una cierta dispersión alrededor de un valor medio de 80. Un valor que compara bien con las medidas efectuadas en plantas piloto de lecho transportado descendente (downer) que han reportado valores del orden de 100^{10} . En cuanto a plantas industriales de lecho transportado ascendente (riser) se han reportado¹¹ valores de Peclet entre 4 y 10, dichos valores han sido medidos por radiotrazado. Una comparación¹² de los modelos de flujo pistón ideal y modelo de dispersión axial ha mostrado que las diferencias entre ambos modelos en cuanto a rendimientos a gasolina y gases son inferiores a un 5% cuando el número de Peclet alcanza valores en torno a 100, pero llegan a ser de un 20% cuando el Pe tiene valores en el intervalo 5-10.

2.2.5-El separador

2.2.5.1 Construcción y principio de funcionamiento



La función del separador (figura 2.9) es facilitar una operación de separación del gas y del sólido lo más rápida y eficiente posible. En el procedimiento habitual se ha usado una temperatura de 460°C, inferior a la del reactor (que suele ser de 500 a 550°C), de tal manera que los productos de reacción y el sólido sufran un cierto enfriamiento a la salida del reactor. De esta forma se reduce la velocidad de las reacciones catalíticas, y sobre todo la velocidad de las reacciones térmicas no deseadas que se pudieran producir durante la etapa de separación, reacciones que conducen fundamentalmente a la producción de hidrógeno, metano y etano¹⁴.

El sólido se separa del gas por inercia: mientras el catalizador choca contra una placa porosa y se distribuye uniformemente sobre esa superficie, los gases se expanden en el separador y salen por un filtro que retiene las partículas de sólido que pueden quedar en suspensión y ser arrastradas por el gas.

El catalizador es fluidizado sobre la placa porosa por medio de gas desde la línea 90 (Figura 2.1). El caudal de gas a través de la placa porosa está ajustado de tal forma que la velocidad lineal del gas a través de la placa sea del orden de 1 centímetro por segundo, lo suficiente para fluidizar uniformemente el catalizador. En efecto, con la temperatura y

presión en el separador, y las propiedades de las partículas de sólido, la velocidad lineal mínima de nitrógeno para fluidizar el sólido está en torno a 0.2 milímetros por segundo.

El flujo de gas a través de la placa porosa durante la etapa de separación puede ser el mismo que el utilizado durante la reacción o se puede variar convenientemente. Se mide la temperatura del catalizador justo encima de la placa porosa. El volumen por debajo de la placa actúa como sección de precalentamiento para el gas de arrastre, mientras que el volumen superior se reduce a unos 400 ml para disminuir el tiempo de residencia de los gases y por lo tanto las reacciones de craqueo térmico.

Con el fin de evaluar la calidad de la separación se ha estudiado el efecto de tres variables: la temperatura del separador, la duración de la fase de separación y el flujo de gas de separación.

2.2.5.2 Influencia de la temperatura del separador

Se han realizado tres series de ensayos, con idénticas variables de operación salvo: la relación Catalizador-alimento (CTO), con el fin de variar la conversión, y la temperatura del separador: 460, 500 y 550°C. Los cambios en los diferentes rendimientos se pueden comparar a un mismo CTO, o sea a las mismas condiciones de reacción (salvo la temperatura de separación) o a misma conversión para observar los cambios de selectividad.

Como se puede observar en las figuras 2.10.a a 2.10.f, el incremento de 90°C de la temperatura en el separador aumenta notablemente el gas seco (+60%), aumenta 2 puntos el rendimiento a gas LPG, a costa de disminuir de 2 puntos el rendimiento de gasolina, 0.5 punto el coque, 0 a 0.5 punto el LCO y 1 punto el HCO. La disminución del rendimiento a coque se debe a una mejor desorción de la fracción más pesada de los productos. El aumento de gas LPG esta en la misma proporción para todos los compuestos, con lo que la olefinicidad de esta fracción, representada en las figuras 2.10.g y 2.10.h, cambia poco. Finalmente, el aumento de gas seco, si bien representa un fuerte aumento del craqueo térmico, sigue siendo muy minoritario frente al resto de productos.

2.2.5.3 Influencia de la duración de la fase de separación

Se han realizado dos series de ensayos en los cuales la única diferencia es la duración de la fase de separación, que se reduce de 60 a 30 segundos. Durante la fase de

reacción el catalizador también está fluidizado, con lo que el tiempo de separación es el tiempo mínimo que se queda fluidizado cualquier partícula de catalizador sobre la placa porosa. Sin embargo, las partículas de catalizador que atravesaron el reactor al principio del ensayo llevan fluidizadas el tiempo de reacción más el tiempo de separación.

Como se muestra en la figura 2.11, no hay cambio significativo en el rendimiento a coque. En cuanto al resto de productos, se obtiene solo un punto más de HCO y un punto menos de gasolina a un mismo CTO, siendo idéntico al caso base el resto de rendimientos. En resumen, el tiempo de separación de 60s bajo las condiciones usadas de flujo de nitrógeno de arrastre y temperatura es más que suficiente para desorber todo lo que puede ser desorbido a esta temperatura.

2.2.5.4 Influencia del flujo de arrastre

Respecto al caso base se redujo el flujo de arrastre en un 75%, pero la duración de la fase de separación se multiplicó por 4 para mantener constante el volumen total de gas utilizado durante dicha fase. Los cambios observados (véase la tabla 2.5) no son significativos, salvo para el coque y el gas seco. Se observa un aumento de un 10% de gas seco, debido en su mayor parte a hidrógeno y metano. Bernard et col.¹³ han mostrado en la unidad MAT que durante la fase de separación parte del coque se convierte en hidrógeno y metano. Con todo, la cantidad de gas seco adicional generada es despreciable y no afecta de manera visible al rendimiento de coque. Este último sube un 8% (o sea 0.5 puntos) cuando se disminuye el flujo de arrastre: sin duda se debe a una separación demasiado lenta que permite que parte de los hidrocarburos adsorbidos pasen a formar coque. Con todo, la cantidad de coque generada es demasiado pequeña como para afectar sensiblemente a los rendimientos de gasolina, LCO o HCO.

Tabla 2.5 – Comparación de rendimiento variando el caudal de gas de arrastre. Caso base 1333 ml/min, temperatura en el separador: 460°C

CTO 9, T= 510°C	Caso base	-75% caudal de N₂
Gas seco	0.95 +/- 0.03	1.07 +/- 0.03
LPG	20.7 +/- 0.5	20.4 +/- 0.5
Gasolina	40.5 +/- 0.5	40.0 +/- 0.5
LCO	16.7 +/- 0.5	17.0 +/- 0.5
HCO	14.5 +/- 0.5	14.7 +/- 0.5
Coque	6.2 +/- 0.2	6.7 +/- 0.2

Figura 2.10 – Influencia de la temperatura del separador sobre los rendimientos finales
 (■) 460°C, (▲) 500°C, (◆) 550°C

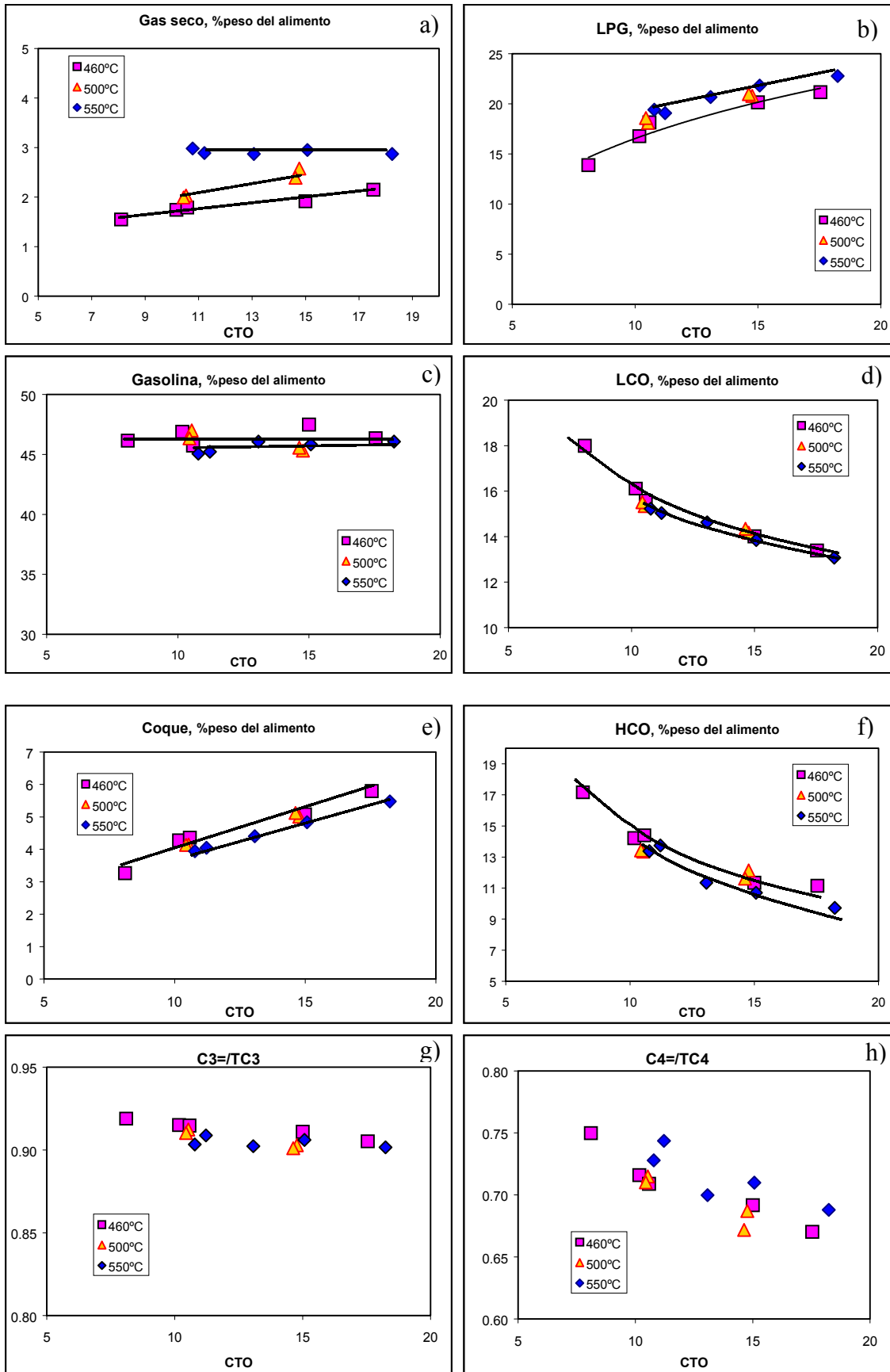
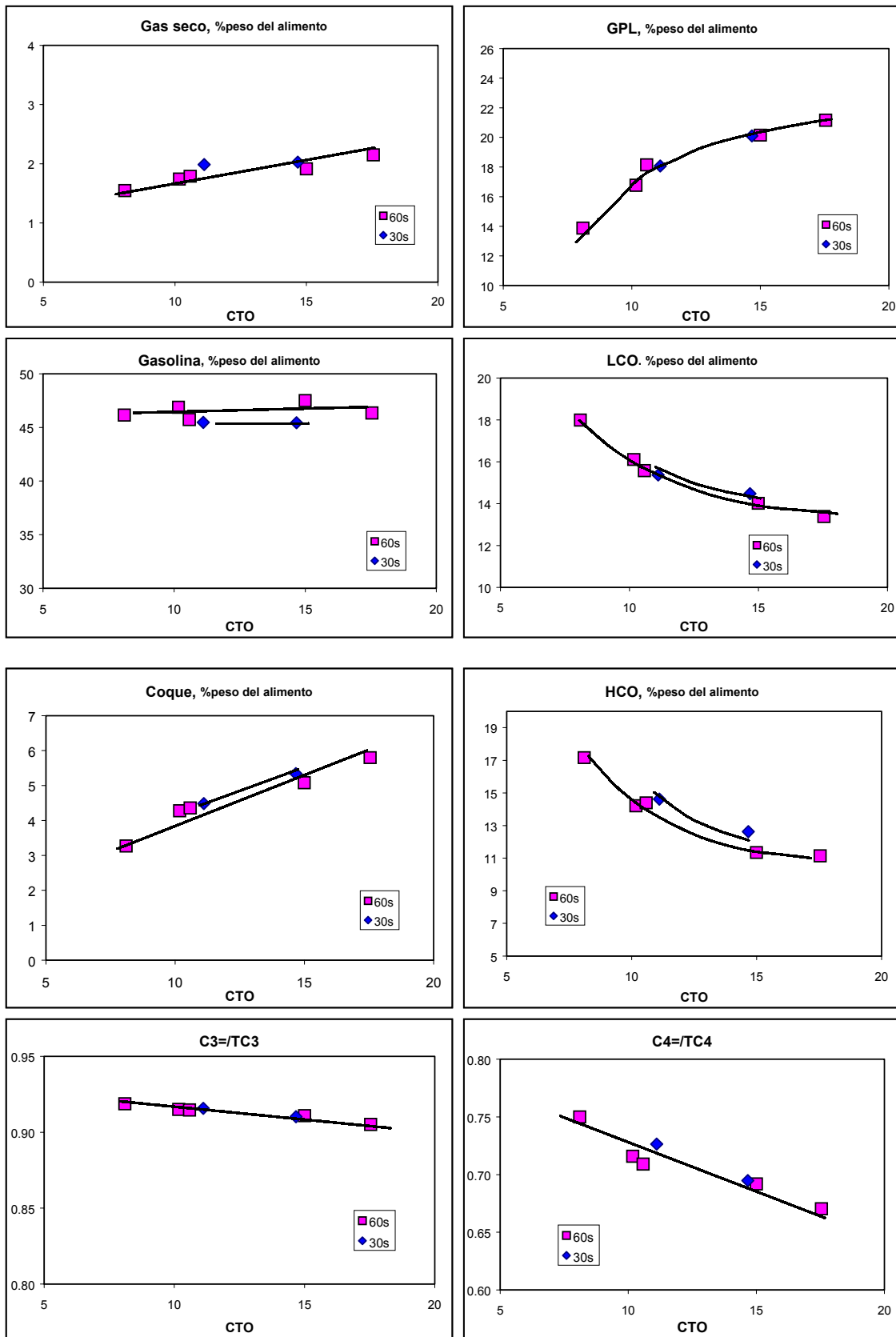


Figura 2.11 – Influencia del tiempo de separación en los rendimientos (◆) 30 s, (■) 60s



2.2.6 Choque térmico

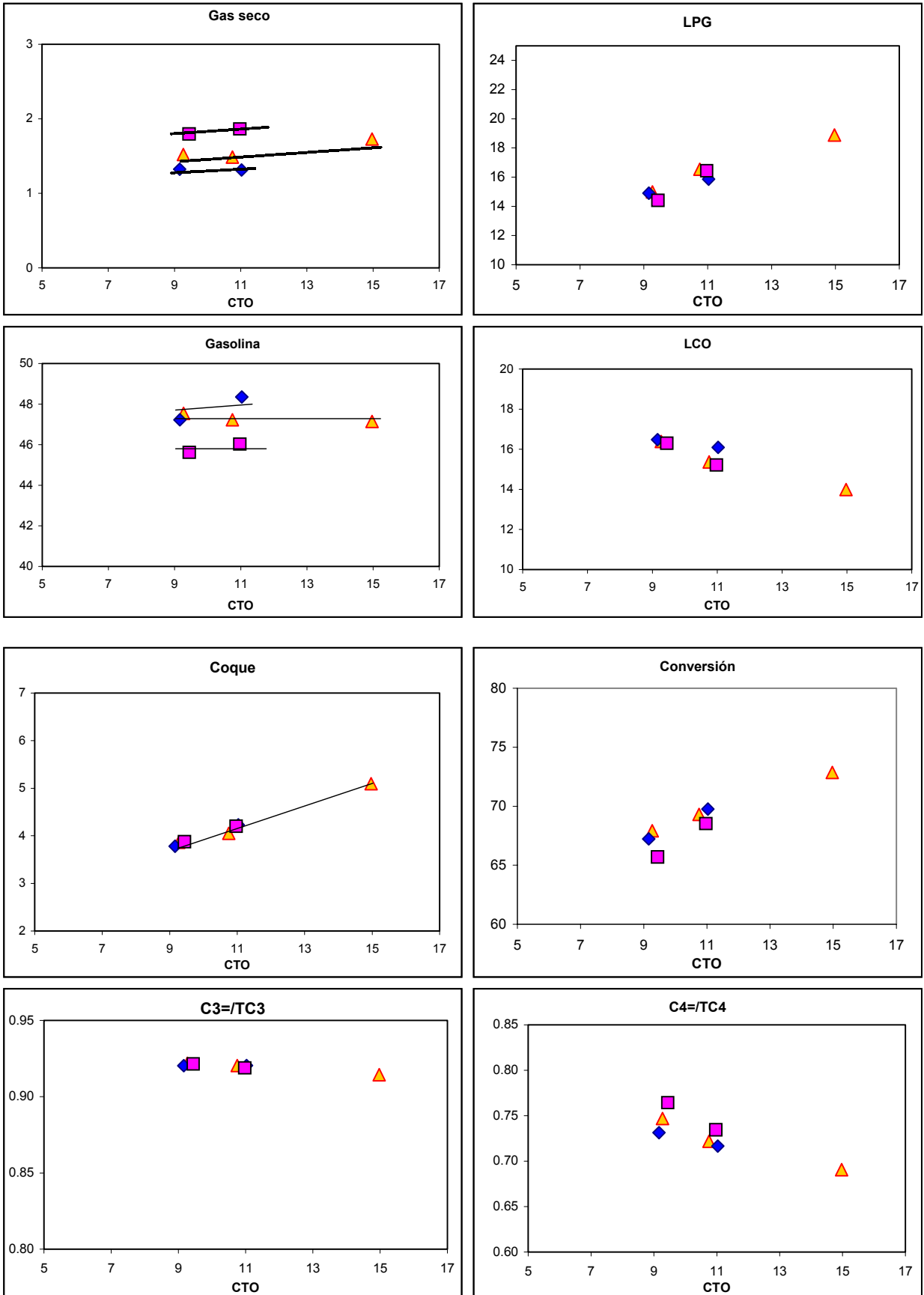
A diferencia de la mayoría de las unidades de laboratorio diseñadas para simular la reacción de craqueo catalítico^{1,2}, el Microdowner realiza el contacto de un gasóleo a una temperatura moderada (150-350°C) con un catalizador precalentado a temperaturas que son habituales en el regenerador de un FCC (650-750°C). De la misma forma que en la unidad industrial, se produce un choque térmico entre la carga fría y el catalizador recalentado. Se ha estudiado el efecto de variaciones en la amplitud del choque térmico, cambiando la temperatura de inyección de la carga y ajustando la temperatura del catalizador según los valores dados en la tabla 2.6, con el fin de mantener constante la temperatura de reacción.

Tabla 2.6 - Temperatura de la carga y del sólido para una reacción a 550°C y CTO 10

ensayo n°	A	B	C
T° de la carga	150	250	350
T° del catalizador	700	665	630
Choque térmico	+	base	-

Como se presenta en la figura 2.12, el aumento del choque térmico tiene como consecuencia una ligera disminución de la conversión, debido sobre todo a un rendimiento menor a gasolina, entre 1.5 y 2.0 puntos. Al mismo tiempo aumenta significativamente el gas seco (+25%), prueba del aumento de las reacciones de craqueo térmico, aunque sólo signifique un 0.4% en peso de la conversión. En cuanto al rendimiento a LPG no presenta variaciones significativas mientras que el rendimiento a coque no varía en absoluto. Al reducir el choque térmico se producen los efectos contrarios, pero con mucha menor intensidad: 10% menos de gas seco, y entre 0 y 1 punto más de gasolina, siendo el LPG y el coque idénticos. El choque térmico puede provocar ligeros cambios en la conversión ya que la carga no se vaporiza de forma uniforme: la parte pesada de la carga más fría tardará más en vaporizarse, lo cual puede reducir su conversión ya que se habrá dejado más tiempo a las primeras reacciones de craqueo para que formen coque, y por lo tanto desactiven más el catalizador. Por lo tanto puede disminuir el rendimiento a gasolina, mientras que el rendimiento a gas se mantiene debido al craqueo más severo de la parte ligera de la carga, ya que la temperatura inicial del catalizador es mayor. Esto se confirma también por la olefinicidad algo superior de la fracción C₄ cuando el choque térmico es mayor.

Figura 2.12 - Influencia del choque térmico sobre los rendimientos, a condicione iguales
 Temperatura de la carga: (◆) 150°C, caso A; (▲) 250°C, caso B; (■) 350°C, caso C



2.2.7 Craqueo térmico

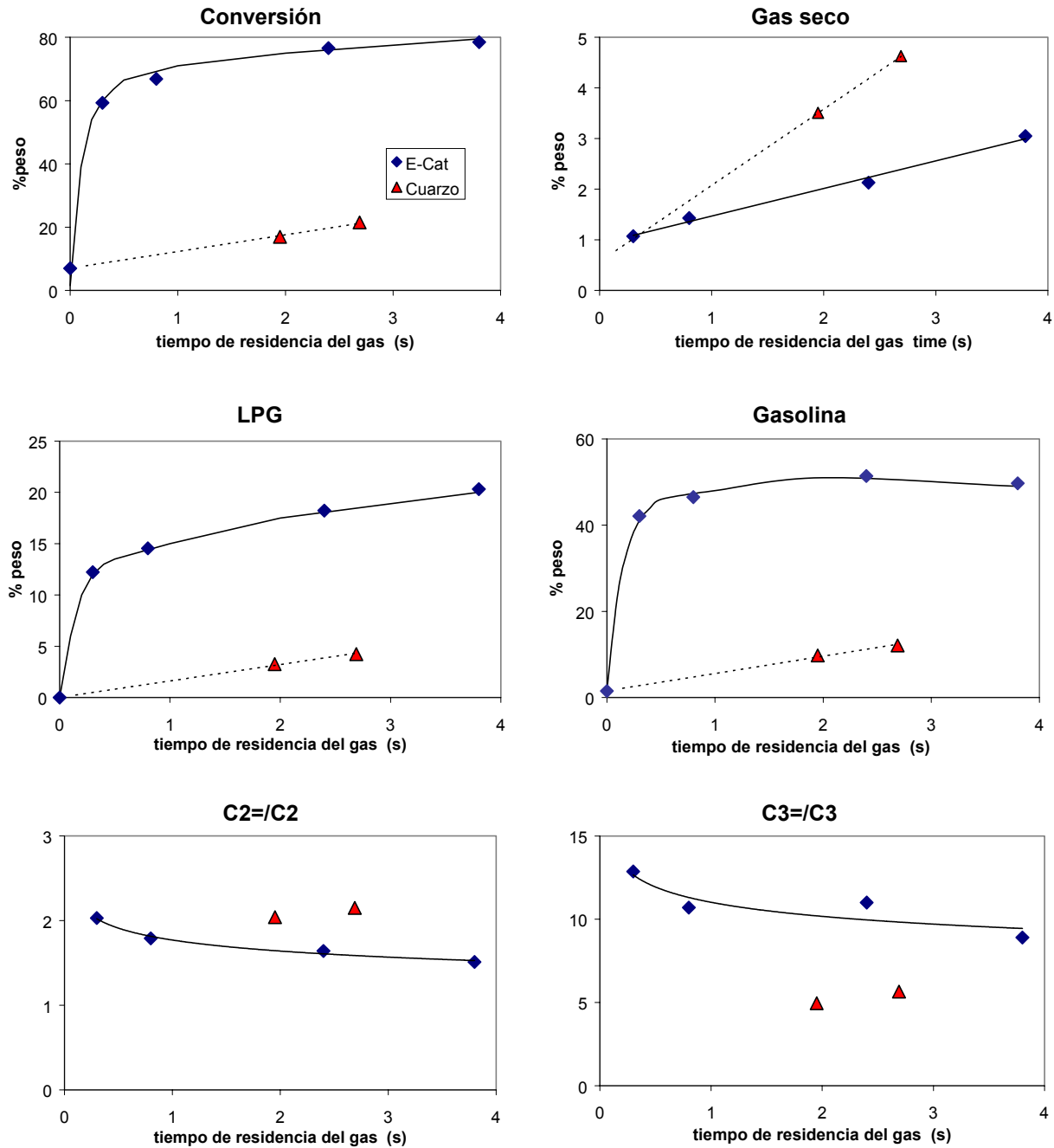
Se procesó la misma carga con un catalizador de equilibrio estándar y con partículas de cuarzo de un tamaño comprendido entre 100 y 250 μm , con un área superficial inferior a 0.1 m^2/g . Debido a la propia concepción del equipo, es necesario añadir un sólido que aporte calor para vaporizar el alimento y calentarlo a la temperatura de reacción, ya que en el caso contrario no se podría mantener constante la temperatura en el reactor.

En la figura 2.13 se presenta una comparación entre los rendimientos obtenidos con catalizador de FCC de equilibrio, E-Cat (craqueo catalítico y térmico) y con partículas de cuarzo (solamente craqueo térmico). Debido a la elevada temperatura de operación, 550°C, el craqueo térmico observado con cuarzo es importante, alcanzando hasta un 20% de conversión del gasóleo, pero sigue siendo muy inferior a la conversión con catalizador de equilibrio. La contribución del craqueo térmico en los experimentos con catalizador de equilibrio es por lo tanto muy inferior a la conversión observada con cuarzo. Con una conversión superior al 75 % durante la mayor parte del tiempo de residencia en el craqueo con catalizador de equilibrio, solamente un máximo del 25 % de la carga inicial está sometido al craqueo térmico, con lo que los rendimientos a productos de craqueo térmico con catalizador de equilibrio son por lo menos 4 veces inferiores a los obtenidos en el craqueo con cuarzo. Para un tiempo de residencia del gas de 3 segundos, la contribución del craqueo térmico a la conversión con catalizador de equilibrio es inferior al 5%.

El rendimiento a gas seco es menor cuando se usa el catalizador de equilibrio. Esto se debe a que en el craqueo con catalizador de FCC sólo un pequeño porcentaje de la alimentación (<20%) sufre craqueo térmico, siendo éste el principal contribuyente a la formación térmica de gas seco. La fracción LPG en el craqueo térmico está compuesta esencialmente de propano y propeno, con trazas de butenos. La relación eteno a etano es superior en el caso del craqueo térmico que en el catalítico, mientras que la relación propeno a propano es inferior. Este hecho puede ser debido a una alta producción de propeno por vía catalítica, mientras se produce mucho menos eteno, ya que su formación por vía catalítica implica la formación de un catión primario, menos estable.

El rendimiento a coque es casi nulo en el caso del craqueo térmico, lo cual se explica por el contenido muy bajo en contaminantes de la carga, y con un carbón Conradson de 0.3%. Además, el área superficial muy baja del cuarzo impide que se adsorben muchos hidrocarburos en la superficie, que podrían transformarse en coque.

Figura 2.13 – Comparación entre craqueo térmico (▲, cuarzo) y craqueo catalítico (◆, E-cat) en el Microdowner, CTO 11 y temperatura de reacción 823K



2.2.8 Influencia del tiempo de reacción – Reproducibilidad

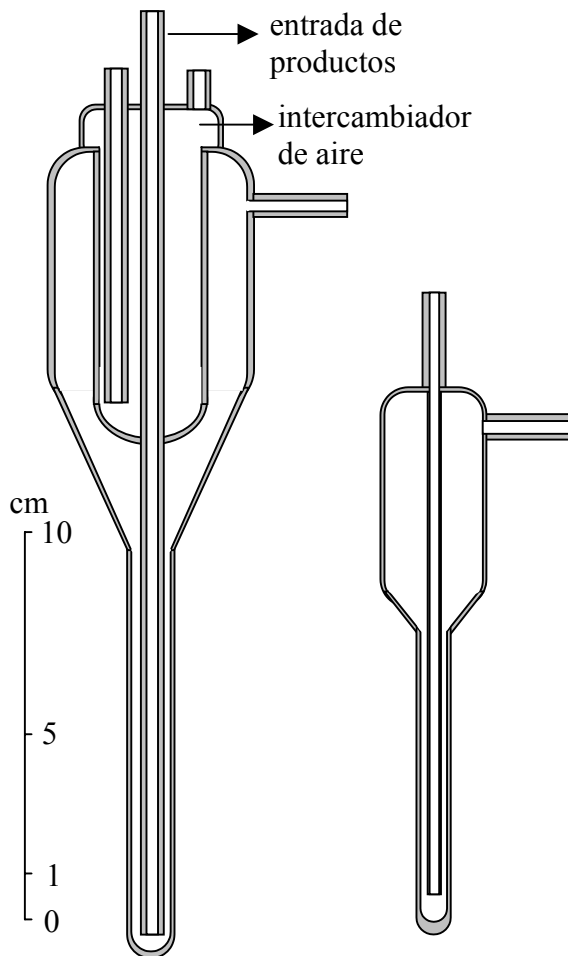
El mismo ensayo se repitió variando el tiempo de reacción, siendo el resto de condiciones de operación idénticas. Como se presenta en la tabla 2.7, las variaciones son mínimas incluso con una duración de la reacción de 22 segundos, y son lo bastante pequeñas como para ser atribuidos a errores generados por los equipos de análisis.

Tabla 2.7 – Reproducibilidad de los rendimientos con la duración del ensayo

Duración del ensayo	22	36	65
Temperatura de reacción		550°C	
CTO	11.05	10.75	10.57
Peso alimentado (g) Carga	2	3.6	6.5
Catalizador	22.1	38.7	68.7
Balance de masa	97.8	101.0	99.5
Conversión	69.27	69.31	68.58
Gas	17.62	18.03	17.86
Gasolina	47.23	47.72	46.64
Coque sobre catalizador	0.400	0.376	0.366
Olefinicidad LPG	0.78	0.79	0.80

2.2.9 Recogida de productos

Figura 2.14 – Trampas para líquidos / Sistema de recogida de productos del MicroDowner



El sistema de recogida de productos es similar en su diseño al sistema usado por la unidad MAT, pero consta de dos trampas para líquidos en vez de una, y de una bureta de gases que funciona por desplazamiento de agua. Debido al alto caudal de nitrógeno que sale del separador, se han colocado dos trampas (figura 2.14) para maximizar la recuperación de productos líquidos. La segunda trampa tiene el mismo diseño que la trampa de la unidad MAT, mientras que la primera tiene un diseño optimizado para el enfriamiento más efectivo de los gases a la salida del separador. Su tamaño es superior a la segunda trampa y contiene un intercambiador de calor que funciona con aire.

Las trampas se enfrían con baños a temperaturas de 0°C para el primer baño (agua y hielo) y de -20°C para el segundo (anticongelante comercial). Estas temperaturas se modifican si la conversión es baja, como por ejemplo en los ensayos de craqueo térmico, donde la conversión es inferior al 30%. En este caso la temperatura de los baños es de 40°C y 25°C respectivamente, ya que se debe evitar que las muestras líquidas, principalmente gasóleo no reaccionado, solidifiquen en las trampas durante la reacción, ya que ocasionaría una brusca subida de presión en la parte inferior de la unidad (separador, reactor) que el sistema de regulación de presión no sería capaz de compensar satisfactoriamente

2.3- Procedimiento experimental

2.3.1 Pretratamiento del catalizador

Antes de la primera utilización, los catalizadores comerciales usados en este estudio son tratados con aire durante 3 horas a 550°C para quitar las últimas trazas de coque. El catalizador regenerado en el Microdowner no necesita ese tratamiento ya que las condiciones de operación de regeneración in situ del sólido aseguran el quemado completo del coque sobre el catalizador.

Siempre que se carga sólido en el reactor se tamiza previamente para quitar las partículas de tamaño superior a 250 µm. Partículas más grandes podrían llegar a obstruir el orificio de salida del depósito. El sólido almacenado es aireado con nitrógeno (30 a 50 ml/min) a una temperatura mínima de 150°C con el fin de eliminar el agua adsorbida.

2.3.2 Etapas de un ensayo estándar

Un ensayo estándar consta de 5 etapas principales:

1. Rampa de calentamiento
2. purga con nitrógeno
3. reacción
4. separación
5. regeneración

1. Una vez el catalizador cargado en el depósito comienza la rampa de calentamiento. Simultáneamente se purgan las diferentes partes de la unidad con nitrógeno:

en el depósito por la línea (92) de aeración, en el reactor a través del inyector desde la línea (94), y en el separador por la línea (90) de gas de arrastre. Durante el calentamiento se preparan los baños para las trampas de líquidos y se purga la bureta de gases

2. Las trampas para líquidos se conectan a la salida del separador unos 20 minutos antes de la reacción para que se purguen de aire, y se regula la diferencia de presión al valor necesario para el CTO elegido. Cuando todas las temperaturas y flujos son estables se conecta la bomba de carga para que vaya cebando el circuito de carga y el precalentador de carga, lo que requiere entre 1 y 2 minutos. Al mismo tiempo se empieza a registrar el perfil de temperatura dentro del reactor, con una frecuencia de medición de 1Hz.

3. La reacción empieza cuando se activan las válvulas Ev2 (alimentación de carga hacia el reactor), Ev3 (llave de cierre sobre la línea de catalizador) y Ev4 (entrada de la bureta de gases). La duración de la reacción se limita entre el rango 30 - 120 segundos, ajustando el tiempo entre estos límites para que, a ser posible, se usen en torno a 40 gramos de catalizador para el ensayo. El límite inferior corresponde al tiempo mínimo para el que se considera que los rendimientos obtenidos son reproducibles, y el límite superior viene dado por el tamaño de la bureta de almacenamiento de gases. Durante la reacción, se anota el valor alcanzado por la presión en el reactor, que suele ser en torno a 1.07-1.15 bar absoluto.

4. Una vez finalizada la reacción, se desactivan las válvulas Ev2 y Ev3, manteniéndose los diferentes caudales de nitrógeno durante 60 segundos (fase de separación), tanto en la línea de presurización para separar los hidrocarburos adsorbidos sobre el catalizador como a través del inyector para evacuar los vapores de hidrocarburos que puedan quedar en el reactor.

5. A continuación se cierran todos los caudales de nitrógeno. Se cierra la línea (90) para aislar la parte inferior (reactor, separador) de la parte superior de la unidad (depósito de catalizador), la cual se abre a la atmósfera por el venteo. Las trampas del circuito de gases se desconectan y se sellan para la posterior recuperación y almacenamiento de las muestras de líquidos. La salida del separador se conecta al circuito de análisis de gases de combustión, que consta de un horno de oxidación y trampas de drierita y ascarita que adsorben el agua y el dióxido de carbono producidos por la combustión del coque. El horno realiza la transformación del CO producido en la combustión del coque a CO₂ sobre extrudados de cobre metálico a una temperatura de 350°C. La fase de regeneración dura 3 horas a una temperatura de 575°C, con un flujo de 500 ml/min de aire. Estas condiciones aseguran que el catalizador está totalmente regenerado después de la operación.

Una vez finalizada la regeneración se baja la temperatura a 400°C, se cierra la salida del separador y se conecta a la línea (97) un recipiente de un volumen de 4 litros, o sea 4 veces el volumen total del separador. Se sube la presión hasta 2 bares (absolutos) en el separador y se abre la llave que cierra la línea (97): el catalizador es arrastrado por la brusca despresurización hacia el recipiente de recuperación del catalizador. Repitiendo la operación varias veces se consigue sacar todo el catalizador almacenado en el separador. Una vez tamizado, el catalizador puede reciclarse al depósito de catalizador. En la tabla 2.8 se indican la duración aproximada de cada etapa de una reacción con el equipo usado en esta tesis, así como el tiempo total necesario para completar un ensayo.

Tabla 2.8 – Duración de cada etapa de un ensayo estándar

Etapa	Duración (s)
Calentamiento, preparación de las trampas	5000
Estabilización, purga	1200
Reacción	30-120
Separación	60
Recuperación de las muestras líquidas	300
Regeneración	10800
Recuperación del catalizador	1800
Total (ensayo único)	~ 5 h 30 min.
Total (sin la fase de calentamiento)	4 horas
Total (sin las fases de calentamiento y regeneración)	1 hora

2.3.6 Análisis de productos

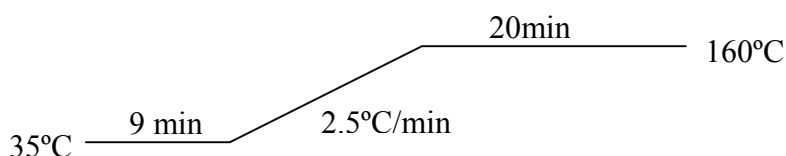
Después de cada ensayo se obtienen tres fracciones: gases (almacenados en la bureta); líquidos (recogidos en dos condensadores), y coque sobre el catalizador que se almacena en el separador.

2.3.6.1 Gases

Los gases se analizan en un cromatógrafo VARIAN 3800 equipado con tres detectores en paralelo. Un primer detector TCD permite cuantificar el hidrógeno separado con un tamiz molecular 5A (columna empaquetada de 1.8m), usando como gas portador argón. Un segundo detector TCD permite cuantificar el nitrógeno con un tamiz molecular 13X (columna empaquetada de 0.7m), usando como gas portador helio. Ambas columnas tienen columnas de protección (0.6m Hayesep R y 3m Hayesep A respectivamente) para que los hidrocarburos más pesados que el etano no entren en las columnas de análisis. Un

detector FID cuantifica individualmente los hidrocarburos C₁-C₅, que son separados sobre una columna capilar Al₂O₃ PLOT de 50m, con helio como gas portador. Los hidrocarburos C₆⁺ son retenidos sobre una columna empaquetada Chrompak P-AW que precede a la columna capilar. Después de salir los hidrocarburos C₅ de esta columna, se invierte el flujo de gas portador en esta columna y los productos C₆⁺ desorbidos se envían directamente al FID, donde son detectados como un pico único antes de que salga el metano de la columna capilar. El muestreo de gas se realiza con 3 bucles de 0.25 cm³ montados en serie que alimentan cada una de las líneas de detección. Las condiciones de análisis fueron las siguientes:

- Válvula de muestreo: 200°C
- Detectores: TCD 200°C
FID 300°C
- Rampa de calentamiento del horno de la columna (34.75 min):

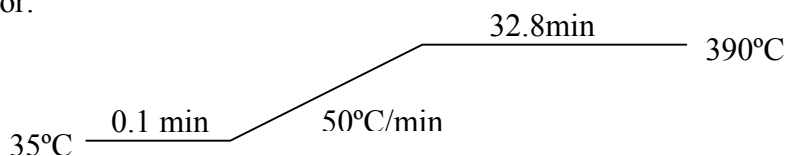


La composición de los gases, y el volumen total de gases en la bureta permiten calcular el peso de cada hidrocarburo o clase de hidrocarburo en la fase gas. Las fracciones C₅ y C₆⁺ presentes en la fase gas se añaden por cálculo a la gasolina recogida en las trampas líquidas.

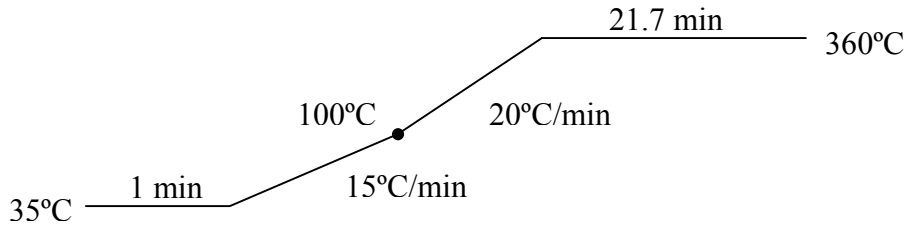
2.3.6.2 Líquidos

Los líquidos se analizaron según el método ASTM-D2887 usando un cromatógrafo VARIAN 3800 y una columna capilar Restek MXT-2887 de 10m con un relleno de dimetilpolisiloxano. Las condiciones de análisis fueron las siguientes:

- Inyector:



- Rampa de calentamiento del horno de la columna (40 min.):



- Detector: 400°C, Rango 10

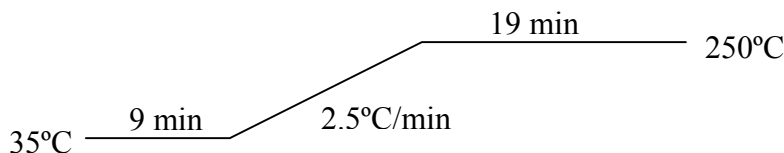
Los productos se reparten en diferentes fracciones presentadas en la tabla 2.9:

Tabla 2.9 – Definición de las fracciones para destilación simulada

Fracción	Numero de carbonos	Temperatura de ebullición
Gasolina ligera	5-9	Hasta 150.8°C
Gasolina pesada	10-12	150.8-216.1°C
LCO (diesel)	13-20	216.1-343.9°C
HCO (residuo)	> 20	Superior a 343.9°C

Adicionalmente algunas muestras han sido analizadas por el método PIONA para obtener una composición detallada de la fracción gasolina. Los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo VARIAN 3900 equipado con un detector tipo FID y una columna capilar PETROCOL 100 de 100 metros de longitud y 0.25 mm interno y fase de metil-silicona. Las condiciones de análisis fueron los siguientes:

- Inyector: 250°C
- Detector: 300°C, Rango 12
- Factor de split: 200
- Rampa de calentamiento del horno de la columna (120min.):



El análisis de los cromatogramas se realizó con el software DHA 5.5 comercializado por VARIAN, los diferentes compuestos individuales identificados se reagruparon según su clase (Parafina – Isoparafina – Nafteno - Olefina – Aromático) y el número de carbonos en su estructura.

2.3.6.3 Sólidos

El catalizador recuperado del separador se pesa para obtener la relación catalizador a alimento exacta durante el ensayo. El coque sobre el catalizador se determina quemándolo después de la fase de separación y recogiendo el agua y el CO₂ en los gases de combustión sobre unos filtros de drierita y ascarita respectivamente. Se deduce la cantidad de coque mediante la relación:

$$\text{masa de coque} = (\text{gramos de CO}_2) \cdot 12/44 + (\text{gramos de agua}) \cdot 2/18$$

2.4 Balance de materia

De los análisis de los diferentes productos se deduce el balance de materia:

$$\text{Balance (\% peso)} = (\text{masa de Gases} + \text{masa de líquidos en las dos trampas} + \text{masa de coque}) / \text{masa alimentada}$$

Se consideran válidos los experimentos en los cuales el balance de materia está en el intervalo 95-105% de la masa alimentada.

El rendimiento en peso a cada producto Y_i se calcula frente a la masa total de productos recogida:

$$Y_i = \frac{m_{\text{producto}}}{\sum m_{\text{producto}}} \cdot 100$$

La conversión X se define, de manera general para el craqueo de gasoil, como la suma de los rendimientos a gases, incluyendo el gas seco, gasolina y coque. Se suele definir la conversión total como la suma de la conversión y la fracción LCO. En el craqueo de nafta se define generalmente la conversión como la suma de los rendimientos a gases y coque.

En algunos casos se considera la selectividad a productos, que se define como el rendimiento al producto i dividido por la conversión X :

$$S_i = \frac{Y_i}{X} \cdot 100$$

2.5 – Bibliografía

-
- ¹ H. DeLasa, Patente US nº5,102,628 (1992)
- ² M. P. Helmsing, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Chemical Engineering Science*, 51 vol.11 (1996) 3039-3044,
- ³ J. Soler, J.M. Lopez Nieto, J. Herguido, M. Menéndez, J. Santamaría; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1997) 90-97
- ⁴ J.A. Talman, R. Geire, L. Reh, *Chemical Engineering Science*, 54 (1999) 2123-2130
- ⁵ W. Resnick, Y. Heled, A. Klein, E. Palm; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5 (1966) 392-396
- ⁶ Documentación técnica Spraying System Company <http://www.spray.com>
- ⁷ K.R. Westertep, W.P.M. Van Swaaij, A.A.C.M. Beenackers, *Chemical Reactor, design and operation*, Ed. John Wiley and Sons (1987)
- ⁸ J. Villermaux, *Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs*, Ed. Lavoisier (1993)
- ⁹ R.H. Perry, *Chemical Engineer's Handbook*, Eds. McGraw-Hill (1963)
- ¹⁰ Z. Wang, D. Bai, Y. Jin, *Powder Technology*, 70 (1992) 271
- ¹¹ P. Turlier, M. Forissier, P. Rivault, J.R. Bernard, *Fluid Catalytic Cracking III, ACS n°571*, cap. 8 (1994)
- ¹² M.P. Helmsing, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Chemical Engineering Science*, 51 (1996) 3039-3044
- ¹³ J.R. Bernard, P. Rivault, D. Nevicato, I. Pitault, M. Forissier, S. Collet, *Fluid Cracking Catalysts*, Marcel Dekker 74, Chapter 11 (1998).

Capítulo 3

Comparación del Microdowner con
otras unidades de laboratorio en el
craqueo de gasóleo de vacío

3.1 - Introducción

La unidad de laboratorio más utilizada para la evaluación de catalizadores de FCC es el ensayo de Microactividad (MicroActivity Test, MAT) por su tamaño reducido y su facilidad de uso. Las limitaciones fluidodinámicas de esta unidad hace necesario corroborar el resultado de la evaluación de catalizadores obtenidos en esta unidad con ensayos en planta piloto, usando por ejemplo una planta piloto DCR (Davison Circulating Riser). Desgraciadamente, la mayoría de laboratorios no pueden contar con una planta piloto debido a los altos costes de construcción y mantenimiento. Por ello existe la necesidad de una unidad de laboratorio capaz de generar esquemas de rendimiento similares a los obtenidos en una planta piloto con una composición más similar de cada fracción, en especial el contenido en olefinas de las fracciones LPG y gasolina, teniendo además una facilidad de uso y un tamaño comparable al de una unidad MAT. En este capítulo se comparan aquí los resultados de craqueo obtenidos por las dos unidades clásicas de evaluación de catalizadores, MAT y DCR, con los obtenidos en la unidad MicroDowner descrita en el capítulo anterior.

3.2 - Experimental

3.2.1 Unidades empleadas

Se han comparado los rendimientos obtenidos en el craqueo de gasóleo de vacío en 3 unidades para la evaluación de catalizadores:

- una unidad MAT estándar, construida según la norma ASTM D3907, con condiciones de operación modificadas¹,
- una unidad DCR licenciada por Grace Davison²,
- la unidad Microdowner descrita en el capítulo anterior.

La unidad MAT está controlada automáticamente y puede realizar varios ciclos reacción/regeneración sin intervención de un operador. El reactor y el sistema de recogida de productos son similares a los descritos en la norma ASTM D3907, siendo la principal diferencia respecto a la norma el uso de una válvula multi-puertos que permite dirigir los efluentes de la reacción al recogemuestras adecuado entre un total de 8 recogmuestras. Los gases correspondientes a cada reacción se analizan después de la reacción durante la etapa de regeneración del catalizador.

El DCR es una unidad licenciada por Davison Chemical División de W.R. Grace, Columbia, MD, USA al Centro de Investigaciones de CEPSA, Madrid. El CTO de cada ensayo se ajusta con el caudal de catalizador en el reactor, siendo la temperatura del catalizador constante a 1008K (735°C). Para mantener la temperatura de reacción cuando varía el CTO se ajusta la temperatura de precalentamiento del gasóleo. El caudal de alimento, junto con los caudales de dispersantes (nitrógeno y vapor de agua) han sido ajustados para que el tiempo de residencia de los hidrocarburos sea cercano a 2 segundos.

Las principales características de las unidades y variables de operación pertinentes en este estudio se resumen en la tabla 3.1. La técnica MAT, ampliamente usada para selección de catalizadores y medidas cinéticas tiene como diferencia fundamental con las otras dos unidades que mantiene el catalizador en un lecho fijo, mientras las otras dos unidades usan un lecho transportado. Como consecuencia, y como se describe más adelante, el tiempo de residencia mayor del sólido en el reactor, y por consiguiente la mayor velocidad espacial, potencia las reacciones secundarias como las reacciones de transferencias de hidrógeno. Por el propio principio de su funcionamiento cabe esperar que el Microdowner proporcione rendimientos y selectividades más cercanos al DCR que al MAT.

Tabla 3.1 - Elementos comparativos de las unidades y condiciones experimentales en cada procedimiento, referidos a este estudio

Unidad	MAT	DCR	MD
Tipo de lecho	fijo	transportado ascendente	transportado descendente
Operación	transitoria	estacionaria	pseudo- estacionaria
Dimensiones del reactor (D x L, cm)	1.5 x 3	1.3 x 350	0.9 x 100
Dilución (diluyente/carga)	no	2	1.3
Tiempo de residencia del sólido (s)	30	2-3	0.3-2
CTO	2-6	4-10	4-20
WHSV (h ⁻¹)	20-60	150-400	180-1500
Presión (bar) total	1.2-1.4	2.0	1.1
inicial de gasóleo	1.2-1.4	0.67	0.44
T° catalizador (K)	823	1008	914-1020
T° alimento (K)	323	443-673	523
T° separador (K)	823	773	733
Caudal de alimento (g/min)	1-3	22.5	1.3-10
Caudal de sólido (g/min)	-*	90-220	10 -120

* lecho fijo de 3 gramos de catalizador

3.2.2 Catalizador y alimento

El gasóleo de vacío y el catalizador de equilibrio son comerciales. El catalizador contiene zeolita Y con una baja celda unidad y cristalinidad, típicas de un catalizador de equilibrio de una planta industrial (tabla 3.2). En cuanto al gasóleo, no contiene muchos contaminantes como lo muestra su bajo contenido en azufre y el bajo valor de Carbon Conradson (tabla 3.3).

Tabla 3.2 – Propiedades del catalizador de equilibrio

Tierras raras (%peso)	2.7
Celda unidad (nm)	2.430
Superficie BET (m ²) microporos	80
mesoporos	34
Cristalinidad (ref. CBV 8020) %	11

Tabla 3.3 – Propiedades del gasoleo de vacío

Densidad a 288K (g/cm ³)	0.9081					
Punto de anilina (%peso)	88.6					
Azufre (%peso)	0.35					
Nitrógeno (ppm)	1614					
Peso molecular (g/mol)	464					
Viscosidad (c.s. a 373K)	7.22					
Índice de refracción a 340K	1.485					
Carbon Conradson (% peso)	0.15					
K _{UOP}	12.11					
Curva de destilación según el método ASTM D-1160 (K)						
% peso	5	10	30	50	70	90
K	638	673	704	729	763	824

3.2.3 - Cálculo del tiempo de residencia y velocidad espacial

Es conveniente distinguir entre tiempo de residencia del gas y del sólido ya que no se desplazan a la misma velocidad en un reactor de lecho transportado.

El tiempo de residencia del gas se calcula a partir del volumen del reactor y de los caudales volumétricos de gas y sólido que pasan a través de el:

$$t_{res,gas} = \frac{L \cdot S_{reactor}}{Q_{gas} + Q_{sólido}} \quad (3.1)$$

El caudal volumétrico de sólido es muy inferior al caudal volumétrico de gas, y se desprecia en el cálculo del tiempo de residencia del gas. El caudal de gas es la suma de los gases inertes (nitrógeno más eventualmente agua) y de los hidrocarburos, cuyo volumen

aumenta a lo largo del reactor debido a las reacciones de craqueo. El incremento de moles debido al craqueo se expresa a través del factor de expansión ε definido a partir de los rendimientos a productos definidos en el apartado 2.9 como³:

$$\varepsilon = R_{\text{HCO}} + 2 \cdot R_{\text{LCO}} + 40/9 \cdot R_{\text{gasolina}} + 40/3 \cdot R_{\text{gas}} \quad (3.2)$$

y el caudal de gas en cualquier punto del reactor como:

$$Q_{\text{gas}} = Q_{\text{inertes}} + \varepsilon \cdot Q_{\text{gasóleo}}^0 \quad (3.3)$$

$$Q_{\text{gasóleo}}^0 = \frac{R \cdot T}{P \cdot M_0} \cdot W_0 \quad (3.4)$$

siendo $Q_{\text{gasóleo}}^0$ el caudal de gasóleo vaporizado a la entrada del reactor, W_0 el caudal en peso de gasoleo, M_0 la masa molecular media del gasóleo, P y T la presión y temperatura dentro del reactor. El volumen de hidrocarburos varía continuamente a lo largo del reactor, y predecir su valor exacto en cada punto necesitaría el uso de un modelo cinético adecuado. Por ello se aproxima el valor medio del caudal de hidrocarburos a lo largo del reactor en base a los caudales de entrada y salida (cual composición está conocida) mediante la relación:

$$Q_{\text{gas,medio}} = 0.2 \cdot Q_{\text{gas,entrada}} + 0.8 \cdot Q_{\text{gas,salida}} \quad (3.5)$$

con lo cual el tiempo de residencia del sólido viene estimado simplemente por:

$$t_{\text{res,gas}} = \frac{L \cdot S_{\text{reactor}}}{(0.2 + 0.8 \cdot \varepsilon_{\text{salida}}) \cdot Q_{\text{gasóleo}}^0 + Q_{\text{inertes}}} \quad (3.6)$$

El tiempo de residencia del sólido se calcula en relación con el del gas. Las partículas de sólido se desplazan con respecto al gas con una velocidad definida como la velocidad terminal de caída libre V_t :

$$V_t = \frac{d_p^2 g (\rho_s - \rho_g)}{18 \mu_g} \quad (3.7)$$

Se ha comprobado por cálculo que el sólido entrando al reactor alcanza muy rápidamente la velocidad de caída libre respecto al gas, con lo cual se estima del tiempo de residencia del sólido como:

$$t_{\text{sólido}} = \frac{1}{\frac{1}{t_{\text{gas}}} + \frac{V_t}{L}} \quad (3.8)$$

Aunque sea sólo una estimación ofrece una buena aproximación del tiempo de residencia del sólido en el reactor.

Una vez obtenido el tiempo de residencia del sólido se puede calcular la velocidad espacial:

$$\text{WHSV (h}^{-1}\text{)} = \frac{3600}{\text{CTO} \cdot t_{\text{sólido}}} \quad (3.9)$$

o en el caso de un lecho fijo:

$$\text{WHSV (h}^{-1}\text{)} = \frac{3600}{\text{CTO} \cdot \text{TOS}} \quad (3.10)$$

lo cual da una indicación de la cantidad de catalizador disponible por cada fracción de carga. Debido a la desactivación del catalizador, el nivel de conversión no será relacionado directamente a la velocidad espacial, ya que la conversión depende también de la desactivación del catalizador. Además se observarán diferencias según el tipo de lecho usado (lecho fijo frente a lecho fluidizado⁴).

3.3 - Resultados

3.3.1 - Comparación MAT y planta piloto:

Las diferencias de selectividad entre MAT y plantas piloto tipo DCR han sido ya descritas⁵, y son consecuencia de la diferencia de tiempo de contacto entre las dos unidades. El tiempo de residencia del catalizador, mucho más largo en la unidad MAT potencia las reacciones que conducen a la formación de coque, afectando la selectividad a coque y también a la actividad del catalizador. Este efecto es más perjudicial cuando mayor sea la tendencia de un catalizador a formar coque. Así, los catalizadores de matriz activa dan una distribución de productos mucho más favorable en la planta piloto que en la unidad MAT, donde están penalizados por su rendimiento muy alto a coque. Lo contrario ocurre con los catalizadores de matriz inerte. El uso de cargas residuales amplifica este fenómeno ya que propician la formación de coque. Así, con una carga residual, la distribución de productos es más favorable en planta piloto con un catalizador con matriz activa, mientras que en el MAT, los catalizadores con matriz inerte dan mejores resultados.

Finalmente, para todas las cargas y catalizadores, y a conversión similar, se produce más hidrógeno en MAT, y menos olefinas tanto en la fracción LPG como en la fracción gasolina. Las reacciones de transferencia de hidrógeno saturan las olefinas y transforman los naftenos en aromáticos. En cuanto a la conversión se alcanza el mismo nivel con CTO inferiores a los de la unidad DCR debido al largo tiempo de contacto en el MAT.

La figura 3.1 presenta la conversión según el CTO, para las tres unidades. En el caso del MicroDowner se presenta la conversión a varios tiempos de residencia del sólido calculado por la ecuación (3.6). La gran diferencia de tiempo espacial entre el MAT y las dos unidades de lecho transportado (figura 3.2) ilustra la importancia de la desactivación en la unidad MAT. Siendo el contenido en coque del catalizador muy superior en la unidad MAT, la actividad media del catalizador durante el ensayo es más baja y se necesita un tiempo espacial mucho mayor para alcanzar la misma conversión.

Los rendimientos a productos presentados en las figuras 3.3 a 3.6 están de acuerdo con las pautas detalladas anteriormente entre MAT y las unidades de lecho transportado: la unidad MAT produce más hidrógeno y menos olefinas, tanto en la fracción LPG como en la fracción gasolina, más coque, y un rendimiento a gasolina algo menor.

3.3.2 - Comparación Microdowner – MAT

Siendo el Microdowner una unidad de lecho transportado, semejante en su funcionamiento a la planta piloto DCR, las diferencias observadas en las selectividades respecto a la unidad MAT son similares a las diferencias existentes entre la planta piloto y la unidad MAT. Para alcanzar la misma conversión, las relaciones catalizador a gasóleo son más altas para el Microdowner debido a los tiempos de residencia del sólido más cortos, y lógicamente las selectividades son más cercanas al DCR que al MAT.

La selectividad a gas seco es superior en MAT, lo cual puede ser sorprendente visto que se pone en contacto el gasóleo con un catalizador a una temperatura mucho más alta en el Microdowner (900-1000 K) que en el MAT (823 K) donde el sólido está a la temperatura de reacción. Bernard y col.⁶ han demostrado que parte del gas seco generado en el MAT proviene de la fase de agotamiento, posterior a la fase de reacción, durante la cual la descomposición térmica del coque produce esencialmente hidrógeno y metano a la temperatura de operación habitual del MAT. Dicha reacción afecta de manera leve el rendimiento a coque (disminución del 10%) y de manera más importante al de gas seco (+30%), por ser este último 3 veces inferior al de coque. En el Microdowner no tiene lugar

esta descomposición por la menor temperatura del separador, salvo si se usan temperaturas superiores en el separador (apartado 2.2.5.1 de esta tesis).

La selectividad a coque es mucho menor para el Microdowner, como lo indica el contenido de coque sobre el catalizador (Figura 3.5).

El coque proviene de varias fuentes^{7,8,9}:

- adsorción fuerte de moléculas polares de la carga, como por ejemplo los compuestos nitrogenados, sobre todo tipo de sitios ácidos, lo que da lugar al denominado coque de ensuciamiento
- Retención de hidrocarburos sobre sitios ácidos muy fuertes, denominado coque de adsorción
- Formación de coque por reacciones catalíticas (coque catalítico)

El primero es independiente del CTO y de la conversión, el segundo depende únicamente del CTO, y el último depende del nivel de conversión. El largo tiempo de residencia del catalizador en el MAT favorece la aparición de coque catalítico hasta un valor máximo de 1.5-2.5% peso sobre el catalizador¹⁰, donde el catalizador está muy desactivado y no se forma más coque. En cambio, el corto tiempo de residencia en el Microdowner (y del mismo modo en el DCR) no permite la aparición de grandes cantidades de coque catalítico y el coque está formado principalmente por coque de ensuciamiento y de adsorción. Este último dato explica también la ligera bajada del valor de coque sobre el catalizador cuando se aumenta el CTO, ya que el coque de ensuciamiento (que depende del alimento y no depende del CTO) se tiene que repartir sobre una cantidad superior de catalizador, mientras que el porcentaje de coque de adsorción por peso de catalizador permanece constante. Hay un ligero aumento del rendimiento a coque para tiempos de residencia de 1.7 y 2.0 segundos (figura 3.6, rendimientos frente al CTO), lo que podría deberse a la aparición de cantidades significativas de coque catalítico a partir de estos tiempos de residencia.

La selectividad a gas LPG es globalmente similar entre MAT, Microdowner y DCR, pero presenta remarcables diferencias en las selectividades a los diferentes componentes de la fracción C₄. Una evaluación correcta de los rendimientos a butenos, y en especial isobuteno reviste interés ya que la demanda de olefinas para la fabricación de la gasolina reformulada (a través de los procesos de alquilación o eterificación) o bien para componentes bases de la industria está al alza. La selectividad a butenos en el MD es superior a la observada en MAT, especialmente en el caso del isobuteno, mientras que la selectividad a los butanos es inferior. La formación de butanos se realiza a través de reacciones de transferencia de hidrógeno entre los butenos (siendo el isobuteno el más

afectado) y naftenos¹¹ o precursores de coque. De esta manera se producirían iso- y normal butano, aromáticos o coque. Al ser mayor la velocidad espacial en el MAT, hay más oportunidad para que tengan lugar reacciones bimoleculares como la transferencia de hidrógeno. Es interesante notar que la selectividad total a C₄ es parecida en ambas unidades, mientras que la selectividad a butenos es mucho más alta en el Microdowner: en ambos casos el rendimiento a la fracción C₄, o sea el número de reacciones de craqueo, es similar, pero se forman más butanos a partir de los butenos en el MAT. Esto se podría explicar por una sensibilidad mayor a la desactivación por coque de las reacciones primarias (craqueo) frente a las secundarias (transferencia de hidrógeno).

La selectividad a propeno no presenta cambios sensibles entre las dos unidades. En cambio el propano presenta una selectividad menor en el Microdowner, como ocurre con los butanos.

Los mismos factores que afectan a la composición del LPG también afectan a la composición de la gasolina: mayor cantidad de olefinas y naftenos y menor cantidad de aromáticos y parafinas, como muestra la tabla 3.4. El craqueo de parte de las olefinas podría también explicar el rendimiento menor de gasolina obtenido en el MAT.

Tabla 3.4 – Distribución de productos en la gasolina a 75% de conversión

Fracción C ₅ -C ₁₂	MAT	MD
Parafinas	25.4	20.6
Olefinas	4.4	20.0
Naftenos	10.5	12.9
Aromáticos	59.7	46.5

MAT: TOS=30s; MD: $t_{res}=0.8s$

En cuanto a los rendimientos a LCO y HCO, no hay diferencias significativas de selectividad entre las tres unidades.

3.3.3 - Comparación MD y planta piloto

Siendo similar el funcionamiento de ambas unidades es de esperar que bajo las mismas condiciones de temperatura, CTO y tiempo de residencia se obtuvieran resultados similares. Los rendimientos a LPG, gasolina, LCO, HCO, coque, con una conversión del 75 %, son muy similares, así como el rendimiento de coque sobre catalizador (Tabla 3.5).

El rendimiento a gas seco es algo más elevado en el DCR, probablemente debido a una mayor temperatura y al tiempo de residencia más largo de los hidrocarburos en el

separador del DCR, propiciando cierto craqueo térmico de los productos. Por la misma razón el rendimiento a gasolina es algo superior y el rendimiento a propano y butanos es algo inferior en el Microdowner. Como se mostró en el apartado 2.2.5.1, un aumento en la temperatura del separador produce un incremento del rendimiento a gas seco a costa de una disminución en el rendimiento a gasolina, sin cambio en el rendimiento a LPG.

La tabla 3.5 muestra dos maneras distintas de aproximarse al DCR: en condiciones similares (CTO=9 y tiempo de residencia de 2 segundos) o a tiempo corto y CTO más elevado (CTO=17 y tiempo de residencia de 0.8 s). Al trabajar a un mayor CTO y un tiempo de residencia más corto, se observa una selectividad a LPG más elevada, menos selectividad a gasolina y más a coque a pesar de que el coque sobre catalizador sea algo inferior. Esto sugiere que la actividad del catalizador menos desactivado es superior para la formación de gases y coque.

Tabla 3.5 –Comparación a 75% de conversión entre DCR y MD a diferentes tiempos de residencia en el MD

	DCR	MD (0.8s)	MD (2.0s)
Tiempo de residencia sólido (s)	2.4	0.8	2.0
CTO	7.7	17.5	8.85
WHSV (h ⁻¹)	195	257	203
Conversión (%peso)	75.54	75.46	75.19
Rendimientos (% peso)			
Gas seco	4.5	2.15	3.6
<i>Hidrógeno</i>	<i>0.130</i>	<i>0.077</i>	<i>0.084</i>
<i>Metano</i>	<i>1.77</i>	<i>0.69</i>	<i>1.19</i>
<i>Etano</i>	<i>1.30</i>	<i>0.45</i>	<i>0.96</i>
<i>Etileno</i>	<i>1.30</i>	<i>0.93</i>	<i>1.37</i>
Total LPG	19.87	21.17	17.57
<i>Propano</i>	<i>1.54</i>	<i>0.74</i>	<i>0.67</i>
<i>Propileno</i>	<i>6.20</i>	<i>7.04</i>	<i>5.98</i>
<i>i-butano</i>	<i>2.80</i>	<i>3.74</i>	<i>2.31</i>
<i>n-butano</i>	<i>0.89</i>	<i>0.67</i>	<i>0.40</i>
<i>t-2-buteno</i>	<i>2.14</i>	<i>2.18</i>	<i>1.97</i>
<i>1-buteno</i>	<i>1.97</i>	<i>2.28</i>	<i>1.91</i>
<i>i-buteno</i>	<i>2.65</i>	<i>2.55</i>	<i>2.65</i>
<i>c-2-buteno</i>	<i>1.68</i>	<i>1.96</i>	<i>1.67</i>
Gasolina	46.5	46.35	49.53
LCO	14.31	13.39	15.53
HCO	10.16	11.14	9.28
Coque	4.55	5.8	4.50
<i>Coque sobre catalizador</i>	<i>0.59</i>	<i>0.33</i>	<i>0.51</i>

Figura 3.1 – Conversión frente al CTO para las unidades MAT, MD y DCR

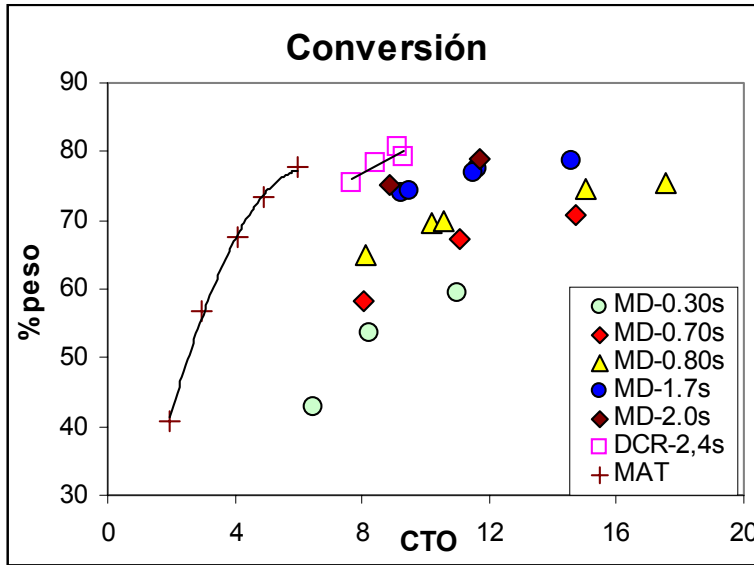


Figura 3.2 – Conversión frente al tiempo espacial, CTO*TOS o CTO*t_{res}

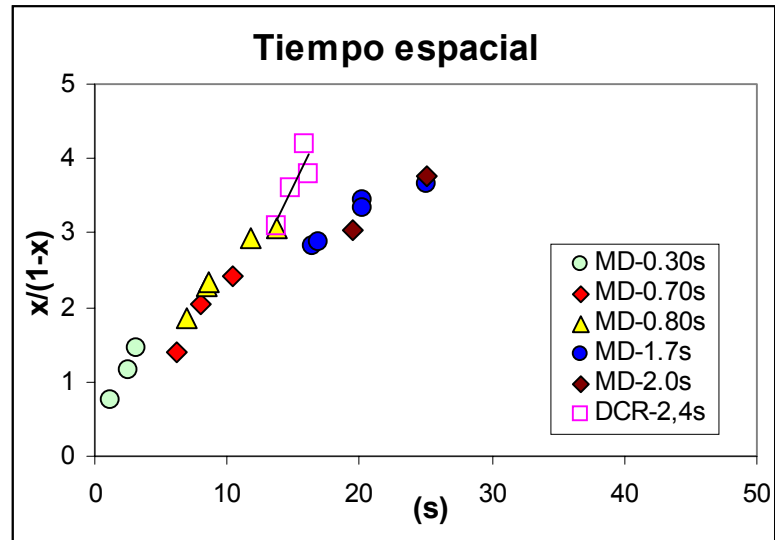
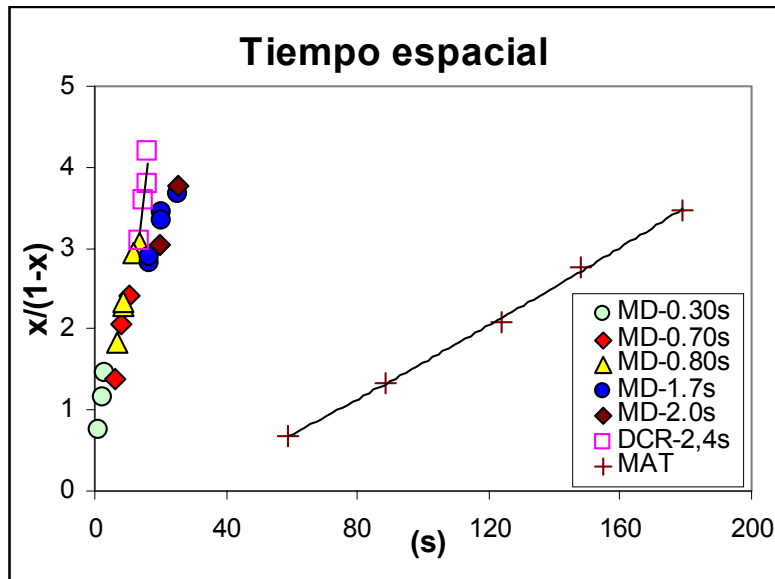


Figura 3.3 – Rendimientos a los componentes principales según la conversión con varios tiempos de residencia en el Microdowner – Comparación con las unidades MAT y DCR – Leyenda en las figuras 3.1 y 3.2

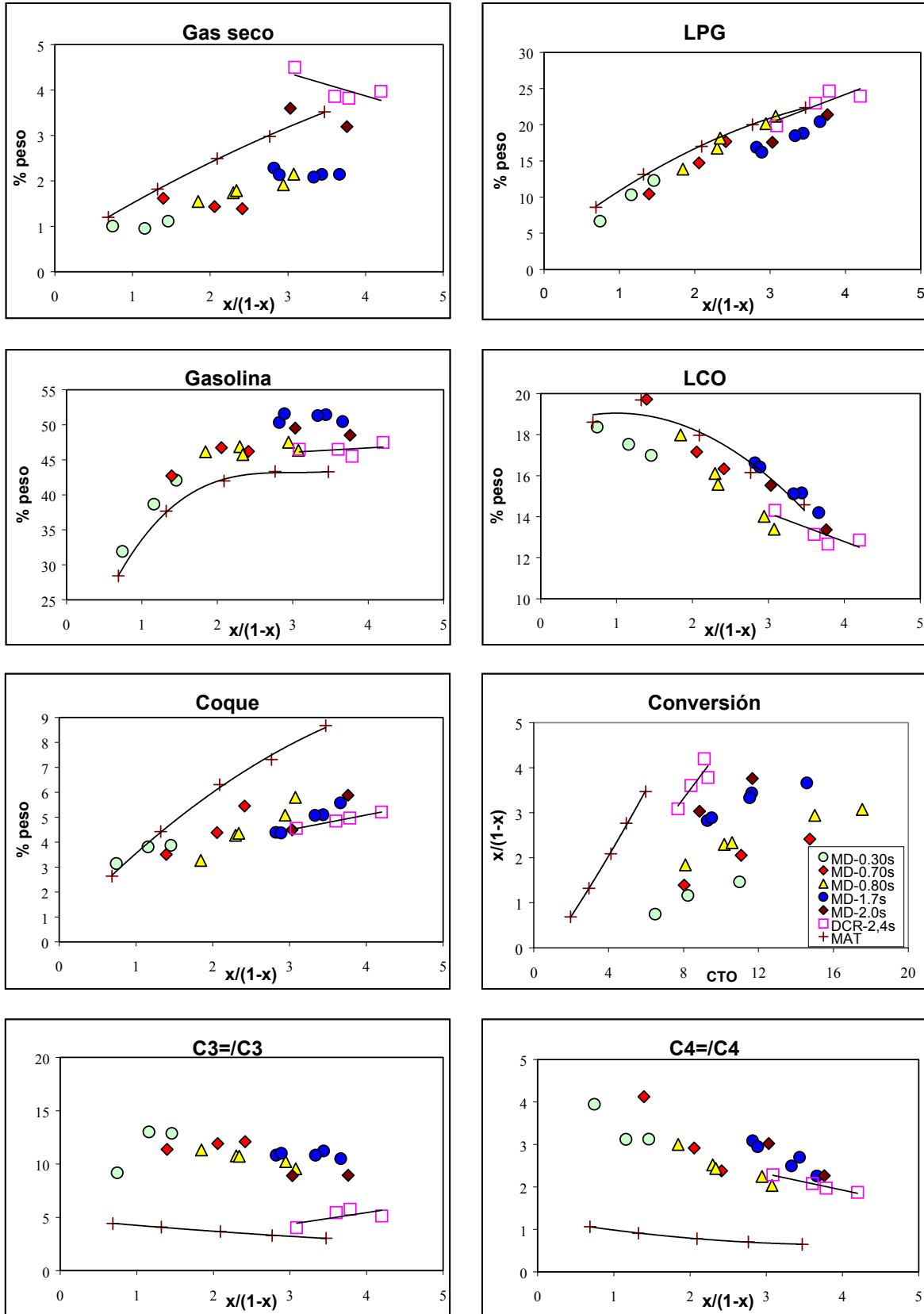


Figura 3.4 – Coque sobre catalizador frente a la conversión, comparación MAT-MD-DCR

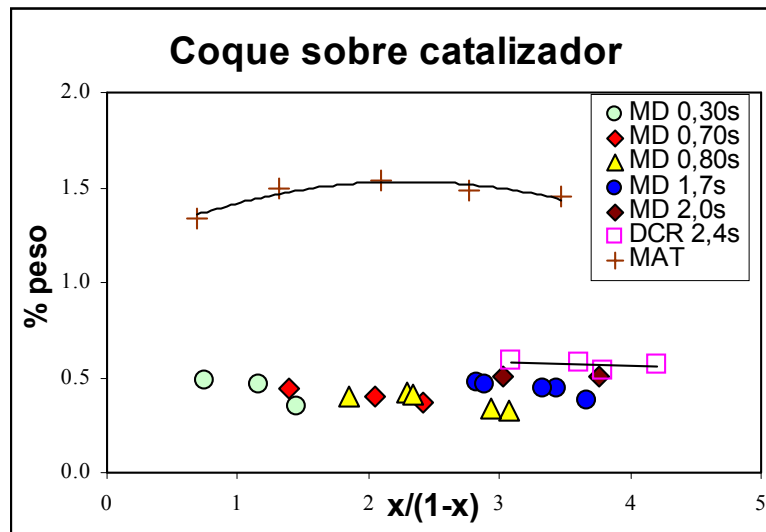


Figura 3.5 – Rendimientos detallados según la conversión en la fracción Gas seco, leyenda en la figura 3.4

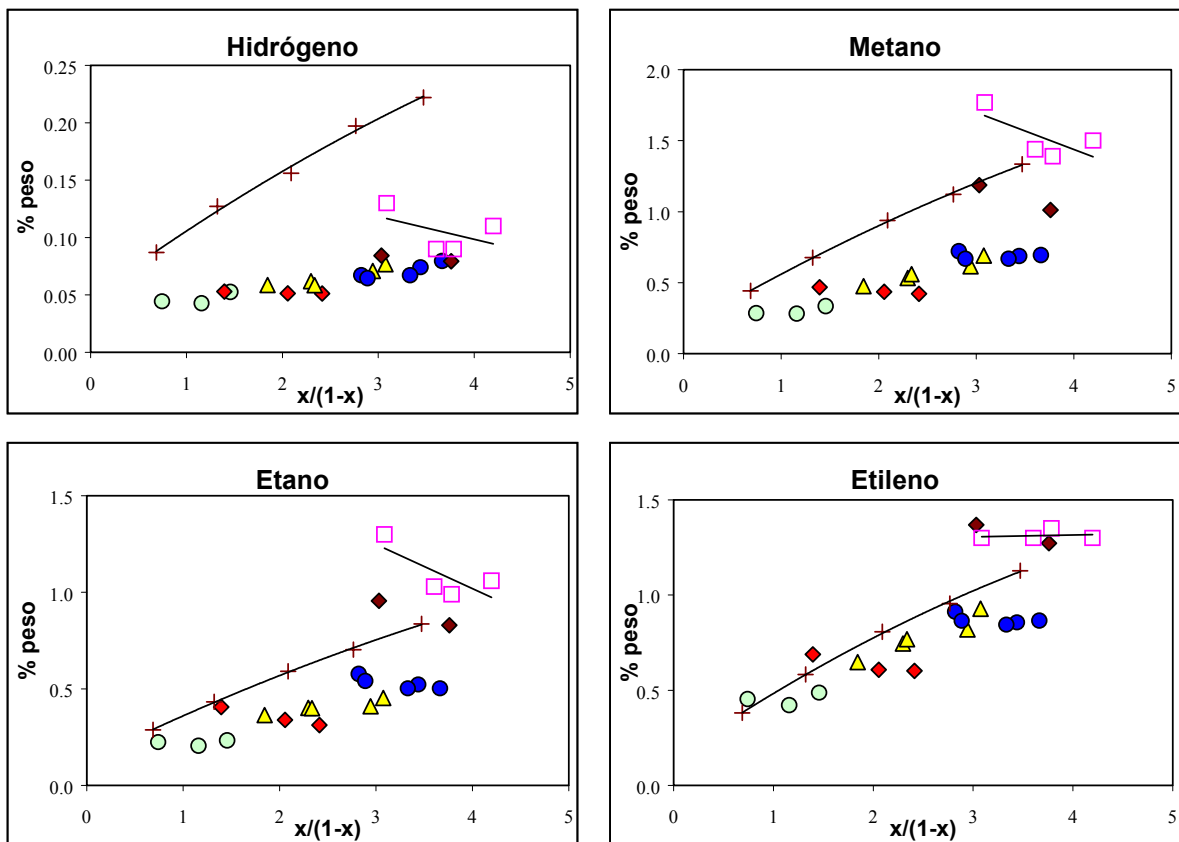


Figura 3.6 A a H – Rendimientos detallados según la conversión en la fracción LPG – Leyenda en la figura 3.4

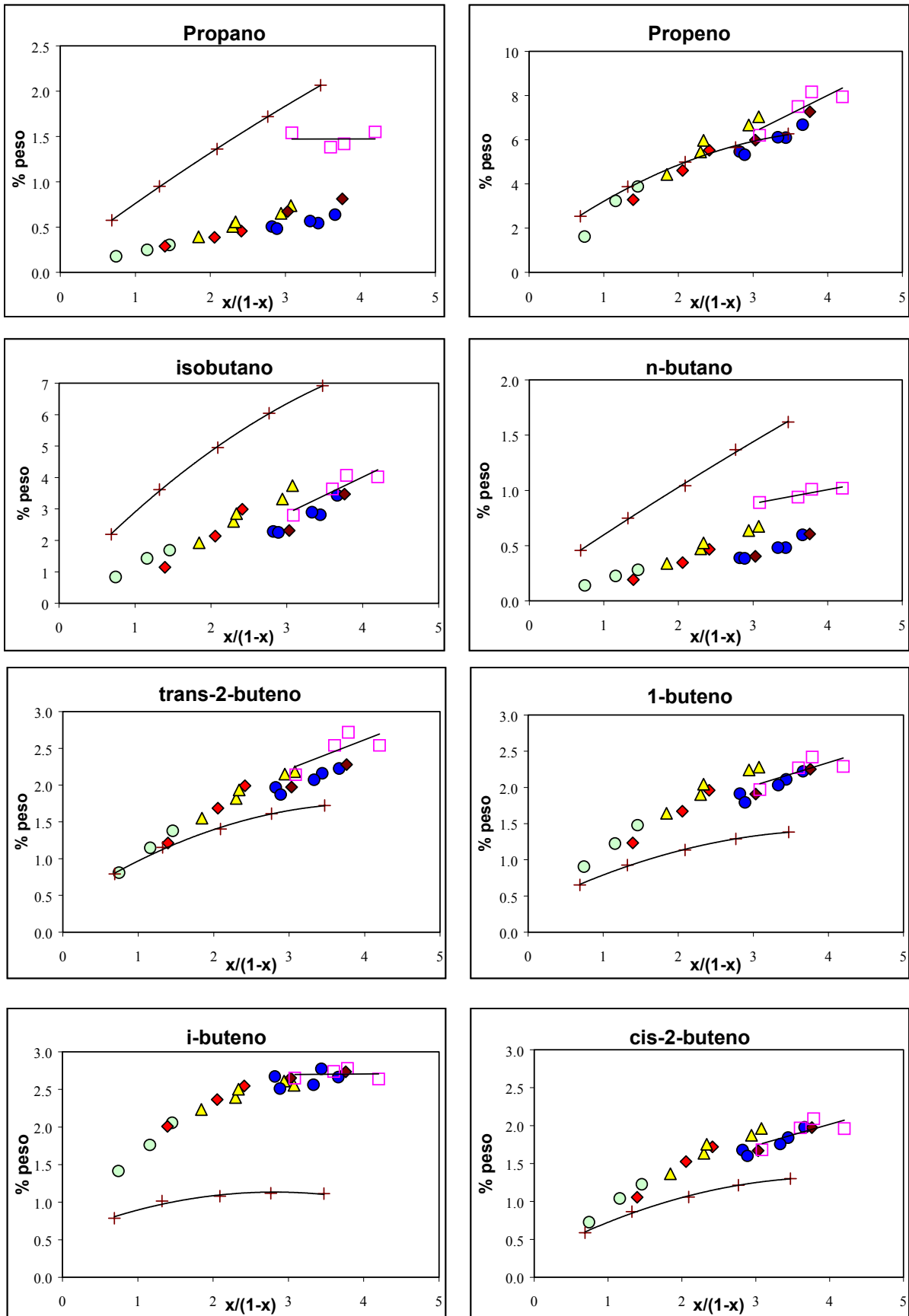
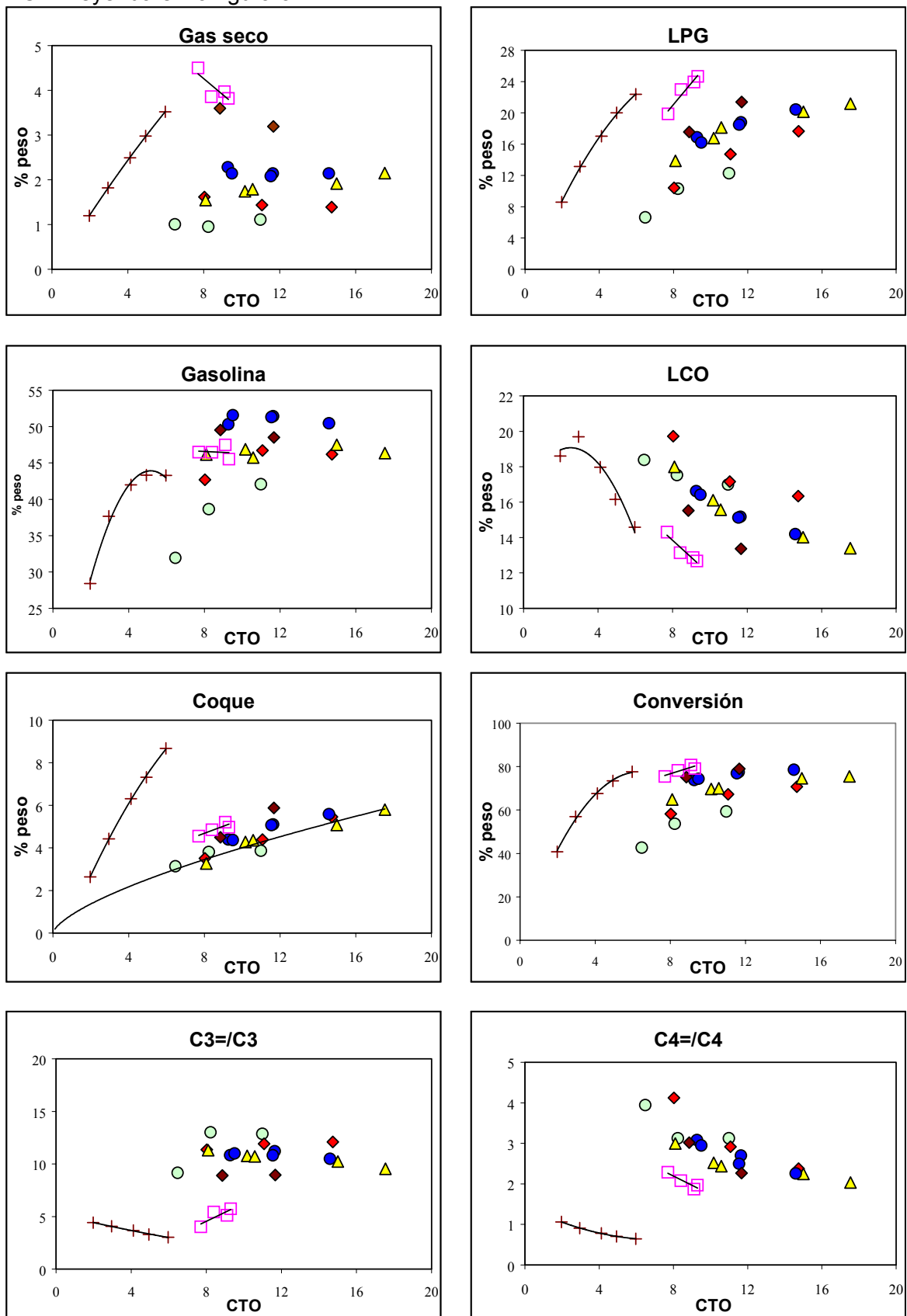


Figura 3.7 A a H – Rendimientos principales frente al CTO – Comparación MAT, MD y DCR. Leyenda en la figura 3.4



3.4 - Influencia de los parámetros de operación en el Microdowner

Los datos a CTO 9 y 11 presentados en las figuras 3.8A a 3.8F se calcularon interpolando los datos presentados en las figuras 3.7A a 3.7F. Cada tiempo de residencia corresponde a una serie distinta en la figura 3.7.

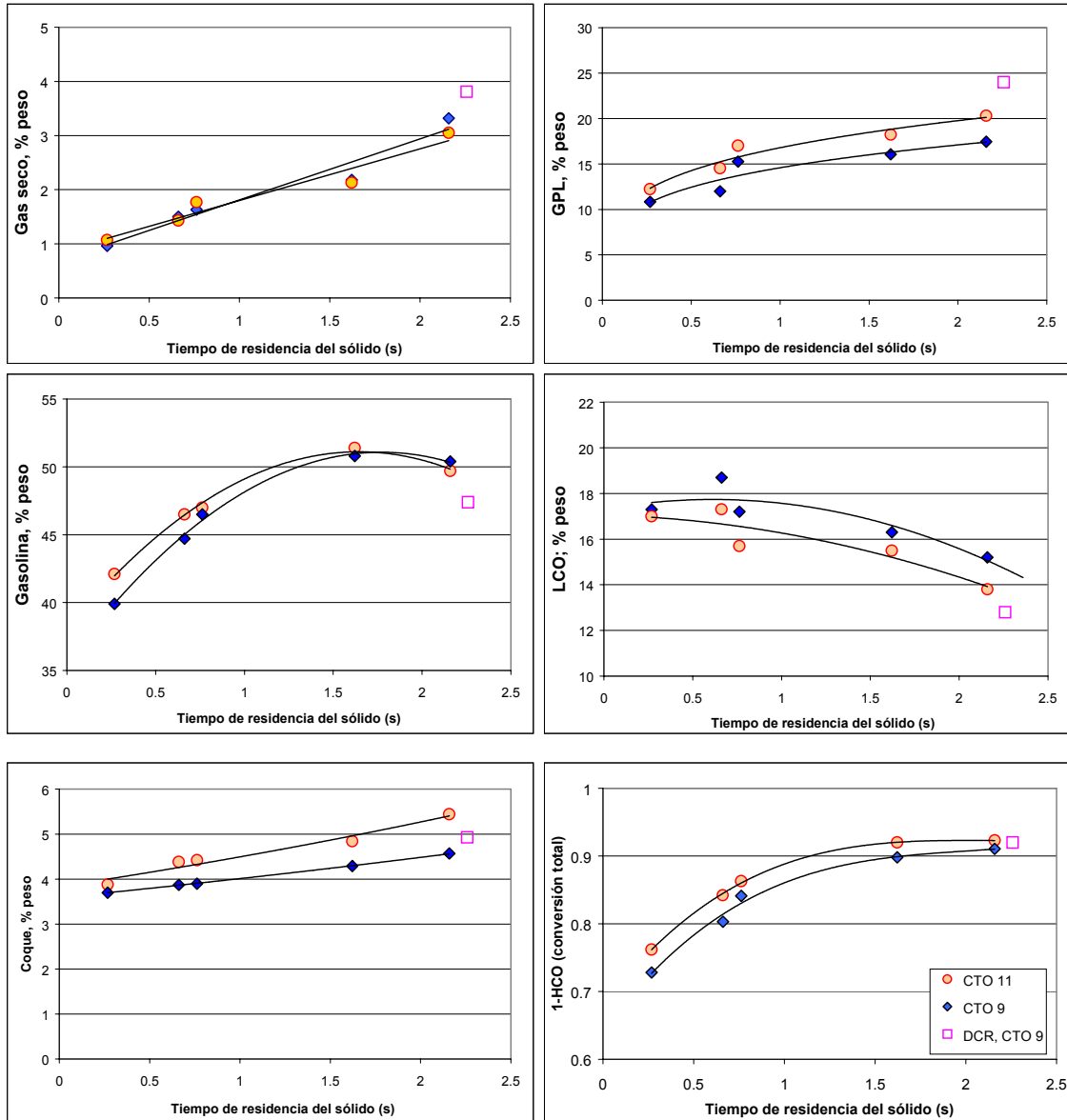
El CTO tiene poca influencia sobre el rendimiento a gas seco. De hecho, el rendimiento a gas seco puede llegar a bajar ligeramente cuando aumenta el CTO (figura 3.8A). Esto se debe al menor choque térmico cuando aumenta el CTO, de hecho, también se observa para el DCR. El rendimiento a gas seco es proporcional al tiempo de residencia en el reactor.

El rendimiento a coque aumenta paulatinamente con el tiempo de residencia, lo cual se diferencia de los resultados publicados por DenHollander y col.¹², quienes presentaron un coque invariante con la conversión. Sus datos se pueden deber a que en su estudio se utilizó una carga muy ligera como alimentación, alcanzando conversiones no muy elevadas con gasóleo (conversión total inferior al 70%, 50 a 93% en nuestro estudio), y a su sistema de separación que conlleva largos tiempos de operación (15 minutos), por lo que se pueden producir reacciones consecutivas en el separador y disfrazar las diferencias de rendimiento obtenida en el reactor.

El rendimiento a gasolina llega a un máximo con tiempos de residencia de 1.5 segundos. Como es natural cuando mayor es el CTO más pronto comienza el recraqueo. Se debe distinguir pues de la selectividad inicial del catalizador: a una misma conversión, la combinación CTO alto y tiempo corto puede llevar a predecir un rendimiento a gasolina inferior al caso de CTO bajo y tiempo largo (véase tabla 3.5), la cual no se debe confundir con recraqueo sino que es producto de la selectividad inicial a gases superior con un CTO más alto.

La selectividad aparentemente más baja a LCO, cuando se trabaja a CTO más alto, proviene del mayor craqueo al aumentar el CTO a un mismo tiempo de residencia, y no se debe en realidad a una diferencia de selectividad como lo muestra la selectividad frente a la conversión (figura 3.3)

Figura 3.8 A a F– Rendimientos generales a distintos tiempos de residencia, CTO de 9 y 11 en el MD y CTO 9 en el DCR (◆) CTO 9, (●) CTO 11, (□) DCR



3.5 – Conclusión

En conclusión la unidad Microdowner muestra estructuras de rendimiento muy cercanas al DCR, realizándose el ensayo en condiciones de operación muy similares a la planta piloto en lo que se refiere a relación catalizador / alimento (CTO), temperatura de reacción o tiempo de residencia del gas. Las pequeñas discrepancias observadas se deben a diferencias en el equipamiento utilizado: un separador de capa fina muy eficaz y una configuración del tipo lecho descendente para el MD, lo cual significa que el tiempo de

residencia del catalizador es superior al del gas en el DCR, y lo contrario en el Microdowner.

Las grandes diferencias de selectividad con el MAT subrayan la importancia de las diferencias en las velocidades espaciales entre las unidades, responsables de la mayor facilidad hacia reacciones de transferencia de hidrógeno en el MAT respecto a las otras dos unidades. A pesar de la enorme diferencia en tiempo espacial, las conversiones son similares, lo cual muestra que la desactivación en MAT prosigue mucho más allá de lo que alcanza en unidades de lecho transportado, como lo indica el elevado contenido de coque en el catalizador después de la reacción.

Contrariamente a la mayoría de plantas piloto, la unidad Microdowner tiene la posibilidad de trabajar con tiempos de residencia del gas y del sólido del orden de 300 milisegundos. Esto le convierte en la herramienta ideal para el ensayo de nuevos catalizadores en procesos de tiempo ultra-corto recientemente desarrollados. Además, la ausencia de recirculación del catalizador permite trabajar en un rango más amplio de condiciones de operación.

3.6 - Bibliografía

- ¹ A. Corma, F. Melo, J. Prieto, Patente internacional WO90/12317 (1990), asignado a Vinci Technologies.
- ² M.F. Elia, E. Iglesias, A. Martinez, M.A. Perez-Pascual, *Applied Catalysis*, 73 (1991) 195-216
- ³ J. Corella, E. Frances, in: *Fluid Catalytic Cracking II, ACS Symposium series n° 452*, Chapter 8 (1991)
- ⁴ C.P. Kelkar, M. Xu, R.J. Madon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 426-433
- ⁵ L.T. Boock, in: *Fluid Cracking Catalysts*, Marcel Dekker 74, Chapter 10 (1998)
- ⁶ J.R. Bernard, P. Rivault, D. Nevicato, I. Pitault, M. Forissier, S. Collet, in: *Fluid Cracking Catalysts*, Marcel Dekker 74, Chapter 11 (1998)
- ⁷ M.A. Hollander, M. den Makkee, J.A. Moulijn, *Catalysis Today* 46 (1998) 27
- ⁸ S. Reyes, L. Scriven, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 30, No. 1 (1991) 71
- ⁹ M. Guinet, P. Magnoux, D. Martin, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 88 (1997) 111
- ¹⁰ M. Forissier, J.R. Bernard, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol 74 (1991) 359
- ¹¹ A. Corma, B. Wosciechowski, in: *Fluid Catalytic Cracking*, Marcel Dekker n°74
- ¹² M.A. Den Hollander, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catalysis Today*, 46 (1998) 27-35

Capítulo 4

Craqueo de nafta

4.1 - Introducción

Con la retirada del plomo de la gasolina en los años ochenta y la implantación de planes medioambientales destinados a mejorar la calidad de los combustibles en los años noventa (Clean Air Act Amendment¹ en los EE.UU. y programa Auto Oil² en la UE), los refinadores han tenido que mejorar la calidad de las diferentes corrientes de nafta destinadas a formar parte de la gasolina. En consecuencia, se ha incrementado el uso de procesos tales como la isomerización de pentanos y hexanos, reformado de nafta pesada de destilación directa, alquilación de butenos y butanos, y en el caso del FCC se ha empleado en algunas unidades aditivos basados en zeolita ZSM-5 para aumentar el octanaje de la nafta de FCC. Esto último ha tenido como efecto colateral un menor rendimiento a gasolina paralelamente con un aumento del rendimiento a olefinas de 3 a 5 carbonos^{3,4,5}. Desde mediados de los años noventa estas olefinas han cobrado mayor importancia. En efecto, la demanda de propeno está creciendo con rapidez debido a la expansión del mercado de polipropileno⁶, y la demanda de butenos y en menor medida la de amilenos está potenciada por la demanda de gasolina reformulada, libre de contaminantes como el azufre, con bajo contenido en olefinas y aromáticos, y además con un alto octanaje. Estas especificaciones se pueden conseguir a través de los procesos de alquilación o eterificación para los cuales las olefinas C₃-C₅ son la alimentación.

Una de las opciones consideradas para el aumento de la producción de estas olefinas consiste en procesar corrientes de nafta en las unidades de FCC, craqueando la nafta al mismo tiempo que se mejora sensiblemente la calidad de la parte no craqueada. Además, la capacidad actual instalada del proceso de FCC, alrededor de unos 14 millones de barriles de gasóleo por día, o 750 millones de toneladas al año, ofrece la posibilidad de cubrir el incremento de la demanda en los próximos años⁷ con unidades que ya están en funcionamiento, reduciendo las necesidades de nuevas plantas de producción de olefinas cortas como reformado con vapor o deshidrogenación directa.

Se han patentado varios procesos de craqueo de nafta en el FCC, siguiendo distintos tipos de esquema de reacción, que se pueden agrupar en tres grandes clases:

- craqueo en el riser antes de las boquillas de inyección de la carga^{8,9,10},
- craqueo en el riser después de las boquillas de inyección de la carga o en el separador¹¹,

- Craqueo en un riser distinto, bien paralelo al riser de craqueo de gasóleo¹² (o sea compartiendo el mismo regenerador y separador), bien en un proceso totalmente separado^{13,14}.

En todas las propuestas de proceso que consideren el procesamiento de la nafta en la misma unidad que la carga tradicional del FCC se suele usar como catalizador una zeolita Y y como aditivo una zeolita ZSM-5, mezclados en proporciones variables, y generalmente en el rango 1 a 10% en peso de aditivo. En el caso de procesar la nafta en una unidad distinta a la del procesamiento de gasóleo, se propone un catalizador que contiene solamente zeolita ZSM-5 u otros zeotipos de poro medio como por ejemplo de tipo SAPO^{15,16} para incrementar la selectividad a olefinas cortas. Finalmente se ha propuesto el empleo de procesos que permiten la segregación en el separador del FCC de las partículas que contengan zeolita ZSM-5 (o de cualquier otro aditivo selectivo hacia olefinas cortas) y de las que contengan zeolita Y, permitiendo reciclar al reactor las partículas con zeolita ZSM-5 para aumentar la proporción relativa de esta zeolita en el riser⁴.

Entre las diferentes corrientes de nafta en la refinería se destacan dos corrientes que presentan especial interés para ser procesadas, ya que su composición y/o propiedades pueden ser una limitación para su uso como gasolina de automoción: la nafta de destilación directa (LSR) que tiene un número de octano relativamente bajo (60-70 antes de isomerización), y la nafta de FCC que contiene una gran proporción de olefinas (hasta 35%) y azufre. Aunque existen numerosos estudios sobre la reactividad y selectividad de compuestos puros presentes en la fracción gasolina, la mayoría han sido realizados con reactores de lecho fijo siguiendo algún procedimiento derivado de la norma MAT ASTM-3907. Hasta el momento se han publicado pocos estudios sobre el craqueo de cargas reales de naftas en condiciones de operación representativas del proceso de FCC, teniendo como objetivo la producción de olefinas de cadena corta.

4.2 - Experimental

4.2.1 - Alimentaciones

Se ha utilizado una nafta ligera de destilación directa, compuesta principalmente por normal e iso-parafinas en el rango C₅-C₇, y una nafta de FCC, compuesta por parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos en el rango C₅-C₁₂. Además, la nafta de FCC se ha

separado por destilación en dos fracciones. La más ligera, que contiene una cantidad elevada de olefinas, se ha alimentado en la unidad Microdowner con el fin de maximizar el rendimiento de olefinas en el LPG. Las características principales de las naftas están indicadas en la tabla 4.1. De aquí en adelante se usarán los acrónimos LSR, FCCN y LCN para la nafta ligera de destilación directa, la nafta de FCC y la parte ligera de la nafta de FCC respectivamente. Se ha utilizado además n-octano, 99%, libre de olefinas (Fluka), como reactivo modelo.

Tabla 4.1 - Propiedades de las naftas procesadas

Tipo de nafta	LSR	FCCN	LCN
Densidad 288 K (g/cm ³)	0.66	0.70	0.66
Peso molecular medio (g/mol)	81	104	84
Composición total (% peso) por método PIONA			
Parafinas	29.8	4.7	4.5
Iso-parafinas	52.4	27.9	36.5
Olefinas	0	27.9	43.8
Naftenos	17.2	10.6	10.0
Aromáticos	0.6	26.6	5.2
Contenido en azufre (ppm)	<20	250	20

Para comparar las diferentes opciones de craqueo de nafta en presencia de la carga tradicional del FCC, se ha utilizado un gasóleo de vacío cuyas características vienen detalladas en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 - Propiedades del gasóleo de vacío

Gravedad específica @ 15°C	0.917						
Índice de refracción (67°C)	1.4910						
Viscosidad a 100°C (cst)	6.12						
Peso molecular medio, g/mol	407						
K _{UOP}	11.82						
Aromáticos (método ndM)	22.9						
Naftenos (método ndM)	15.2						
Parafinas (método ndM)	61.9						
Destilación ASTM D1160							
Vol. %	5	10	30	50	70	90	95
°C	319	352	414	436	459	512	532

4.2.2 - Materiales

Se han utilizado muestras comerciales de catalizadores de FCC, conteniendo o bien zeolita Y (Engelhard, Precision 1%RE) o bien zeolita ZSM-5 (ZcatPlus, Intercat). El catalizador basado en zeolita Y se desactivó mediante un tratamiento hidrotermal según

dos programas diferentes (figuras 4.1 y 4.2) que permitieron así obtener dos muestras con grados diferentes de desaluminización, tal como se detalla en la tabla 4.3. La muestra más desaluminizada se usó en el procesamiento de LSR, incluyendo el craqueo conjunto con gasóleo, mientras que la muestra menos desaluminizada, que permite una mayor conversión del gasóleo, se usó con la gasolina reciclada de FCC y LCN

Figura 4.1 - Programa de calcinación para Y menos desaluminizada

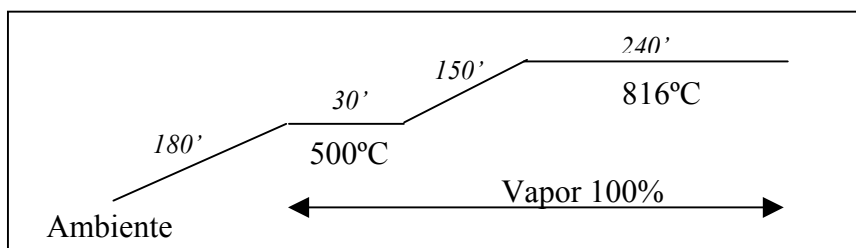


Figura 4.2 - Programa de calcinación para Y más desaluminizada

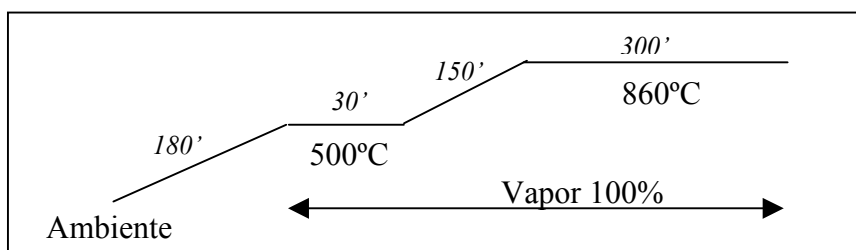


Tabla 4.3 – Características de los catalizadores empleados en el craqueo de nafta

Catalizador	Precision 1	Precision 2	ZcatPlus
Tipo de zeolita	Y	Y	ZSM-5
Contenido en tierras raras (%peso)	1	1	0
Celda unidad (nm)	2.430	2.428	-
relación atómica Si/Al	9	24	50
Área BET (m ² /g)	270	150	70
Diámetro medio de partícula (µm)	70	70	70
Densidad aparente (g/cm ³)	0.90	0.90	0.95
% zeolita en el sólido	34	11	15

4.3 - Craqueo de compuestos puros pertenecientes a la fracción gasolina

Las diferentes corrientes de nafta en la refinería contienen, en proporciones variables, parafinas normales y ramificadas, naftenos, olefinas y aromáticos. Estos compuestos presentan reactividades muy diversas, y han sido clasificadas en el orden siguiente¹⁷:

olefinas > Naftenos \approx alquilaromaticos > iso-parafinas > n-parafinas

La reactividad también depende en gran medida del número de carbonos de cada compuesto^{18,19}. Debido a la mayor estabilidad de los iones carbenios terciarios, la velocidad de craqueo de los compuestos ramificados suele ser mayor que la de los compuestos lineales de mismo número de carbonos²⁰. La fuerte caída de la reactividad en los compuestos de 5 carbonos o menos se debe a la formación de un carbenio primario, poco estable, como intermedio de reacción.

Otro factor que puede influir en la reactividad y sobre todo en la selectividad es la naturaleza del catalizador empleado, que puede afectar a la relación entre reacciones de transferencia de hidrógeno y reacciones de craqueo. Un catalizador como la zeolita Y tiene una mayor selectividad a reacciones de transferencia de hidrógeno que la zeolita ZSM5, por lo que con la primera se obtiene una mayor proporción de compuestos parafínicos y aromáticos. Por lo tanto, la adición de zeolita ZSM-5 a un catalizador base de FCC reduce el contenido en parafinas y aromáticos al mismo tiempo que se incrementan los productos de craqueo C₃ y C₄ (propeno y butenos entre otros). Asimismo, el nivel de desaluminización de la zeolita Y afecta a la distribución de productos, siendo más olefínicos cuando más desaluminizada está la zeolita Y. Los mecanismos de reacción relacionados con el craqueo catalítico de hidrocarburos en general, también aplicables al craqueo catalítico de nafta, se detallan en el apartado 1.5.

4.4 - Resultados y discusión

En una primera etapa, se evaluó la reactividad y selectividad de las dos naftas elegidas (LSR y FCCN) usando dos catalizadores (basado en zeolita Y y zeolita ZSM5 respectivamente) y bajo diferentes condiciones de reacción detalladas en las tablas 4.4 y 4.8. Teniendo en cuenta las conclusiones obtenidas de este primer estudio se ha procesado también una nafta ligera de FCC para optimizar la efectividad del procesamiento de nafta con la mínima pérdida de gasolina.

4.4.1 - Craqueo de nafta LSR

Se ha estudiado el craqueo de nafta LSR bajo condiciones de temperatura, tiempo de residencia del catalizador y CTO similares al craqueo de gasoleo. Los dos ensayos más relevantes (LSR1 y 2) se presentan en la tabla 4.4, y corresponden a casos extremos del funcionamiento del proceso: alta velocidad espacial y catalizador clásico (zeolita Y), y baja

velocidad espacial con un catalizador más selectivo a la producción de olefinas cortas o a isomerización (zeolita ZSM-5). Como se aprecia en la tabla 4.4 y en la figura 4.3, la conversión de la nafta es muy reducida en las condiciones de reacción estudiadas, siendo los compuestos C_6^+ los que más se convierten. En condiciones de reacción más drásticas (mayor tiempo de contacto, mayor relación catalizador a alimento, LSR2) y utilizando un catalizador más selectivo a olefinas²¹ (la zeolita ZSM-5), solo se alcanza una conversión del 9 %, con un rendimiento de 3.7 % en peso de propileno. Como se detalla en el apartado 4.4.4, un incremento mayor del CTO a esta temperatura no resultaría práctico (para conservar un inventario razonable de catalizador), por lo que se estudiaron otras dos opciones: aumentar la temperatura de reacción o aumentar el tiempo de residencia en el reactor. La primera posibilidad queda reflejada en la tabla 4-4, correspondiendo a los ensayos LSR 3 y 4. Las conversiones son lógicamente más altas, alcanzando 37% en el caso del ensayo LSR 4. En cuanto a la distribución de productos, comprende una parte importante de propileno (30 a 40 % del alimento convertido, 8 a 12 % en peso del alimento) con una alta selectividad a olefina en la fracción C_3 , así como un rendimiento significativo a butenos.

La conversión por componente de la nafta aumenta con la longitud de cadena de la parafina y con la presencia de un anillo naftenico, aunque las diferencias entre los diferentes componentes son pequeñas.

Figura 4.3 - Craqueo de nafta LSR con zeolita Y y zeolita ZSM5 a 550 y 650 °C

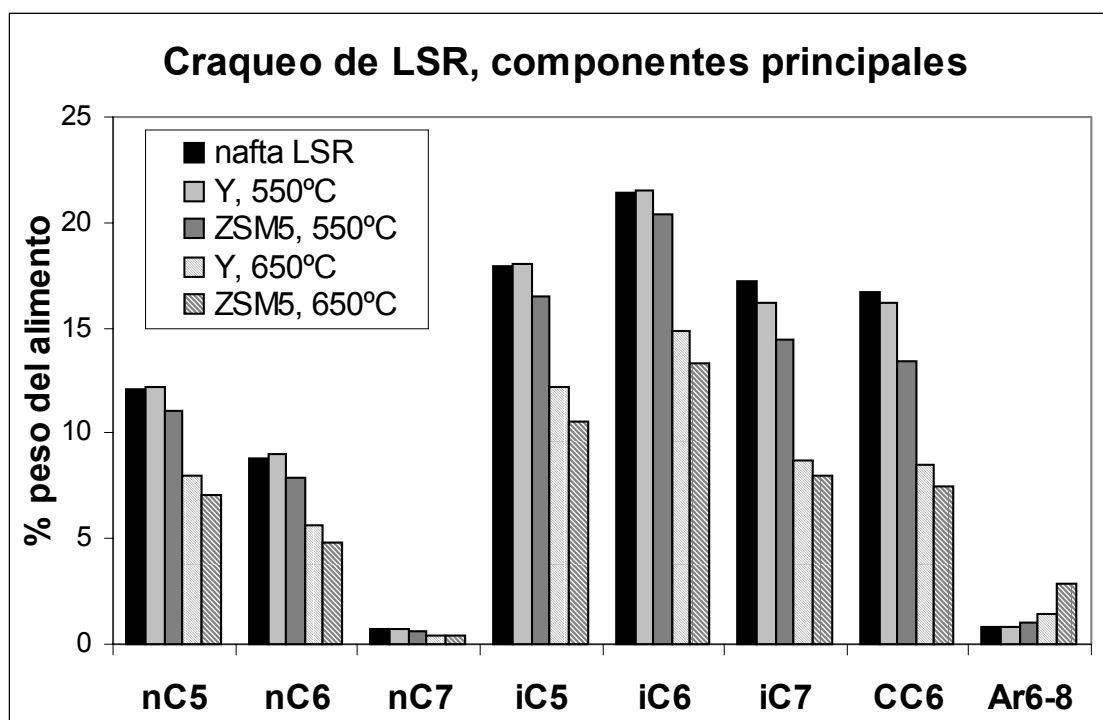


Tabla 4.4 – Condiciones de operación y resultados globales de craqueo de nafta LSR

Ensayo	LSR 1	LSR 2	LSR 3	LSR 4
Tipo de catalizador	Y	ZSM-5	Y	ZSM-5
Temperatura (K)	823	823	923	923
Relación sólido / hidrocarburo	13	36	34	37
Tiempo de residencia del sólido (s)	0.56	2.2	2.1	1.8
Velocidad espacial (h ⁻¹)	495	45	52	54
Dilución	0.2	0.2	0.2	0.2
Rendimientos a productos (%peso)				
Conversión a gas y coque* (%peso)	1.2	9.0	28.4	36.5
Hidrógeno	0.01	0.07	0.30	0.36
Metano	0.03	0.33	3.77	4.06
Etano	0.03	0.55	2.62	3.12
Etileno	0.05	1.16	4.99	7.36
<i>Total Gas seco (% peso)</i>	<i>0.12</i>	<i>2.11</i>	<i>11.64</i>	<i>14.83</i>
C ₃ ⁼	0.36	3.65	8.00	12.63
C ₃	0.20	0.62	0.48	0.98
i-C ₄	0.10	0.19	0.26	0.20
n-C ₄	3.00	3.00	2.70	2.70
iC ₄ ⁼	0.10	0.67	2.71	2.50
Total C ₄ ⁼ s	0.23	1.79	6.50	6.49
<i>Total LPG (% peso)*</i>	<i>0.89</i>	<i>6.25</i>	<i>15.24</i>	<i>20.30</i>
Benceno + Tolueno	0.83	1.06	1.41	1.91
Coque	0.16	0.60	1.47	1.36
Coque sobre catalizador	0.01	0.02	0.04	0.04
Relaciones de interés				
C ₃ ⁼ /C ₃	0.63	0.85	0.94	0.93

* excluyendo n-C₄, 3% en la alimentación

En todo caso, el craqueo a alta temperatura, incluso a tiempo de reacción corto (en torno a 2 segundos en los ensayos LSR 3 y 4), implica la formación de cantidades importantes de gas seco (11 y 15% respectivamente), lo cual puede suponer un problema para el compresor de gases de la unidad de FCC.

A 650°C, la distribución de butenos es cercana a la del equilibrio termodinámico presentada en la tabla 4.5, siendo mayor la aproximación con un catalizador basado en zeolita Y (LSR 3) que con uno basado en zeolita ZSM-5 (LSR 4). Estos resultados se podrían interpretar considerando que:

- 1) en ambos casos hay una contribución importante del craqueo térmico a la conversión,
- 2) el aditivo conteniendo zeolita ZSM-5 es más activo que el catalizador conteniendo zeolita Y, por tanto la distribución de butenos se aleja algo más del valor de equilibrio, debido a una mayor producción de butenos por vía catalítica, en donde la selectividad a los distintos butenos es diferente del valor de equilibrio termodinámico en fase gas, ya que va a depender de la estabilidad relativa de los diferentes iones carbenio C₄.

Tabla 4.5 – Distribución de butenos y valores al equilibrio termodinámico

	Craqueo de LSR a 650°C		Equilibrio termodinámico a 650°C
	LSR 3	LSR 4	
Catalizador	Y	ZSM-5	-
i-buteno	0.417	0.386	0.430
1-buteno	0.188	0.186	0.156
2-trans buteno	0.225	0.247	0.246
2-cis buteno	0.168	0.181	0.168

La opción que consiste en incrementar el tiempo de residencia del sólido no se puede realizar en el Microdowner ya que en el reactor actual no se pueden alcanzar tiempos de residencia superiores a 2.5 segundos. Por ello, y para llevar a cabo esta opción, se ha usado un reactor MAT que simularía una operación que podría asemejarse al craqueo en lecho burbujeante, tal como funcionaron las primeras unidades de craqueo catalítico. Las condiciones de operación elegidas (tabla 4.6) fueron: un tiempo de contacto de 30 segundos y un CTO de 30, con lo cual la velocidad espacial se reduce en un orden de magnitud frente a los ensayos realizados en el Microdowner.

Tabla 4.6 – Craqueo en lecho fijo a baja velocidad espacial y comparación con el MicroDowner.

Unidad	Riser (MD)	MAT
CTO	37	30
t_{res} o TOS (s)	1.8	30
WHSV (h^{-1})	54	4
Temperatura (K)	973	873
Dilución	0.2	0.2
Rendimientos a productos (%peso)		
Total*	36.5	71.3
Hidrogeno	0.36	0.53
Metano	4.06	2.69
Etano	3.12	5.53
Etileno	7.36	7.86
<i>Total Gas seco</i>	<i>14.83</i>	<i>16.60</i>
$C_3^=$	12.63	12.04
C_3	0.98	21.81
i-C4	0.20	4.53
n-C4*	3.02	5.51
$iC_4^=$	2.50	2.72
Total $C_4^=$	6.49	6.63
<i>Total LPG</i>	<i>23.32</i>	<i>50.52</i>
Coque	1.36	4.15
Coque sobre catalizador	0.04	0.14
Relaciones de interés		
$C_3^=/C_3$	0.93	0.33
$i-C_4^=/i-C_4$	9.5	0.60

*excluido nC₄, 3% en el alimento

La menor velocidad espacial, si bien permite compensar con creces la menor temperatura de reacción en lo que a conversión se refiere, proporciona una menor selectividad a olefinas cortas. Aún utilizando zeolita ZSM-5 se produce una extensa transferencia de hidrogeno entre las olefinas y probablemente el coque, ya que éste es el único dador de hidrógeno en el sistema, proporcionando grandes cantidades de propano y n-butano. La conversión a temperaturas típicas de craqueo catalítico (500 a 550°C) no parece ser entonces el proceso adecuado para transformar la nafta LSR en olefinas cortas ya que estas condiciones de operación conllevan selectividades mediocres hacia las olefinas cortas, produciendo propano y butanos no deseados, consumiendo además una fracción de nafta cuya calidad, de no ser craqueada, se puede implementar por un proceso de isomerización e incorporar a la gasolina de automoción.

El craqueo a alta temperatura permite mantener una relación olefina/parafina muy favorable en las fracciones C₃-C₄, con un nivel de conversión aceptable. Sin embargo, las cantidades de gas seco generadas pueden tener una notable repercusión sobre el funcionamiento global de la unidad de FCC. Suponiendo que la alimentación de nafta representa el 10% de la alimentación de gasóleo, y que este último produce 4% de gas seco, el craqueo de la nafta, según los rendimientos del ensayo LSR4, añadiría un 38% al rendimiento en gas seco, con lo que se puede sobrepasar la capacidad del compresor de gases de la unidad. Por lo tanto la conversión de la nafta LSR durante el proceso de FCC no sería recomendable, siendo preferible isomerizar dicha corriente transformándola en otra de mayor octanaje.

4.4.2 - Influencia del sistema de reacción – La velocidad espacial como indicador de la representatividad del proceso de FCC

Las diferencias entre las unidades de laboratorio MAT y MD respecto al craqueo de gasóleo ya han sido detalladas en el capítulo anterior. Una de las diferencias fundamentales entre ambas unidades reside en que dan un rendimiento a coque sobre el catalizador muy diferente, lo cual supone una desactivación diferente entre ambas unidades.

Como se ha visto en el procesamiento de nafta LSR, la cantidad de coque sobre el catalizador generada por el craqueo es muy pequeña, incluso con el reactor MAT. Por lo tanto la desactivación debida al coque no será muy elevada ni en el MD ni en el MAT para este tipo de experimentos, por lo que las condiciones para realizar una comparación entre MAT y MD pueden ser distintas a las empleadas para el gasóleo.

Para comprobar esta hipótesis se realizaron ensayos de craqueo con un compuesto puro en el rango de la gasolina, el n-octano. En el caso del MD se realizó el craqueo de n-octano bajo las mismas condiciones que las empleadas en el craqueo de gasóleo (CTO de 10 y tiempo de residencia de 0.8 segundos). En el caso del MAT se emplearon dos condiciones diferentes: en el primer caso idénticas a las del craqueo del gasóleo y en el segundo ajustando éstas para obtener la misma velocidad espacial, así como la misma dilución por nitrógeno, que en el reactor MicroDowner.

Como se puede apreciar en la tabla 4.7, las condiciones de operación que daban la misma conversión de gasóleo en ambas unidades, proporcionan conversiones de n-octano muy diferentes. Una vez ajustadas las condiciones de operación en MAT, se obtienen conversiones de n-octano muy similares. La diferencia existente puede deberse a pequeñas diferencias en el protocolo de operación, como es el hecho de contactar el catalizador a mayor temperatura con carga más fría en el MD que en el MAT, proporcionando un choque térmico que puede aumentar ligeramente la conversión por craqueo térmico.

La diferencia de velocidades espaciales observadas en el craqueo de gasóleo se debe principalmente a la mayor desactivación del catalizador en el MAT, y a la bajada de temperatura observada durante el ensayo MAT. Respecto a las reacciones de craqueo, la mayor desactivación del catalizador en MAT es compensada por un mayor tiempo espacial, y se obtiene una conversión del gasóleo similar en ambas unidades a pesar de la diferencia en las condiciones de operación.

Estas observaciones ya no se aplican si el rendimiento a coque es pequeño, como puede ocurrir con el craqueo de hidrocarburos puros con un número de carbonos pequeño o en el caso de la gasolina. Por lo tanto, con estos últimos, es necesario adaptar las condiciones de reacción en MAT para que los resultados sean representativos de las condiciones de reacción en el reactor de FCC.

Tabla 4.7 - Comparación MD / MAT con diferentes tipos de alimentación – Influencia de la velocidad espacial – T=550°C

Alimento / Catalizador	Gasóleo / E-Cat		n-octano / ZSM5		
	MAT	MD	MAT	MD	MAT*
Tipo de reactor					
Desactivación		alta		baja	
CTO	3.5	10	3.5	12	0.77
t _{res} sólido (s)	30	0.8	30	0.65	10
WHSV (h⁻¹)	34	450	34	462	464
conversión	70	70	48	13	11

*dilución con N₂ equivalente a la usada en el MD

Es interesante indicar que, bajo condiciones de operación similares a las de muchas unidades comerciales, la conversión directa de las parafinas C₅-C₇ es muy baja, aún con ZSM-5 pura. Por lo tanto, como ya se ha comprobado en otros estudios, la disminución de parafinas en el rango de la gasolina observada en unidades que han añadido ZSM5 no se debe al craqueo directo de las parafinas, sino preferentemente al craqueo de olefinas lineales.

4.4.3 - Craqueo de nafta FCC

4.4.3.1 - Craqueo a 550°C

El estudio del craqueo de nafta FCC permite, además de producir elevados rendimientos de propeno y butenos, investigar los posibles efectos sinérgicos entre los diferentes compuestos de la nafta de FCC que pueden explicar la fuerte disminución del contenido de parafinas cuando se añade ZSM-5 al catalizador.

Conversión

Las olefinas y naftenos presentes en la alimentación craquean a velocidades mucho mayores que las parafinas C₅-C₇ de la nafta LSR²², por lo tanto es de esperar una conversión significativa de la nafta incluso a temperaturas moderadas. La conversión presentada en la tabla 4.8 es la suma del gas seco, del LPG y del coque.

Bajo las condiciones de craqueo del gasóleo (CTO 11, tiempo de residencia de 1 segundo) se registra efectivamente una conversión apreciable de la nafta, al contrario de lo observado con la nafta LSR. A la misma velocidad espacial, el rendimiento a gas es más elevado con el catalizador basado en zeolita ZSM-5. A continuación se detallan las conversiones de los diferentes componentes de la nafta de FCC, por clase y por número de carbono, tal como se presentan en la figura 4.4 para zeolita Y y 4.5 para la zeolita ZSM5. En la figura 4.6 se comparan los rendimientos obtenidos bajo condiciones experimentales similares (CTO 20, tiempo de residencia del sólido de 2 segundos) con zeolita Y y con zeolita ZSM5 respectivamente.

De los resultados se deduce que los compuestos más reactivos son las olefinas, seguidos de los naftenos. Los aromáticos se convierten poco, mientras que la conversión de las parafinas depende del tipo de catalizador: hay una importante generación de parafinas con zeolita Y mientras que hay una conversión neta con zeolita ZSM5.

Tabla 4.8 – Craqueo de nafta FCC a 550°C, en función la velocidad espacial

	FCC1	FCC2	FCC3	FCC4	FCC5	FCC6
Tipo de catalizador	Y	Y	Y	Y	ZSM5	ZSM5
Relación sólido / hidrocarburo	10.9	10.3	18.7	19.3	20.5	37.8
Tiempo de residencia del sólido (s)	0.82	2.26	0.82	2.20	1.71	1.69
Velocidad espacial (h ⁻¹)	401	155	235	85	103	56
Dilución	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Distribución de productos (%peso)						
Conversión a gases + coque	13.76	15.50	16.50	20.74	30.85	32.85
Etileno	0.35	0.46	0.42	0.66	4.09	5.76
Total Gas seco	0.64	0.95	0.74	1.29	4.45	6.18
C ₃ ⁼	4.3	4.73	4.78	6.22	14.61	15.12
C ₃	0.22	0.32	0.34	0.67	0.53	1.26
i-C ₄	1.46	2.02	2.09	3.48	0.35	0.63
n-C ₄	0.29	0.36	0.40	0.61	0.32	0.52
iC ₄ ⁼	1.93	1.82	1.85	1.70	3.81	3.56
Total C ₄ ⁼	5.44	5.44	5.51	5.67	9.99	9.44
Coque	1.39	1.78	2.64	2.8	0.55	0.8
Coque sobre catalizador	0.13	0.17	0.14	0.14	0.03	0.02
Relaciones de interés						
C ₃ ⁼ / total C ₃	0.95	0.94	0.93	0.90	0.94	0.92
i-C ₄ ⁼ /i-C ₄	1.32	0.90	0.89	0.49	10.89	5.65

Olefinas

Con 7 carbonos o más la conversión de las olefinas es casi completa, sea cual sea la velocidad espacial o el catalizador. Cuando disminuye el número de carbonos por debajo de 7 la reactividad disminuye drásticamente, como ya observó Buchanan²³. Curiosamente como se puede ver en la figura 4.6C, la conversión de olefinas es similar sobre zeolita Y y zeolita ZSM5, aunque como se discutirá a continuación, la selectividad a productos es diferente.

Naftenos

Los naftenos C₇⁺ se convierten significativamente, siendo la conversión de un 20 a 30% para los naftenos de 7 carbonos, y superior al 50 % para los de más de 7 (figuras 4.4D, 4.5D). La conversión aumenta con la velocidad espacial y es mayor con zeolita Y que con zeolita ZSM5 (figura 4.6D). En cuanto a los naftenos C₆ hay una pequeña producción con zeolita Y, mientras que con la zeolita ZSM5, se observa una pequeña conversión. Esta diferencia se puede explicar por las diferentes reacciones que afectan a los naftenos, los cuales pueden ser consumidos o producidos en los procesos siguientes:

Proceso en que se consumen naftenos:

- Transferencia de hidrógeno: un nafteno reacciona con 3 olefinas y se convierte en un aromático
- Craqueo por apertura de ciclo y β -escisión o escisión de cadena lateral (desalquilación).

Procesos en que se producen naftenos:

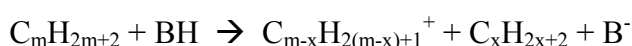
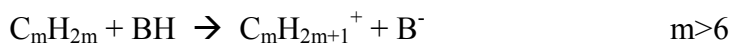
- Ciclización de una olefina

Las reacciones de transferencia de hidrógeno son más abundantes con zeolita Y que con ZSM5²⁴, lo cual puede explicar la mayor conversión de los naftenos de 7 carbonos o más aromáticos sobre zeolita Y. El aumento de naftenos C₆ con zeolita Y puede provenir de la deaquilación de naftenos o de ciclización de olefinas. Esta última reacción es menos probable con zeolita ZSM5 ya que debido a su reducido tamaño de poro esta zeolita es más selectiva al craqueo que la zeolita Y.

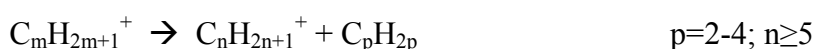
Parafinas e isoparafinas

El craqueo de n- e iso-parafinas siguen pautas muy similares, por lo que se tratarán conjuntamente. El grado de conversión de las parafinas C₇⁺ es apreciable, aunque muy inferior al de olefinas y naftenos del mismo número de carbono (Figuras 4.4A y 4.4B). La conversión aumenta ligeramente cuando aumenta el número de átomos de carbonos del hidrocarburo. Para la zeolita ZSM5, el craqueo de n-octano en la FCCN es similar a la conversión observada craqueando n-octano puro. Sin embargo, con zeolita Y, la conversión de n-octano en la FCCN es significativamente más alta respecto al craqueo de n-octano puro (tabla 4.9). La diferencia, en el caso de la zeolita Y, puede deberse a reacciones de transferencia de hidrógeno promovidas por la presencia de olefinas. La conversión de parafinas se puede promover siguiendo el esquema 1:

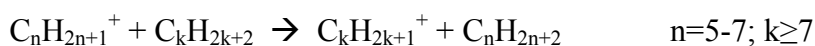
1-Generación de un carbenio: adsorción de una molécula insaturada (olefina) o craqueo protolítico de una parafina:



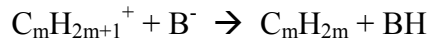
2-Craqueo por β -escisión o ciclo PCP



3-Transferencia de hidrógeno con una parafina



4-Regeneración del sitio activo



Las reacciones 2 y 3, repetidas numerosas veces, constituyen el mecanismo de reacción en cadena²⁵. La presencia de olefinas, que reaccionan a mayor velocidad y por lo tanto produce más iones carbenio, puede promover la conversión de parafinas a través de la transferencia de hidrógeno con un carbenio adsorbido (reacción 3). El efecto observado es notable, aunque hay que indicar que el 28% del alimento es olefinico y dicha fracción se convierte en un nivel del 50 al 80% dependiendo de las condiciones de reacción.

La principal diferencia de selectividad entre los catalizadores basados en zeolita Y y zeolita ZSM-5 respectivamente se encuentra en las parafinas C₅-C₆. El peso de estas parafinas aumenta fuertemente con zeolita Y y se corresponde aproximadamente con la conversión de olefinas C₅-C₆. Por el contrario, con la zeolita ZSM-5 la fracción C₅-C₆ parafinas disminuye. A diferencia de la zeolita Y, la zeolita ZSM-5 es capaz de romper las olefinas C₅-C₆ para convertirlas en propeno y etileno, mientras que en la zeolita Y la reacción de craqueo es mucho más lenta, siendo dominante la reacción de transferencia de hidrógeno que produce parafinas.

Tabla 4.9 – Conversión de n-octano bajo distintas condiciones de operación, T=550°C

	C8-1	FCC1	C8-2	FCC6
Tipo de zeolita	Y	Y	ZSM5	ZSM5
CTO	12.4	10.9	40	37.8
t _{res} (s)	0.69	0.82	2.40	1.69
WHSV (h⁻¹)	419	401	37	56
Conversión (% peso)	4.6	21.7	36.7	40.1

Gases y coque

Como era de esperar la zeolita ZSM-5 presenta una selectividad mayor hacia la formación de propeno y eteno. Un indicador de la importancia de la transferencia de hidrógeno, la relación isobuteno a isobutano, pone también de relieve la diferencia de comportamiento entre la zeolita Y, que es más favorable a las reacciones de transferencia de hidrógeno, y la zeolita ZSM5, que es menos favorable a las reacciones de transferencia de hidrógeno. Por las mismas razones se observa un rendimiento a coque mayor para la zeolita Y, aunque hay que subrayar que las cantidades de coque producidas sobre el catalizador, del orden de 0.05 por ciento en peso, son mucho más bajas que las que se pueden observar en el craqueo de gasoleo, donde se observan cantidades de 0.4 a 0.6 por ciento en peso.

Figura 4.4 – Craqueo de nafta FCC a 550°C con zeolita Y – Rendimiento por componente con diferentes velocidades espaciales

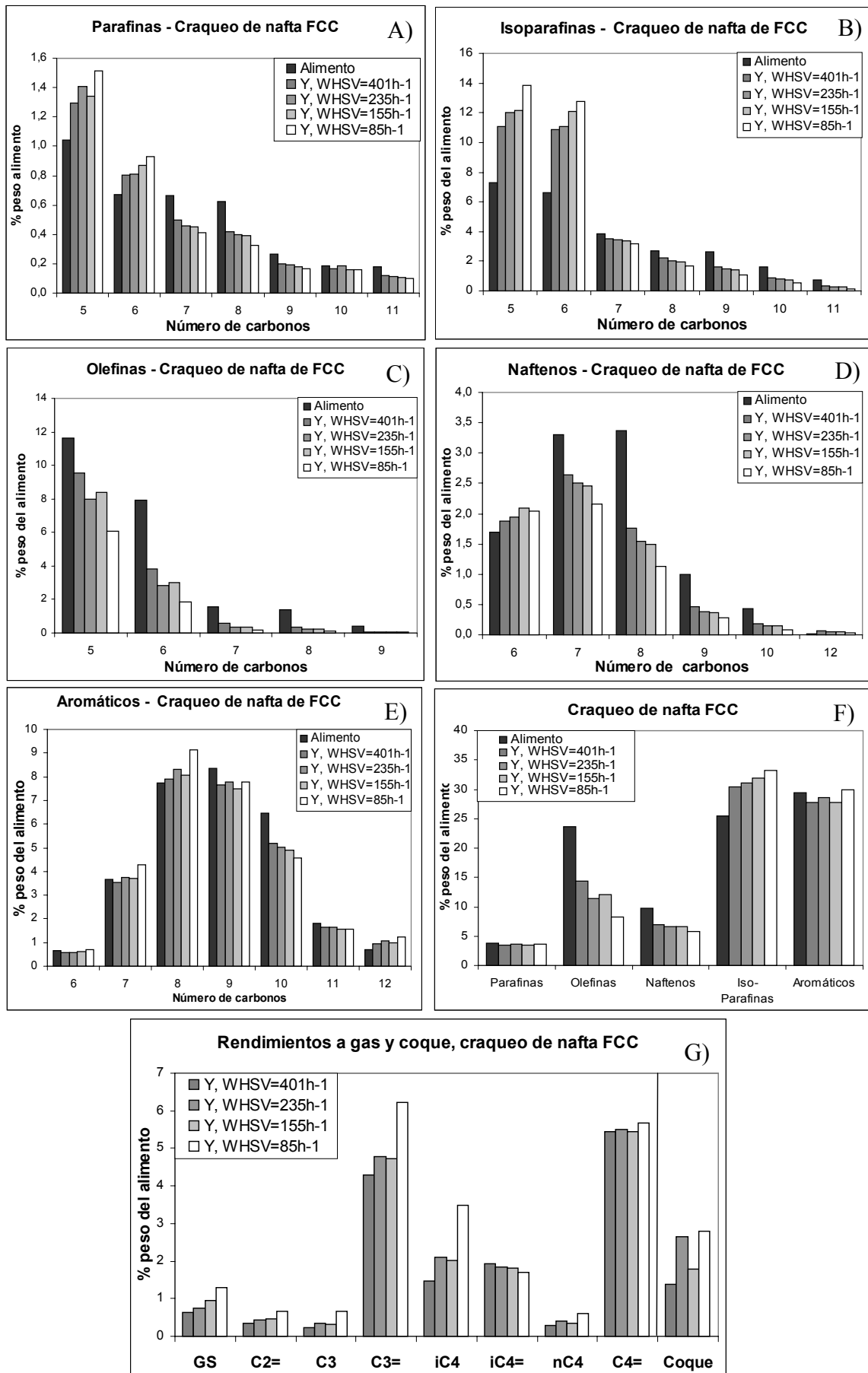


Figura 4.5 - Craqueo de nafta FCC a 550°C con zeolita ZSM-5 – Rendimiento por componente con diferentes velocidades espaciales

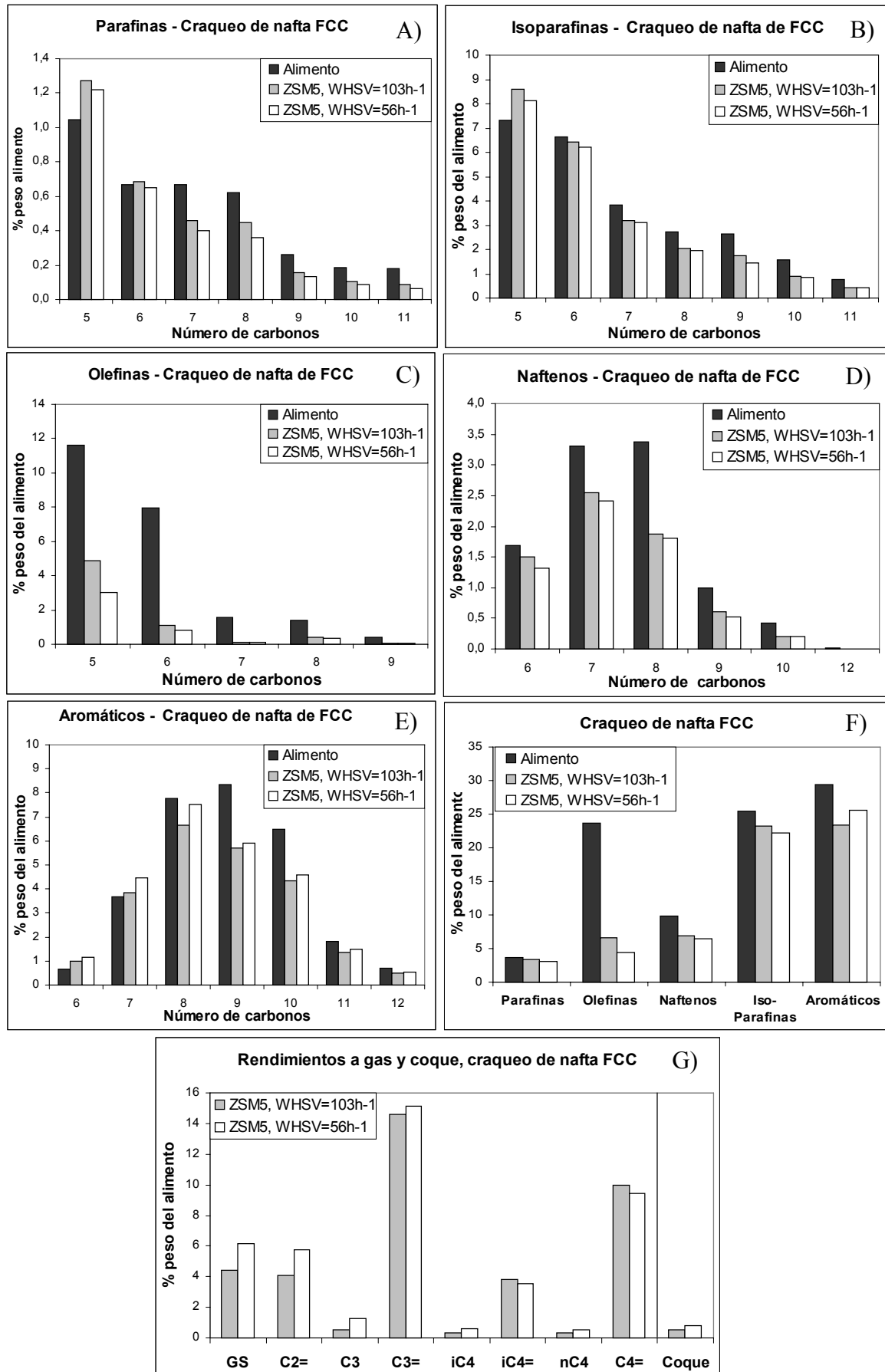
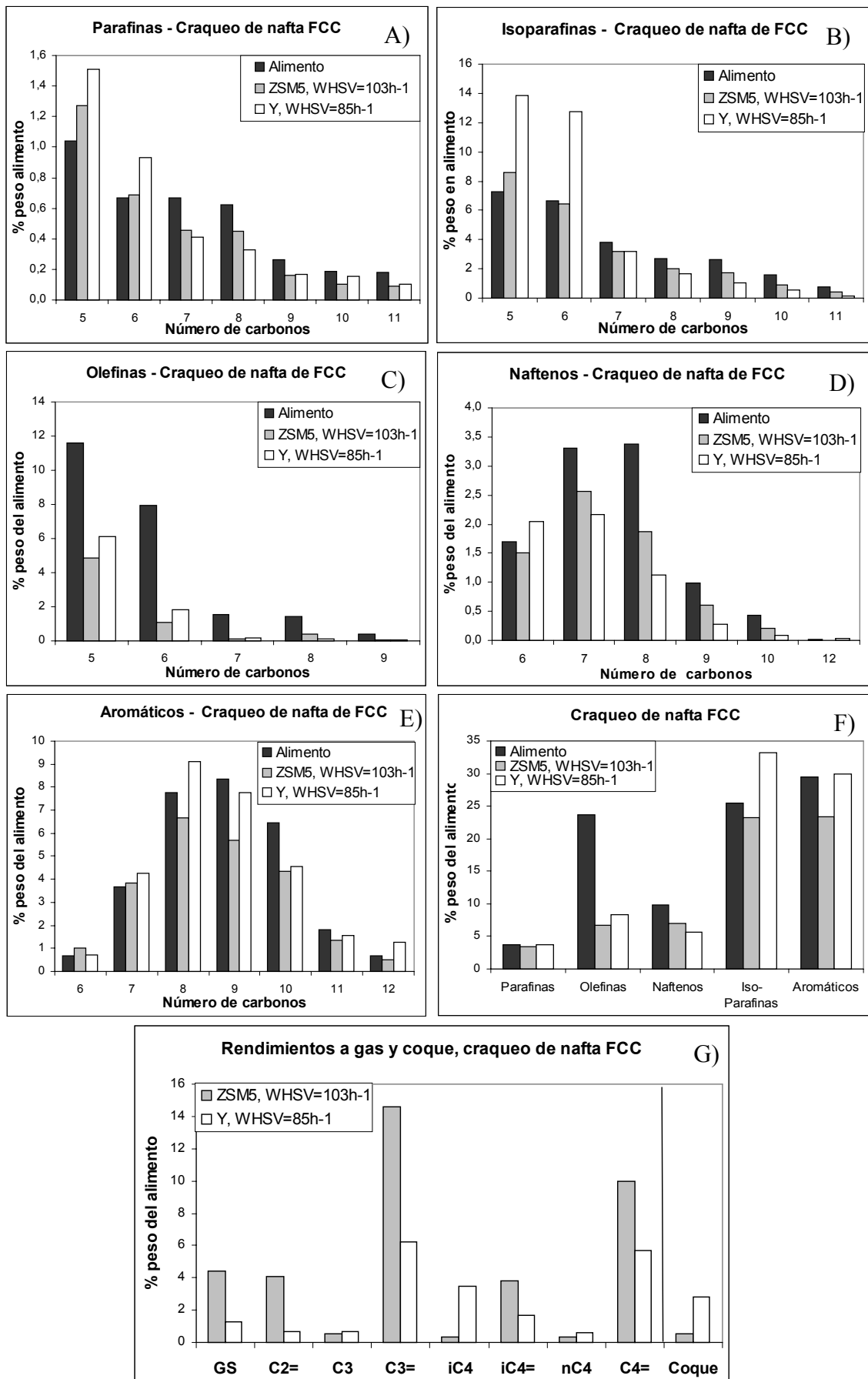


Figura 4.6 - Craqueo de nafta FCC a 550°C, comparación entre zeolita Y y zeolita ZSM-5 bajo condiciones de operación similares



4.4.3.2 Craqueo a 650°C

En la tabla 4.10 se presentan las condiciones de operación utilizadas para el craqueo de FCCN a 650°C, así como los rendimientos obtenidos. El CTO utilizado tiene que ser alto para poder mantener la temperatura de reacción y vaporizar el alimento, al igual que ocurría en la unidad de FCC. Con un catalizador a 700°C, mantener una temperatura de 650°C implica un CTO de 36.

Con la misma velocidad espacial, la conversión a gases es sensiblemente más alta con zeolita ZSM5, con un incremento total de 14 puntos en el rendimiento a eteno más propeno. A continuación se detallan las conversiones de los diferentes componentes de la nafta de FCC con ambos catalizadores, por clase y por número de carbono, tal como se presentan en la figura 4.7.

Tabla 4.10 - Craqueo de nafta FCC a 650°C, en función la velocidad espacial

	FCC7	FCC8
Tipo de catalizador	Y	ZSM5
Relación sólido / hidrocarburo	36.3	35.2
Tiempo de residencia del sólido (s)	1.3	1.3
Velocidad espacial (h ⁻¹)	75	82
Dilución	0.2	0.2
Conversión y distribución de productos, % peso		
Conversión a gases + coque	33.55	43.01
Etileno	3.69	8.65
Total Gas seco	9.71	13.16
C ₃ ⁼	10.1	18.6
C ₃	0.6	0.8
i-C ₄	0.6	0.2
n-C ₄	0.2	0.2
iC ₄ ⁼	4.0	3.3
Total C ₄ ⁼	10.0	8.6
Coque	1.95	1.08
Coque sobre catalizador	0.05	0.03
Relaciones de interés		
C ₃ ⁼ / total C ₃	0.95	0.96
i-C ₄ ⁼ /i-C ₄	7.0	19.7

Olefinas

A 650°C la mayor diferencia entre los dos catalizadores es el nivel de conversión de los pentenos: 20% para la zeolita Y y 80% para la ZSM-5. Como se ha dicho en el apartado anterior la zeolita ZSM-5 tiene mayor habilidad para escindir los pentenos en propeno y eteno debido a su mayor fuerza ácida. Es remarcable que la conversión de los

pentenos sobre zeolita Y es inferior al observado a temperatura más baja. Viene acompañado también por una producción de parafinas C₅ mucho menor que a temperatura más baja, lo cual confirma la selectividad más baja a reacciones de transferencia de hidrógeno a alta temperatura. La misma pauta se aplica a los hexenos.

Parafinas

La conversión de las parafinas C₇⁺ es notable, del 40 al 70%. Es muy similar a la observada en el craqueo de n-octano puro en condiciones similares (tabla 4.11), lo cual confirma la ausencia de reacciones sinérgicas entre parafinas y olefinas a alta temperatura.

Tabla 4.11 – Craqueo de n-octano bajo distintas condiciones a 650°C

	C8-3	FCC7	C8-4	FCC8
Tipo de zeolita	Y	Y	ZSM5	ZSM5
CTO	39.8	36.3	33.3	35.2
t _{res} (s)	2.11	2.12	1.28	1.25
WHSV (h⁻¹)	43	44	84	82
Conversión (%peso)	55.8	56.4	53.9	52.5

Naftenos

La conversión de naftenos es elevada, superior a 60% para los compuestos de 7 carbonos o más, algo menor para los de 6. Es del mismo orden que la conversión observada de esta fracción en el craqueo de nafta LSR. Es poco probable que los productos de reacción sean aromáticos debido a la drástica disminución de las reacciones de transferencia de hidrógeno.

Aromáticos

Con ambos catalizadores, el rendimiento global en peso a aromáticos disminuye ligeramente por la desalquilación que sufren los aromáticos de 9 carbonos o más. Esto conlleva un aumento significativo del peso en benceno y tolueno.

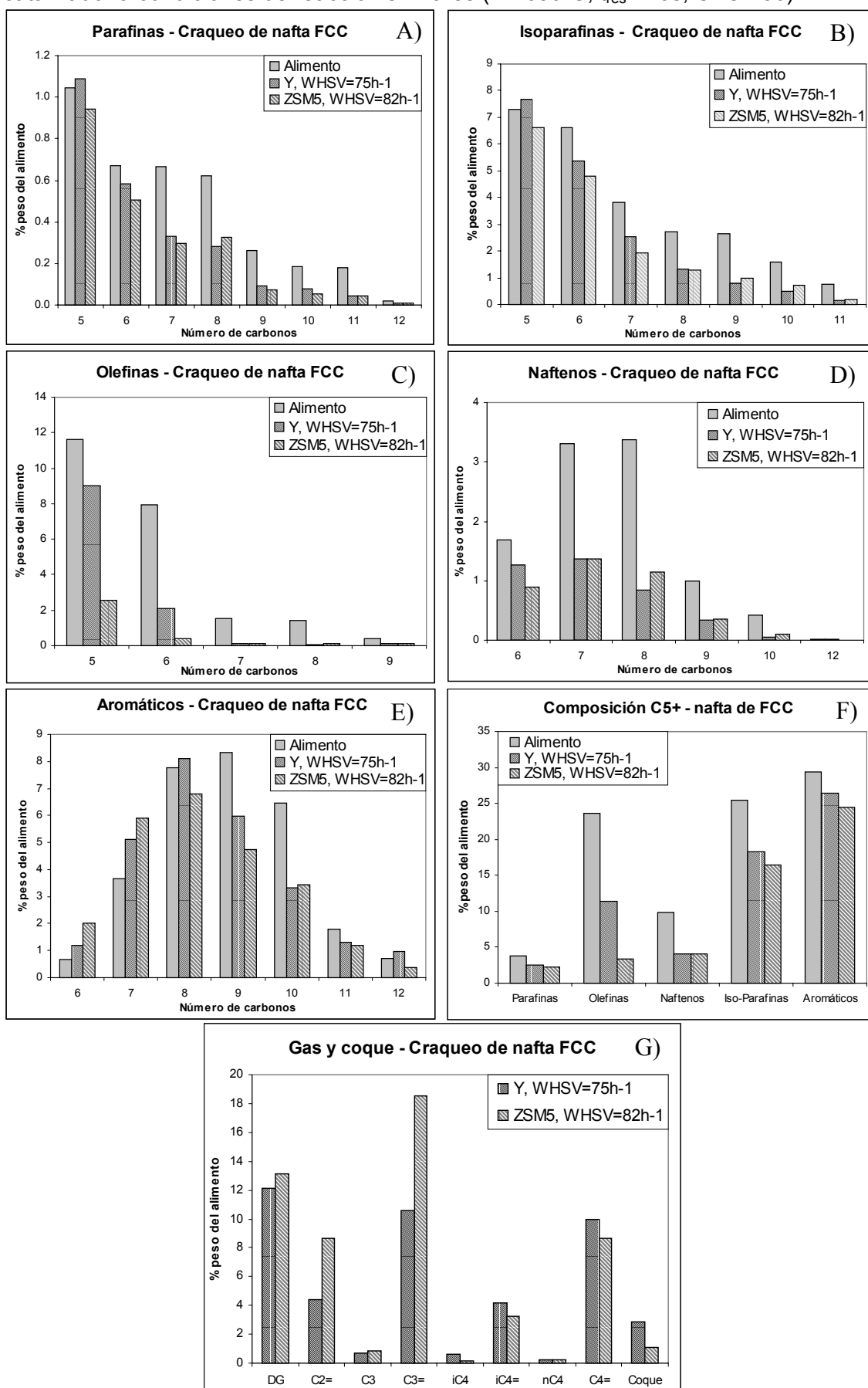
Gases y coque

Con ambos catalizadores la selectividad a olefinas pequeñas es alta, debido a las altas temperaturas y la ausencia de reacciones de transferencia de hidrógeno. Por lo tanto, la formación de parafinas (propano, butenos) es muy limitada. Se puede notar como, a temperaturas inferiores, la selectividad superior de la zeolita ZSM-5 hacia la formación de

propeno y eteno. La selectividad a butenos es similar entre ambos catalizadores, y similar a la composición del equilibrio termodinámico, con valores casi idénticos a los observados en el craqueo de nafta LSR.

La selectividad a coque es muy baja comparada con los valores habituales encontrados en el procesamiento de gasóleos de FCC, siendo menor para la zeolita ZSM-5 que para la zeolita Y. Comparado con la selectividad obtenida a 550°C, la selectividad a coque ha bajado para la zeolita Y mientras que se mantiene para la zeolita ZSM-5. Está bien establecido que la formación de coque transcurre principalmente a través de reacciones de transferencia de hidrógeno. La fuerte disminución de las reacciones de transferencia de hidrógeno con zeolita Y a 650°C explica la disminución del rendimiento a coque. En el caso de la zeolita ZSM5, los valores muy bajos del coque sobre catalizador (< 0.03% en peso) no permiten una apreciación fiable de la evolución del rendimiento a coque con la temperatura. Del punto de vista cinético, si bien las constantes de equilibrio de las reacciones de oligomerización de olefinas pequeñas (C₃,C₄) están desfavorecidas termodinámicamente con el aumento de temperatura, la concentración de propeno aumenta con la temperatura (desde 14% a una temperatura de 550°C a 19% a una temperatura de 650°C), siendo difícil predecir la evolución del rendimiento a coque con la temperatura.

Figura 4.7 – Craqueo de nafta FCC a alta temperatura – Comparación entre tipo de catalizador a condiciones de reacción similares ($T^0=650^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{res}}=1.3\text{s}$, $\text{CTO}\approx 36$) -



4.4.4 - Esquemas de procesamiento de naftas en el FCC – elementos de decisión en la elección del esquema más adecuado

4.4.4.1 – Definición de los diferentes esquemas de reacción y condiciones de operación

Las diferentes posibilidades de procesamiento de la nafta en el conjunto del proceso de FCC se pueden representar mediante cuatro esquemas de reacción que corresponden a las diferentes posiciones donde se podría inyectar la nafta en la unidad de FCC como indica la figura 4.8. Cada esquema implica condiciones de operación específicas que se detallan en la tabla 4.12. Para la simulación de las opciones que consideren el procesamiento de la nafta en al menos una sección de lecho transportado se ha utilizado el reactor Microdowner, mientras que en la simulación de la opción de craqueo en el separador, que implica el uso de un lecho fluidizado burbujeante, se ha usado un reactor de tipo lecho fijo tipo MAT. A continuación se detalla cada opción, ordenadas de mayor a menor severidad en las condiciones de craqueo.

Opción A:

El craqueo se realiza inyectando la nafta en la línea de transferencia del catalizador hacia el reactor, antes de que el sólido contacte con el gasóleo. La nafta vaporizada, además de proporcionar productos de craqueo, puede reemplazar parte del vapor de arrastre usado para mover y homogeneizar el sólido a lo largo del riser. Esta opción implica trabajar a altas temperaturas (650°C y más) y relaciones catalizador a alimento también elevadas (desde 30 hasta 150). Estas condiciones vienen impuestas por la cantidad de nafta inyectada respecto a la circulación del catalizador, teniendo en cuenta que la cantidad de nafta debe ser pequeña frente a la cantidad de gasóleo tratado, y que la temperatura del catalizador una vez procesada la nafta debe ser todavía lo suficientemente alta para aportar el calor necesario a la vaporización y craqueo del gasóleo y mantener una temperatura de reacción razonable.

Opción B

Se procesa la nafta en un reactor distinto al reactor de craqueo de gasóleo, pudiendo los dos procesos compartir equipamientos (separador, regenerador) o ser completamente independientes el uno del otro, usando tipos de catalizadores diferentes. Es la opción que

ofrece la mayor flexibilidad en las condiciones de operación pero también la que más inversión necesita. Por lo tanto es necesario una cuidadosa evaluación económica por parte del refinador.

Opción C:

La opción que ofrece a priori la mayor facilidad consiste en mezclar la nafta y el gasóleo antes de inyectarlos conjuntamente en el reactor. Se simula usando las mismas condiciones de reacción que en el caso de craqueo del gasóleo sólo.

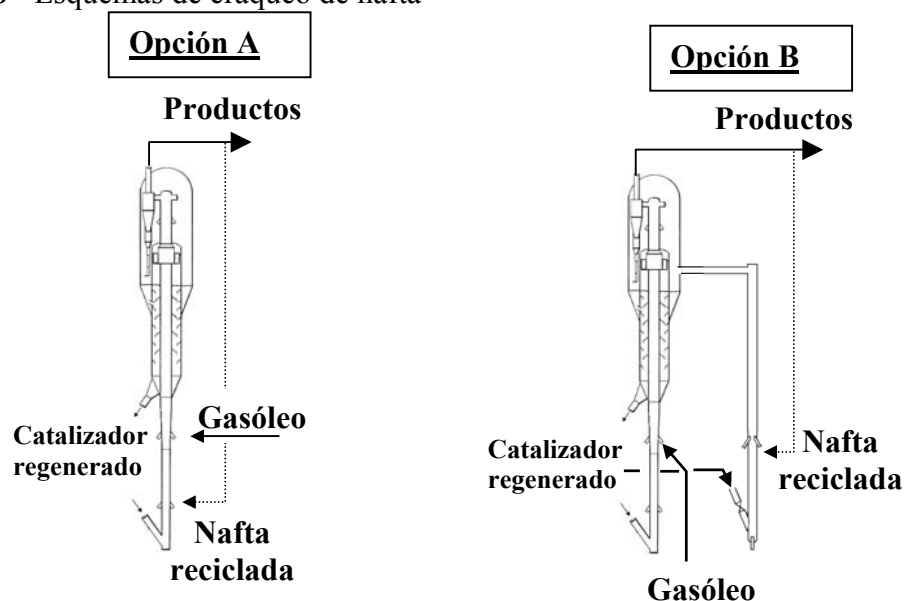
Opción D

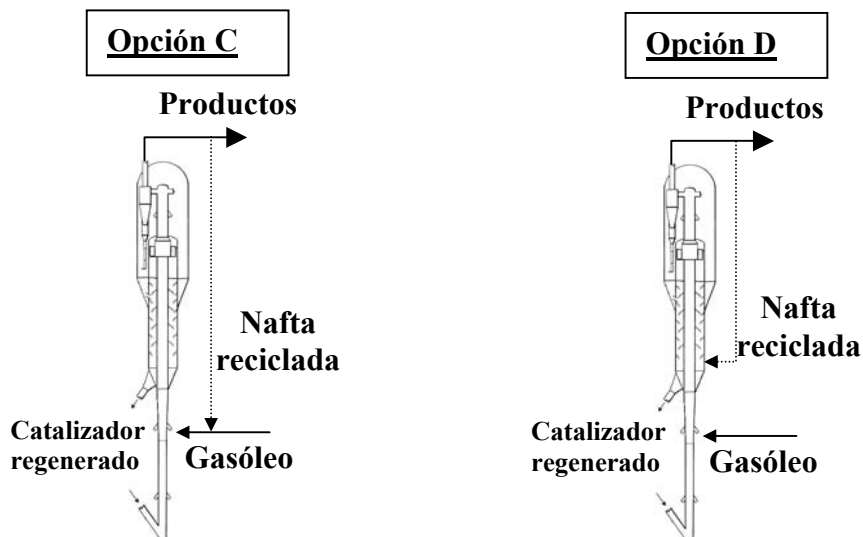
La nafta se craquea en condiciones suaves, teniendo como objetivo tanto obtener olefinas cortas por craqueo como mejorar la calidad de la nafta no craqueada respecto al alimento, especialmente su contenido de olefinas. La nafta se inyecta al final del riser o en el separador, a temperaturas moderadas (450-520°C), en presencia de un catalizador coquizado, con tiempos de residencia del catalizador en el intervalo 10- 60 segundos, lo cual corresponde al tiempo de paso del catalizador gastado a través del separador.

Tabla 4.12 – Condiciones operatorias en las diferentes opciones de craqueo

	Opción A	Opción B	Opción C	Opción D
Temperatura (K)	650	550	550	450
Tiempo de contacto (s)	0.8-2.2	0.8-2.2	1-2	30
CTO	36	10-20	8-15	6
Unidad empleada	MD	MD	MD	MAT
Estado del catalizador	Regenerado	Regenerado	Regenerado	Coquizado

Figura 4.8 - Esquemas de craqueo de nafta





4.4.4.2 - Craqueo combinado de nafta y gasóleo. Influencia del craqueo de nafta sobre los rendimientos proporcionados en el craqueo de gasóleo

La opción C es la operación que presenta la mayor facilidad en la unidad industrial ya que el único requisito para implementar esta operación es mezclar la corriente de nafta a la de gasóleo. Sin embargo, la presencia de nafta puede tener consecuencia sobre el craqueo del gasóleo modificando la selectividad del craqueo.

Para comparar adecuadamente los rendimientos obtenidos en el craqueo de gasóleo mezclado con nafta y en el caso base (o sea, craqueo de gasóleo sólo), se debe tener en cuenta la misma cantidad de alimento. Para la nafta LSR se puede simular teóricamente añadiendo la nafta a los productos de craqueo del caso base, con lo cual ambos casos se comparan sobre el alimento gasóleo + nafta. Para la nafta de FCC, como este alimento proviene del craqueo del propio gasóleo, se retira de la fracción gasolina la cantidad correspondiente a la nafta reciclada en el ensayo con nafta añadida.

4.4.4.2.1 - Craqueo combinado de gasoil y de nafta LSR

Para estudiar esta opción se empleó un catalizador compuesto por 75 % de una zeolita Y de baja área (muy desaluminizada) mezclada con 25% de aditivo basado en ZSM-5. Estas proporciones y la fuerte desaluminización de la zeolita Y permiten maximizar el efecto del aditivo para favorecer el craqueo de la nafta.

Los resultados presentados en la tabla 4.13 indican que la nafta LSR apenas tiene efecto sobre el craqueo de gasóleo, siendo el efecto principal un ligero descenso en la conversión a mismo CTO, lo cual se debe a un efecto de dilución del gasóleo y una ligera disminución en el tiempo de residencia del sólido. La conversión de HCO es el rendimiento más afectado, aumentando alrededor de un punto en condiciones similares. El rendimiento de olefinas C₃-C₄ disminuye al igual que el rendimiento total de gases, lo cual resulta en cambios mínimos en la olefinicidad del LPG. Los rendimientos a gasolina y LCO no presentan cambios significativos. Finalmente, el rendimiento a coque baja ligeramente debido a la mayor dilución, tal como ya se ha comprobado en reactores de lecho fijo tipo MAT²⁶ cuando se cambia la presión parcial de hidrocarburo.

Algunos autores han propuesto una posible reducción del azufre en la gasolina por reacciones de transferencia de hidrógeno^{27,28} a partir de parafinas C₃ a C₁₀ debido a la adición de nafta en la presencia de una zeolita ZSM-5, eventualmente intercambiada con zinc o cobre. Respeto al contenido total de azufre de la gasolina obtenida por craqueo del gasóleo, no se observan cambios significativos cuando se añade nafta LSR al gasóleo, ni se observa cambio significativo en la distribución de los diferentes compuestos azufrados.

Tabla 4.13 – Influencia de la adición de nafta LSR (20% en volumen, 15% en peso) sobre el craqueo de gasóleo, temperatura: 550°C, tiempo de residencia del sólido aproximadamente 1.2 s

Alimento	Gasóleo		Gasóleo + nafta	
CTO*	12.0	14.3	12.8	13.5
t _{res} del sólido (s)	1.21	1.23	1.15	1.14
WHSV (h ⁻¹)	243	208	245	234
Conversión, % peso	67.19	69.70	66.21	67.74
Rendimientos, % peso				
Gas seco	3.58	3.43	3.16	3.42
LPG	24.18	25.77	23.76	24.03
propileno	11.54	12.22	11.37	11.42
butilenos	9.89	10.46	10.01	10.21
C ₃ /total C ₃	0.956	0.939	0.940	0.940
iC ₄ ⁻ / iC ₄	5.10	4.15	5.02	5.04
Gasolina	37.16	37.89	37.06	38.03
LCO	18.98	18.26	19.19	18.60
HCO	13.83	12.05	14.61	13.66
Coque	2.26	2.61	2.23	2.36
Contenido de azufre de la gasolina, por componente (ppm)				
Tiofeno	21.4	20.1	24.1	21.2
Alquiltiofenos	215.1	197.8	209.2	197.1
Benzotiofeno	131.0	132.4	133.8	128.1
total	367.5	350.3	367.1	346.4

* respecto al gasóleo

Desde el punto de vista del craqueo de nafta para la obtención de olefinas cortas, esta operación no presenta interés. Aunque en el craqueo de compuestos puros se ha discutido el efecto acelerador (y a veces inhibidor) de la presencia de olefinas en la mezcla de reacción^{29,30}, estos ensayos demuestran que bajo las condiciones de reacción del craqueo de gasóleo, aunque haya olefinas en abundancia debido al craqueo del gasóleo, la nafta LSR sigue siendo muy poco reactiva a 550°C como se ha mostrado en el apartado 4.4.1, con el craqueo de nafta sola.

4.4.4.2.2 - Craqueo combinado de gasoil y de nafta de FCC

De la misma manera en que se ha añadido nafta LSR al gasóleo, también se ha comprobado el efecto de la adición de nafta ligera de FCC a la alimentación de gasóleo. A diferencia de la nafta LSR, la nafta ligera de FCC contiene componentes altamente reactivos como olefinas, con lo cual se espera que puede haber un aumento del rendimiento a olefinas cortas cuando se añade al gasóleo, tal como mostró la selectividad del craqueo de nafta FCC sola en el apartado 4.4.3. En esta operación se usa un catalizador base con mayor actividad para maximizar la conversión de fondo del gasóleo, asociado a la adición de 5% de aditivo basado en zeolita ZSM-5, o sea 0.8 % del inventario en forma de ZSM5 cristal, con lo cual se obtiene una formulación del catalizador representativa de una operación industrial.

De manera sorprendente la adición de la nafta tiene muy poco efecto sobre los rendimientos a olefinas cortas (tabla 4.14). El rendimiento de propeno no aumenta significativamente, aunque se hubiera podido esperar un incremento de al menos un 0.5 a 1.1 % en peso teniendo en cuenta la cantidad de nafta inyectada, 10 %vol del gasóleo, y las selectividades observadas en el craqueo de nafta sola con zeolita Y o con zeolita ZSM-5 (tabla 4.8). Bajo condiciones similares de CTO y tiempo de residencia se pueden notar los mismos efectos observados con la adición de nafta LSR al gasoleo, a saber: una ligera disminución de la conversión, lo cual se nota principalmente en el rendimiento a gasolina, una olefinicidad del LPG similar con o sin nafta, y una pequeña aunque significativa disminución del rendimiento a coque. Como en el caso de la nafta LSR la dilución del gasóleo por la nafta puede explicar estas pequeñas diferencias.

Respecto al azufre, no se observa una reducción sensible del azufre en gasolina. Tampoco se observa algún cambio significativo en la distribución de azufrados.

Tabla 4.14 - Influencia de la adición de nafta ligera de FCC (10% en volumen, 7% en peso) sobre el craqueo de gasóleo, temperatura 550°C

Alimento	Gasóleo		Gasóleo + nafta	
CTO*	9.1	10.3	9.0	10.4
t _{res} del sólido (s)	1.66	1.67	1.62	1.61
WHSV (h ⁻¹)	238	209	247	215
Conversión (% peso)	76.30	75.45	74.78	75.40
Rendimientos (% peso)				
Gas seco	2.42	2.32	2.28	2.32
LPG	22.37	22.62	22.30	23.14
propileno	8.15	8.18	8.04	8.34
butilenos	10.01	9.85	10.13	10.28
C ₃ /total C ₃	0.924	0.920	0.930	0.923
iC ₄ ⁼ / iC ₄	1.16	0.99	1.17	1.08
Gasolina	47.43	45.94	46.53	45.70
LCO	15.68	15.96	16.53	15.47
HCO	8.01	8.59	8.69	9.12
Coque	4.05	4.53	3.62	4.22
Contenido de azufre de la gasolina, por componente (ppm)				
Tiofeno	27	29	27	31
Alquiltiofenos	305	313	302	330
Benzotiofeno	299	319	293	326
total	631	661	622	687

*respecto al gasóleo inyectado

4.4.4.3 - Aplicación a la producción de propeno y butenos: craqueo de nafta ligera de FCC (LCN)

4.4.4.3.1 Craqueo de LCN pura

Como ya se ha visto en el apartado 4.4.3 los componentes más reactivos de la nafta de FCC son, con diferencia, las olefinas. Estas se concentran en la fracción ligera de la gasolina de FCC, mientras la fracción pesada concentra los aromáticos. Por lo tanto se ha propuesto procesar solamente la fracción ligera de la nafta de FCC para maximizar el rendimiento a propeno, procesando así la menor cantidad posible de gasolina.

Ya que la adición directa de la nafta al gasoleo no es una opción favorable, quedan tres esquemas de reacción por probar. En cada caso, se han empleado como condiciones de CTO y temperatura las más similares a las que se encontrarían si se implementará la operación sobre una unidad industrial, o sea, conforme a la figura 4.8:

Opción A: 650°C, CTO alto, tiempo de residencia inferior a 2 segundos y catalizador regenerado

Opción B: 550°C, CTO alto para favorecer la conversión, tiempo de residencia inferior a 2 segundos, y catalizador regenerado

Opción D: temperatura baja (450°C), CTO pequeño, tiempo de residencia más largo (con un mínimo de 10 segundos) y catalizador coquizado, con un contenido inicial de coque del 1 % en peso.

Con el fin de simular mas apropiadamente el proceso industrial, se empleó una mezcla de los catalizadores usados anteriormente: 95% del catalizador A (contiene zeolita Y, muestra Precision 1) y 5% del aditivo B (zeolita ZSM5). Las condiciones de operación usadas en la evaluación de las diferentes opciones se resumen en la tabla 4.15. La opción D, por las condiciones de operación que supone, tiene que ser evaluada en una unidad tipo MAT. En este caso, y como tratamiento previo al procesamiento de la nafta, se realizó un experimento de craqueo con gasóleo, al cabo del cual no se regeneró el catalizador. Así se consiguió un catalizador con un contenido inicial de coque sobre catalizador del 1.2 % en peso. La velocidad espacial utilizada ($WHSV=12 \text{ h}^{-1}$) correspondería la inyección de la nafta en el anillo superior del separador. El procedimiento utilizado, y las opciones de craqueo ensayadas, muestran además la complementariedad de ambas unidades (MAT y MD) para evaluar procesos no convencionales en el proceso de FCC.

En la tabla 4.15 se puede notar como la conversión a gases, y en especial el rendimiento a gas seco, aumenta con la temperatura, aunque aumente también la velocidad espacial con la temperatura. En cuanto al rendimiento a coque, se obtiene un rendimiento máximo para la operación en un reactor paralelo (LCN2). Este efecto se puede explicar, por una parte, por la disminución de la cobertura de sitios activos por iones carbenio cuando aumenta la temperatura, lo cual disminuye la velocidad de las reacciones bimoleculares responsables de la formación del coque^{31,32}. Por otra parte, se aprovecha la menor selectividad del catalizador coquizado hacia la formación de coque a 723 K (LCN3).

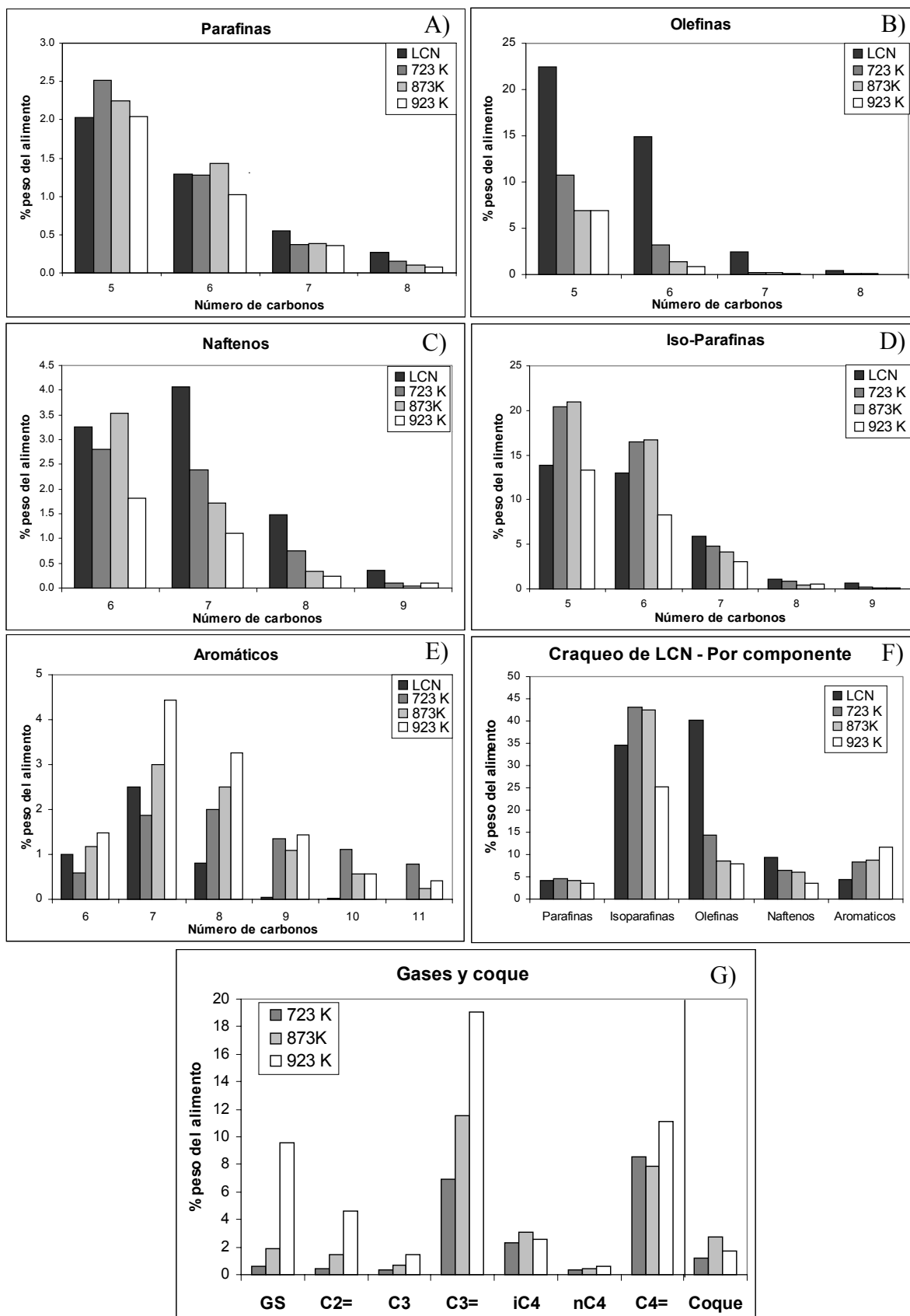
La conversión de los diversos componentes de la nafta se presenta en la figura 4.9. La conversión de las olefinas es similar e importante en los tres casos. Sin embargo, los rendimientos a productos dependen de las condiciones de operación. Comparando alta temperatura (923 K) con temperatura moderada (823 y 723 K), se pueden observar las mismas pautas que en el craqueo de nafta FCC con zeolita Y: una mayor conversión de las parafinas y naftenos, y una mayor producción de aromáticos cuando aumenta la temperatura. La adición de ZSM5 no cambia fundamentalmente el comportamiento del

catalizador base, debido a la pequeña cantidad añadida. Por lo tanto, sigue existiendo una amplia transferencia de hidrógeno a temperaturas moderadas que disminuyen el rendimiento a gas y produce parafinas C₅-C₆. Comparando los rendimientos a 823 y 723 K, se esperaría un rendimiento a parafinas mayor a menor temperatura, pero el uso de un catalizador coquizado a 723 K (simulación del separador) permite moderar la selectividad hacia reacciones de transferencia de hidrógeno. La relación isobuteno a isobutano también demuestra la disminución de la selectividad hacia las reacciones de transferencia de hidrógeno a pesar de la temperatura más baja. La presencia inicial de coque permite, pues, conservar el mismo rendimiento a butenos obtenido a 823 K, minimizando la pérdida de gasolina, la producción de gas seco y la producción de coque, a costa de producir menos propileno. El ligero aumento en el rendimiento a naftenos se puede explicar por reacciones de ciclización de olefinas (monomoleculares) mientras que la disminución de aromáticos confirma la disminución en las reacciones de transferencia de hidrógeno a pesa de la menor temperatura.

Tabla 4.15 – Craqueo de LCN – Condiciones de operación y productos

	LCN1	LCN2	LCN3
Opción de craqueo	A	B	D
Tipo de unidad	MD	MD	MAT
estado del catalizador	Regenerado	Regenerado	Coquizado
Temperatura (K)	650	550	450
CTO	33	33	5
t _{res} o TOS (s)	1.18	1.73	60
WHSV (h ⁻¹)	93	61	12
Dilución molar	0.2	0.2	0.2
Conversión a gas y coque	46.0	27.0	20.2
Rendimientos a productos (% peso)			
H ₂	0.22	0.03	0.02
Metano	3.39	0.32	0.07
Etano	1.38	0.16	0.07
Etileno	4.6	1.42	0.45
C ₃ ⁼	19.0	11.6	6.9
C ₃	1.5	0.7	0.3
i-C4	2.6	3.0	2.3
n-C4	0.6	0.4	0.3
Total C ₄ ⁼	11	7.9	8.6
del cual i-C ₄ ⁼	4.0	2.9	3.9
C₃⁼ / total C₃	0.93	0.95	0.96
iC₄⁼ / iC₄	1.54	0.97	1.64
Coque	1.70	2.48	1.22
Coque sobre catalizador	0.05	0.075	0.20

Figura 4.9 – Craqueo de LCN simulando varios esquemas de procesamiento: LCN antes de la inyección de gasóleo (923 K), LCN en un reactor paralelo (873 K) y LCN en el separador (723 K) – Rendimiento por componente



4.4.4.3.2 - Combinación con el craqueo de gasóleo

Para poder simular la influencia del craqueo de nafta sobre los rendimientos obtenidos en el craqueo de gasóleo se añade mediante cálculo los rendimientos obtenidos en cada opción de procesamiento de nafta, y se sustrae de la gasolina la fracción correspondiente a la nafta reciclada. Si definimos los rendimientos: X_i para el craqueo de gasóleo y Y_i para el craqueo de nafta, y α la relación en peso entre nafta reciclada y gasóleo, el rendimiento combinado vendrá dado por:

para todos los componentes a excepción de la gasolina:

$$R_i = X_i + \alpha \cdot Y_i$$

y para la gasolina:

$$R_i = X_i + (\alpha - 1) \cdot Y_i$$

Se considera como caso base el craqueo de gasóleo presentado en la tabla 4.14, realizado en condiciones estándar con un catalizador compuesto por una mezcla de zeolita Y y zeolita ZSM-5.

Las condiciones de reacción (temperatura de 550°C y CTO en el rango 8-12) y el catalizador usado permiten una alta conversión de la carga (alrededor del 80%) así como un rendimiento de propeno representativo de un funcionamiento habitual en una unidad de FCC con este tipo de catalizador (5-8 %³³). Condiciones de reacciones específicas (más alta temperatura y CTO)³⁴, catalizadores más apropiados³⁵ (con alto contenido en zeolita ZSM-5) así como el uso de nuevos procesos de craqueo en fase fluida (véase apartado 1.3.4 de esta tesis) permitirían optimizar el rendimiento a propeno mucho más allá del rendimiento presentado en este apartado. Sin embargo, el propósito de este capítulo es evaluar el aumento de propeno tratando la gasolina de FCC que se pueda obtener en una unidad típica.

Los ensayos presentados en el apartado anterior permiten simular los esquemas A, B y D presentados en la figura 4.8. El caso C, que consiste en mezclar nafta y gasóleo, no se considera ya que se comprobó que la nafta añadida al gasóleo no craquea significativamente. Los resultados presentados en la tabla 4.16 muestran que se puede obtener cantidades crecientes de propeno a costa de una pérdida cada vez mayor de gasolina y una producción creciente de gas seco. El aumento en el rendimiento de coque es pequeño en todos los casos, siendo el aumento algo mayor cuando se procesa la nafta en un riser paralelo.

Tabla 4.16 – Rendimientos del craqueo de gasóleo usando diversas opciones de procesamiento de LCN. Recicle de nafta equivalente al 21% en peso de la alimentación

Craqueo de nafta en:	-	pie de riser	riser paralelo	separador
Condiciones de operación utilizadas para modelizar el craqueo de nafta:				
CTO	-	33	33	6
t _{res} or TOS (s)	-	1.18	1.73	10
WHSV (h ⁻¹)	-	93	61	60
Temperatura (K)	-	650	550	450
Rendimientos del craqueo de gasóleo combinado con recicle de nafta ligera, % peso				
Gas seco	2.4	4.37	2.6	2.5
LPG	23.6	30.90	28.5	27.5
propileno	8.6	12.6	11.0	10.0
butilenos	10.6	12.9	12.2	12.4
C ₃ ⁼ /total C ₃	0.924	0.925	0.927	0.931
iC ₄ ⁼ /iC ₄	1.16	1.22	1.12	1.28
Gasolina	47.3	37.7	41.7	43.1
LCO	14.8	14.8	14.8	14.8
HCO	8.0	8.0	8.0	8.0
Coque	3.9	4.2	4.4	4.1

Del mismo modo en que se ha calculado el rendimiento a gasolina, se pueden calcular los cambios en la composición de la gasolina después de reciclar la LCN, tal como se presenta en la tabla 4.17. En todas las configuraciones observadas se observa una disminución importante del contenido en olefinas de la gasolina. Además, cuando mayor sea la severidad del proceso, más rica en aromáticos es la gasolina, tanto por la producción al reciclar la LCN como por la concentración de la fracción pesada, rica en aromáticos, en la gasolina total. El contenido en parafinas se incrementa también, con una composición similar en las operaciones en un riser separado y en el separador. Dos efectos, que influyen de manera opuesta a las reacciones de transferencia de hidrógeno, se combinan para dar este resultado: una temperatura menor y el uso de un catalizador coquizado en el separador, tal como se ha explicado en el apartado anterior. Se observa un aumento de RON en todos los esquemas propuestos, mayor cuando más severo es el recraqueo de la LCN, debido al aumento del contenido en aromáticos.

Tabla 4.17 – Composición normalizada de la gasolina en el craqueo de gasóleo después de reciclar la LCN. Rendimiento total a gasolina en la tabla 4.16

Craqueo de nafta en:	-	pie de riser	riser paralelo	separador
Parafinas	33.0	34.8	40.7	39.9
Olefinas	25.0	12.0	11.2	13.7
Naftenos	10.0	9.0	9.7	9.3
Aromáticos	32.0	44.3	38.7	37.1
RON	Base	+2.0	+0.9	+0.6

4.5 – Conclusiones

No resulta de gran interés craquear la nafta LSR en el proceso de FCC, ya que cada uno de los esquemas de reacción considerados presenta problemas propios. Así, a baja temperatura la actividad es insuficiente para convertir significativamente el alimento bajo condiciones de reacción factibles en un reactor tipo riser, incluso con un catalizador que contenga sitios ácidos fuertes como es la zeolita ZSM-5. En el caso de utilizar altas temperaturas se pueden lograr conversiones aceptables y con selectividades a olefinas C₃ y C₄ interesantes, pero se produce una gran cantidad de gas seco que puede ser un factor limitante para el funcionamiento de la unidad.

En un tipo de reactor que permita obtener velocidades espaciales lo suficientemente pequeñas para alcanzar altas conversiones de la nafta LSR, como en un lecho fluido burbujeante o un lecho fijo, la selectividad no es la adecuada ya que los productos principales son propano y butanos, siendo el rendimiento a propeno igual o inferior al obtenido con el craqueo a alta temperatura en el riser.

El craqueo de la nafta de FCC es más interesante, ya que este alimento contiene olefinas y naftenos que tienen una reactividad muy superior a las parafinas C₅-C₇ de la nafta LSR. La selectividad depende mucho del catalizador y de la temperatura, modificando la relación entre la velocidad de craqueo y la velocidad de transferencia de hidrógeno. Con zeolita Y, a baja temperatura, se observa un incremento de isoparafinas con un rendimiento moderado a olefinas cortas. A alta temperatura se favorece la producción de olefinas cortas. Con zeolita ZSM5, no se observa un incremento de parafinas en la gasolina y el rendimiento a olefinas cortas es elevado, tanto a 550°C como a 650°C

Para optimizar la producción de olefinas cortas se separa y procesa la parte ligera de la nafta de FCC. Los diferentes esquemas de reacción ofrecen unas condiciones de operación de severidad creciente, lo cual permite elegir la cantidad deseada de propeno y butenos, a costa de una pérdida de gasolina y una cantidad de gas seco que se incrementa rápidamente con la cantidad producida de olefinas cortas. La elección del esquema de reacción dependerá pues de los objetivos fijados (más gasolina o más propeno) y de los límites de la unidad (en este caso la capacidad máxima de gas seco que pueda procesar el compresor). Además, se ha demostrado que sea cual sea el esquema de procesamiento elegido, el contenido en olefinas de la nafta de FCC será considerablemente reducido.

4.6 - Bibliografía

- ¹ Clean Air Act Amendments of 1990 P. L. 101-549 on Nov. 15, 1990, Title II – National Emissions Standards Act
- ² Directivas Europeas 98/70/CE y 99/32/CE
- ³ F.G. Dwyer, T.F. Degnan, in: *Studies in Surface Science and Catalysis* 76, FCC: science and technology, J.S. Maggee & M.M. Mitchell (Eds.), Elsevier science publishers, Amsterdam, Chapter (1993) 499-530
- ⁴ J. Biswas, I.E. Maxwell, *Applied Catalysis*, 63 (1990) 197-258
- ⁵ M.F. Elia, E. Iglesias, A. Martinez, M.A. Perez Pascual, *Applied Catalysis*, 73, Issue 2 (1991) 195-216
- ⁶ Chem Systems Report, "Ethylene/Propylene", 96/97-6, @ www.chemsystems.com/newsletters
- ⁷ Chem Systems Report, "Routes to propylene" 97/98S3, @ www.chemsystems.com/newsletters
- ⁸ L.L. Upson, US Patent nº 6,113,776 asignado a UOP LLC (2000)
- ⁹ D.A. Lomas, US Patent nº 5,965,012 asignado a UOP LLC (1999)
- ¹⁰ J. Herbst, H. Owen, P. Shipper; US Patent nº 5,053,204 asignado a Mobil Oil Corporation (1991)
- ¹¹ J. Herbst, H. Owen, P. Shipper, US Patent nº 4,892,643 asignado a Mobil Oil Corporation (1990)
- ¹² B.E. Henry, W. Watcher, G. Swan, US Patent nº 2002/0189973 A1 asignado a ExxonMobil (2002)
- ¹³ M. Harandi, H. Owen, US Patent nº 5,372,704 asignado a Mobil Oil Corporation (1994)
- ¹⁴ D. Leyshon, G. Cozzone, US Patent nº 5,043,522 asignado a Arco Chemical Technology, Inc. (1991)
- ¹⁵ K. Strohmaier, S. Davis, US Patent nº 6,300,537 B1 asignado a Exxon Research and Engineering Company (2001)
- ¹⁶ J. Agundez Rodriguez, J Perez Pariente, A. Chica Lara, A. Corma Canos, T.J. Chen, P. A. Ruziska, E.E. Henry, G.F. Stuntz, S.M. Davis, WO 99/61555 asignado a Exxon Research and Engineering Company (1999)
- ¹⁷ J. Scherzer, *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, 31 (1989) 215-354
- ¹⁸ J.S. Buchanan, *Applied Catalysis*, 74 (1990) 83-94
- ¹⁹ A. Corma, P.J. Miguel, A.V. Orchilles, *Applied Catalysis A: General*, 117, Issue 1, (1994) 29-40
- ²⁰ J.S. Buchanan, J.G. Santiesteban, W.O. Haag, *Journal of Catalysis*, 158 (1996) 279
- ²¹ A. Corma, P.J. Miguel, A.V. Orchilles, *Journal of Catalysis*, 145, Issue 1 (1994) 58-64
- ²² B.W. Wojciechowski, A. Corma, *Catalytic Cracking*, Chemical Industries Series Vol.25, Eds. Marcel Dekker (1986)
- ²³ J.S. Buchanan, *Applied Catalysis A: General*, 171 (1998) 57-64
- ²⁴ W.C Cheng, A.W. Peters, K. Rajagopalan, Hydrogen Transfer on Zeolites with high Silica to Alumina Ratio, in *The Hydrocarbon chemistry of FCC Naphtha Formation*, Eds Technip (1990)
- ²⁵ K.A. Cumming, B.W. Wojciechowski, *Catal. Rev.-Sci Eng.*, 38 nº1 (1996) 101-157
- ²⁶ M. Forissier, M. Formenti, J.R. Bernard, *Catalysis Today*, 11 (1991) 73-83
- ²⁷ S.Y. Yu, T. Waku, E. Iglesia, *Applied Catalysis A: General*, 242 (2002) 111-121
- ²⁸ S.Y. Yu, W. Li, E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, 187 (1999) 257-261
- ²⁹ J. Abbot, J.D. Head, *Journal of Catalysis*, 125 (1990) 187
- ³⁰ D.M. Anufriev, P.N. Kuznetsov, K.G. Ione, *Journal of Catalysis*, 65 (1980) 221
- ³¹ G.R. Bamwenda, Y.X. Zhao, B.W. Wojciechowski, *Journal of Catalysis*, 148 (1994) 595-606
- ³² Y.X. Zhao, G.R. Bamwenda, B.W. Wojciechowski, *Journal of Catalysis*, 142 (1993) 465
- ³³ R. Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, Gulf Publishing Company, Houston, Texas (1995)
- ³⁴ A. Aitani, T. Yoshikawa, T. Ino, *Catalysis Today*, 60 (2000) 111-117
- ³⁵ Y.G. Adewuyi, *Applied Catalysis A: General*, 163 (1997) 15-29

Capítulo 5

Actividad y selectividad de un catalizador coquizado

5.1 - Introducción

En general se busca eliminar todo el coque sobre el catalizador gastado (Coke on Catalyst, CoC) para restablecer su actividad, ya que cualquier parte de coque sobre el catalizador se considera perjudicial para la actividad de la unidad de FCC. En los procesos modernos de FCC, bajo condiciones de operación de combustión completa, el contenido de carbón del catalizador regenerado es del orden de 0.1 a 0.2 % en peso¹. En algunos procesos que usan dos regeneradores en serie (proceso R2R de Total-IFP², o proceso RCC de Ashland-UOP³), el contenido de carbón del catalizador regenerado puede incluso llegar a 0.05% en peso. Además, se ha observado en planta piloto que la selectividad a gasolina disminuye ligeramente con el aumento de carbón sobre catalizador⁴. En el reactor MAT, se ha observado el mismo cambio de selectividad a medida que aumenta el contenido de coque sobre catalizador⁵. Sin embargo, también se ha propuesto que un catalizador parcialmente coquizado con gasóleo, y sin regenerar, presentará una mejor selectividad a gasolina, con una selectividad a coque inferior respecto al catalizador base⁶. Se ha observado además que en pruebas MAT, el catalizador retiene una parte significativa de su actividad, incluso con cantidades apreciables de carbón sobre catalizador, en el rango de 0 a 2% en peso⁷. Así, se han patentado diversos procesos que pretenden aprovechar la supuesta mejor selectividad que presenta el catalizador coquizado respecto al catalizador regenerado⁸, entre ellos el llamado proceso X de UOP^{9,10}.

En este estudio se analizan las consecuencias sobre la actividad y selectividad del craqueo de gasóleo que pueda tener el empleo de un catalizador coquizado.

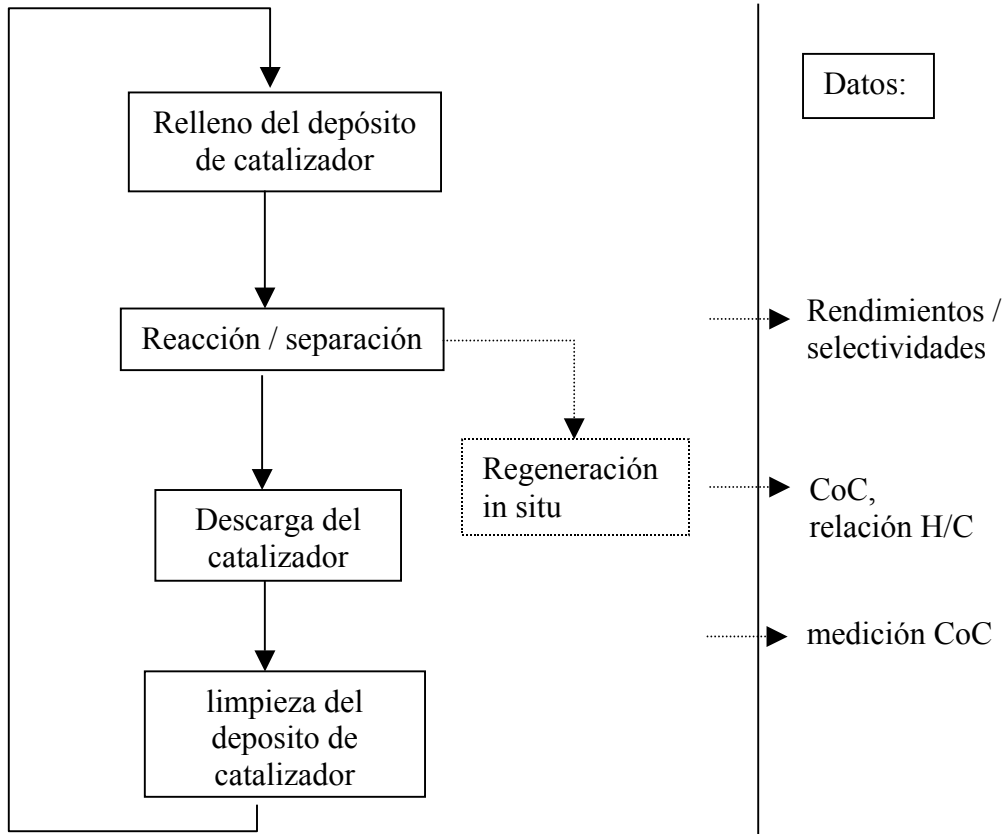
5.2 – Experimental

Para este estudio se usó un gasóleo de vacío y un catalizador comercial cuyas características se presentan en las tablas 3.2 y 3.3, apartado 3.2.2.

La experimentación se ejecutó en el reactor MicroDowner procesando el gasóleo en una serie de experimentos de reacción en los que se suprimió la etapa de regeneración del catalizador. Así, el contenido de carbón en el catalizador se incrementó paulatinamente con cada experimento de reacción. De este modo se obtuvieron datos de conversión y rendimientos de productos en función del contenido de coque del catalizador, tal como se describe en la figura 1.

En algunos casos sí se realizó la regeneración in situ del catalizador, permitiendo la determinación del coque sobre el catalizador además del contenido en hidrógeno del coque.

Figura 5.1 – Procedimiento experimental para incrementar el coque sobre catalizador



La determinación del carbón sobre el catalizador se realizó con dos métodos diferentes: medición in situ y análisis LECO. La medición in situ se realiza pesando el agua y el dióxido de carbono generados en la combustión del coque en el separador del MicroDowner y adsorbidos en trampas de drierita y ascarita respectivamente. En el caso del catalizador recogido sin regenerar se utilizó el analizador elemental LECO cuya precisión es del 0.02 % del peso de la muestra. Se tomaron muestras del catalizador en el separador y en el precalentador después de la reacción, para asegurar que el contenido en carbón del catalizador alimentado al reactor no varía por el procedimiento de reacción.

5.3 - Resultados y discusión

5.3.1 - Pre calentamiento del catalizador coquizado

El funcionamiento del Microdowner requiere el pre calentamiento del sólido antes de la reacción a temperaturas de entre 600 y 700°C durante un mínimo de 30 minutos. Bajo estas condiciones se ha observado durante la fase de calentamiento una emisión gaseosa temporal, cuya análisis reveló que correspondía a hidrógeno y metano. Siendo la emisión de metano muy reducida, no se ha observado un cambio significativo en el contenido de coque del catalizador. En cuanto al contenido de hidrógeno remanente en el coque después de este tratamiento, se ha estimado un valor en torno al 4% en peso (tabla 5-1), basándose en el contenido global de hidrógeno del catalizador después del experimento, el contenido de carbón antes y después de la reacción, y atribuyendo al coque formado en la reacción el mismo valor que sobre el catalizador fresco, 10.5 % en peso, de acuerdo con la relación:

$$\%H \text{ remanente} = \frac{\% H \text{ total} \cdot \text{CoC final} - 10.5 \cdot (\text{CoC final} - \text{CoC inicial})}{\text{CoC inicial}}$$

Tabla 5.1 - Contenido de carbón e hidrógeno del coque

etapa n°	0 (fresco)	1	2	3	4
% H en el coque total	10.5	7	6	5.2	4.7
% H en el coque inicial	-	4.5	4.4	3.9	3.7
CoC al final del ensayo	0.39	0.67	0.90	1.12	1.32
CoC al inicio del ensayo		0.39	0.67	0.80	1.02

Algunos autores¹¹ han observado la emisión de gas por parte del catalizador gastado, durante la fase de separación en pruebas MAT. Este gas se compone esencialmente de hidrógeno y metano, en una cantidad que varía según la temperatura en el reactor (entre 480 y 525°C). Dicha emisión se atribuye a una deshidrogenación y en menor medida a una dealquilación del coque, lo que lleva a una pérdida de entre 10 y 20% en peso de coque. En nuestro estudio, no se observó una disminución significativa del carbón sobre catalizador, lo cual significa, dada la precisión del equipo de medida, una pérdida de peso inferior a un 5%. La mayor pérdida de peso observada en MAT se puede deber a la baja eficiencia del proceso de separación. En el caso del MicroDowner, el proceso de separación se diseñó específicamente para favorecer la desorción de productos, y por lo tanto es menor la pérdida de peso por descomposición térmica. Por otra parte, Guisnet estudió el envejecimiento de un catalizador de equilibrio de FCC coquizado, a una

temperatura de 580°C y bajo flujo de nitrógeno¹², y observó también que el carbón sobre catalizador no disminuye bajo estas condiciones pero si observó una disminución del contenido en hidrógeno. Este hecho se correlacionó con el aumento de la aromaticidad del coque con el tiempo, sin precisar si este tratamiento tenía un efecto o no sobre la desactivación. En el presente estudio, se considera que el precalentamiento del catalizador no afecta a la desactivación por el coque mientras no varíe el contenido de carbón sobre el catalizador. En el caso del proceso X de UOP, se produciría el mismo efecto ya que el catalizador sin regenerar se mezcla con catalizador regenerado a mayor temperatura en un tanque intermedio antes de alimentar la mezcla al reactor.

5.3.2 - Efecto del CoC sobre la conversión y los rendimientos a productos

Como se puede apreciar en la figura 5.2 la conversión disminuye significativamente con el contenido inicial de carbón sobre catalizador, con una pérdida de 1.8 a 1.3 % en peso de conversión por cada 0.1% en peso de carbón sobre catalizador. Por comparación, Upson¹³ reportó una pérdida de 2.4 % en peso de conversión por cada 0.1% en peso de carbón sobre catalizador, con experimentos realizados a un CTO menor. Estos datos muestran que el catalizador coquizado, hasta niveles de 1% en peso de carbón, conserva una parte significativa de su actividad de craqueo. Comparando la conversión en función del CTO y el contenido de coque (figura 5.3), se puede observar que la conversión a CTO 19 y 0.8% de coque sobre catalizador es similar a la conversión con CTO 8 y catalizador regenerado. Por lo tanto, considerando que el número de sitios activos libres es proporcional al CTO, se puede deducir que en torno a la mitad de los sitios activos están todavía libres sobre el catalizador que contiene 0.8 % de coque. El efecto del CoC parece disminuir con el CTO, y se debe probablemente más al nivel de conversión alcanzado que al CTO, siendo el efecto menor cuando más alta es la conversión.

Figura 5.2 – Conversión con el contenido inicial de carbón del catalizador

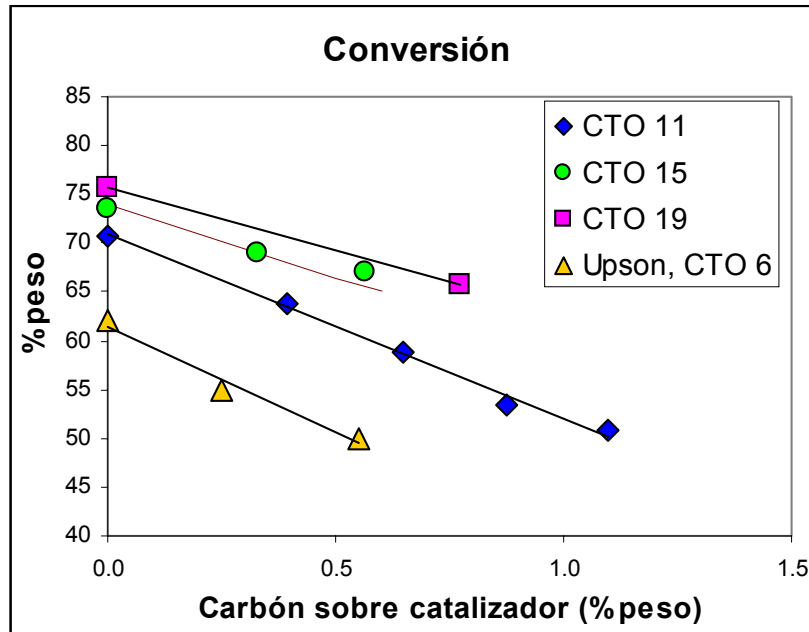
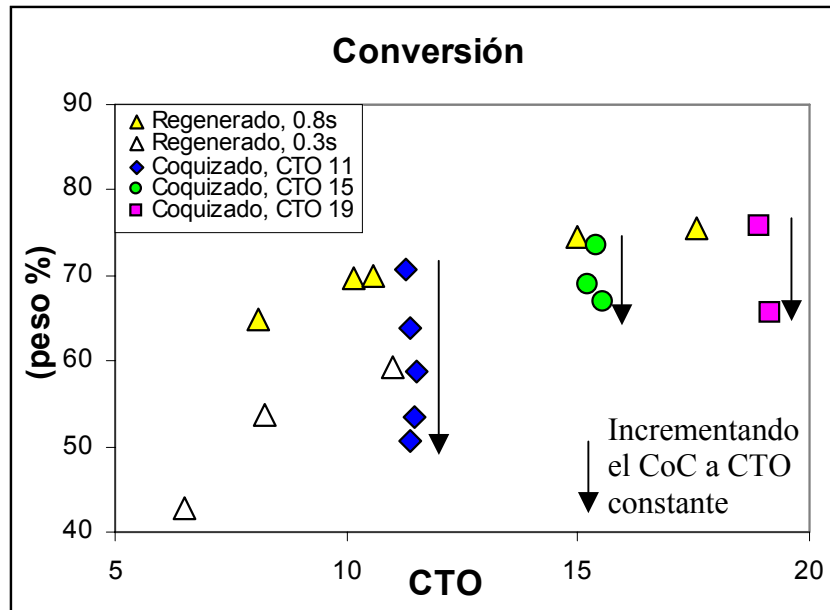


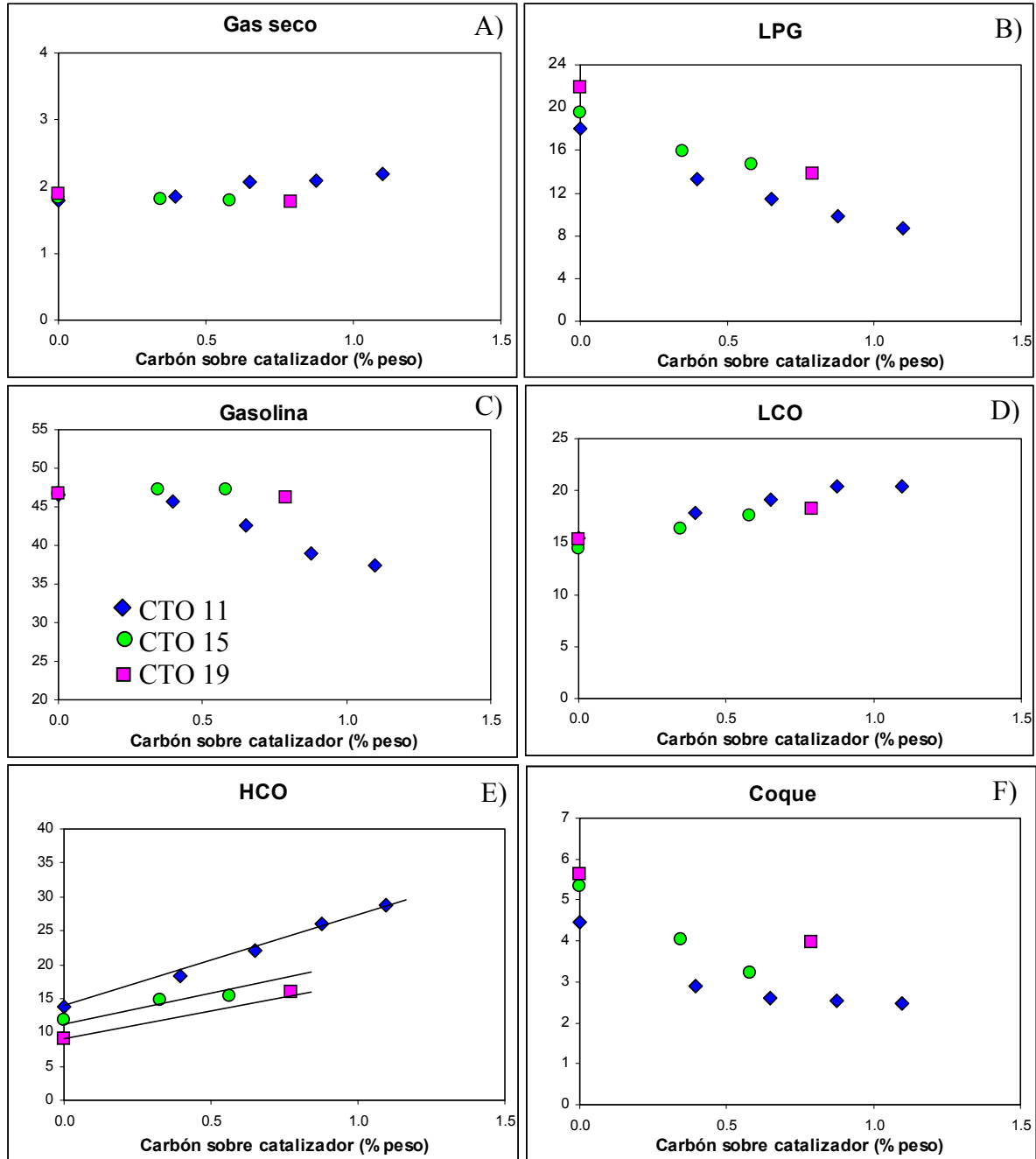
Figura 5.3 – conversión frente a CTO, catalizador regenerado y coquizado



En cuanto a los diferentes productos de craqueo, los rendimientos a LPG y coque son los más afectados (figuras 5.4 B y F), lo cual es lógico dado que mayoritariamente son productos secundarios de reacción. El rendimiento a gas seco (Figura 5.4 A), para un mismo tiempo de residencia, se ve muy poco afectado ya que es principalmente un producto del craqueo térmico, o sea que depende solamente del tiempo de residencia del gas en el reactor. El rendimiento a gasolina (Figura 5.4 C) sólo se ve afectado por cantidades de carbón inicial superiores al 0.5 % en peso, efecto que disminuye al aumentar

el CTO. El rendimiento a LCO (Figura 5.4D) aumenta, ya que la conversión disminuye con el coque y que el LCO es un producto primario de reacción.

Figuras 5.4 A a F– Rendimientos a los diferentes productos según el contenido inicial de carbón sobre catalizador (♦) CTO 11; (●) CTO 15; (■) CTO 19



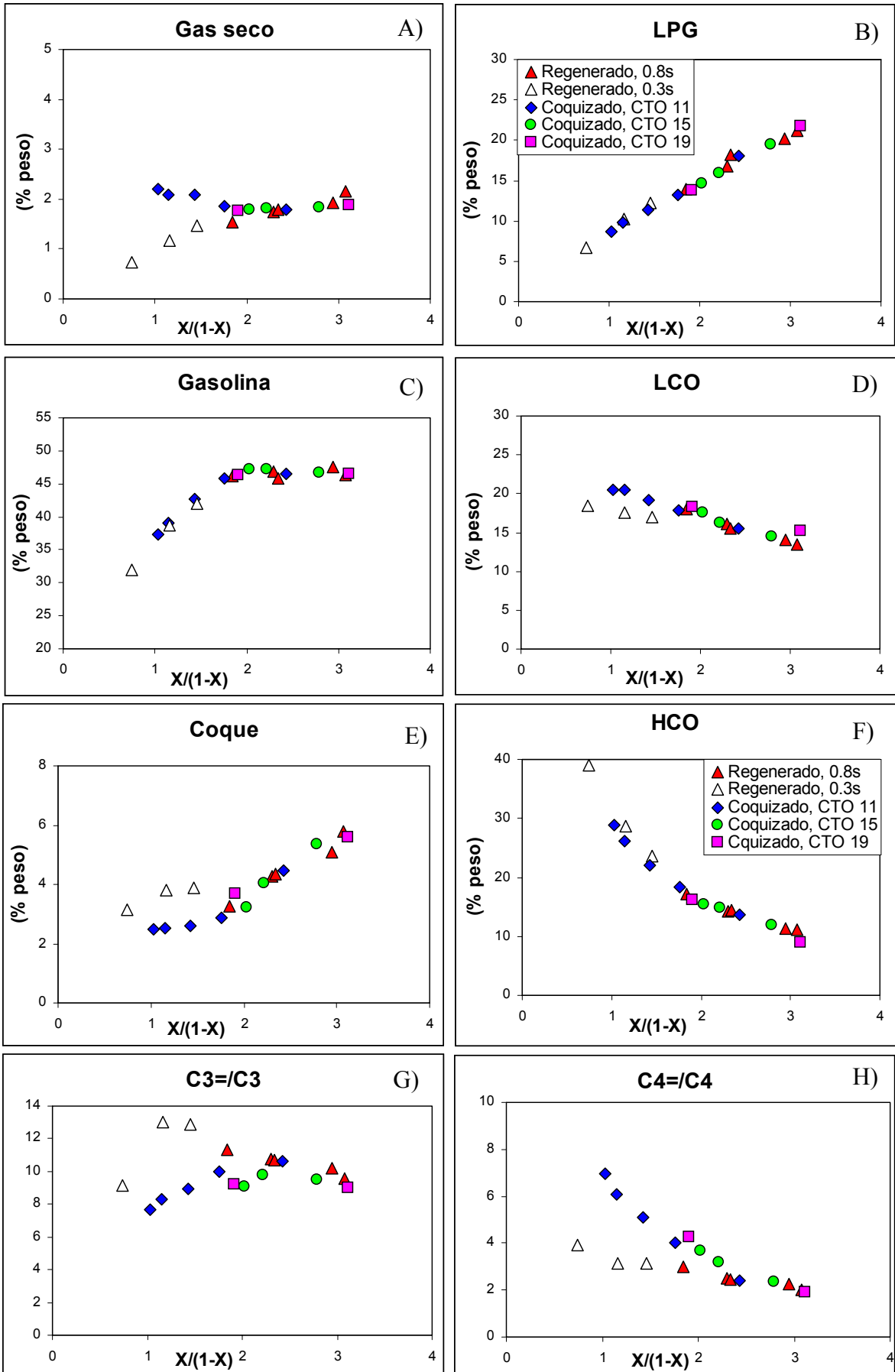
5.3.3 - Efecto del CoC sobre la selectividad

Para resaltar las diferencias a alta conversión se representan los rendimientos en función de $X/(1-X)$, siendo X la conversión definida como la suma de gas, gasolina y coque. La fuerte disminución del rendimiento a coque con el catalizador coquizado (fig. 5.4.E), mientras que el rendimiento a gasolina disminuye más lentamente (fig 5.4.C), podría significar que una cantidad de coque sobre catalizador puede mejorar la selectividad a productos en la unidad de FCC. Sin embargo, como se puede apreciar en las figuras 5.5 A a H, a altas conversiones (o una conversión dinámica $X/(1-X)$ superior a 2) no hay diferencias de selectividad apreciables entre los rendimientos obtenidos con catalizador coquizado y los obtenidos usando catalizador regenerado. Para mantener el mismo nivel de conversión con catalizador coquizado hay que aumentar considerablemente el CTO respecto al caso con catalizador regenerado (figura 5.3), con lo cual se obtiene al final un rendimiento a coque similar para la misma conversión (figura 5.5.E).

Para comprobar el efecto del coque sobre catalizador a conversiones más bajas se han incluido experimentos obtenidos a tiempos de residencia más cortos, denominados “Regenerado 0.3s”. En este caso, la selectividad a coque del catalizador gastado sí mejora sensiblemente respecto al catalizador regenerado, mientras que no se observan diferencias en la selectividad a gasolina y LPG. La baja conversión alcanzada, sin embargo, no es de interés en la unidad industrial. En cuanto al rendimiento de gas seco, es lógicamente menor con el menor tiempo de residencia del sólido en el reactor.

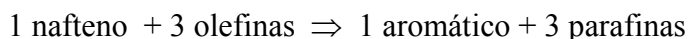
En virtud de la influencia observada del coque sobre la selectividad, podemos concluir que su efecto principal va a ser el bloqueo de una cierta cantidad de sitios activos, repartidos de manera aleatoria sobre la superficie del catalizador. Para un número de sitios iguales por unidad de carga, se obtiene la misma conversión y de manera general la misma selectividad a los diferentes productos, ya que éstos dependen principalmente de las reacciones de craqueo, que son proporcionales al número de sitios activos. Sin embargo, aunque haya el mismo número de sitios activos libres, la presencia de carbón sobre el catalizador implica que los sitios activos estén más aislados entre sí sobre el catalizador coquizado, lo cual podría tener un efecto similar al observado cuando se aumenta la relación Si/Al en la zeolita: una disminución en la contribución de las reacciones de transferencia de hidrógeno, lo cual conlleva un aumento de la olefinicidad de la gasolina y del LPG.

Figuras 5.5 A a 5.5-H – Selectividad comparada entre catalizador coquizado y catalizador fresco a mismo tiempo de residencia, productos principales



En las figuras 5.6.A a 5.6.L se detalla la selectividad a los diferentes productos del gas seco y LPG. Como se puede observar, el contenido en carbón del catalizador no tiene efectos sobre la selectividad hacia la mayoría de componentes del gas a alta conversión, con la excepción notable de los rendimientos a i-buteno y i-butano. La relación i-buteno a i-butano (figura 5.7) experimenta una subida importante, lo cual delata un cambio apreciable en la importancia relativa de las reacciones de transferencia de hidrógeno frente a las de craqueo. Se observó un efecto particular en el rendimiento a hidrógeno (figura 5.6.A), que aumenta considerablemente con el contenido inicial de carbón sobre el catalizador.

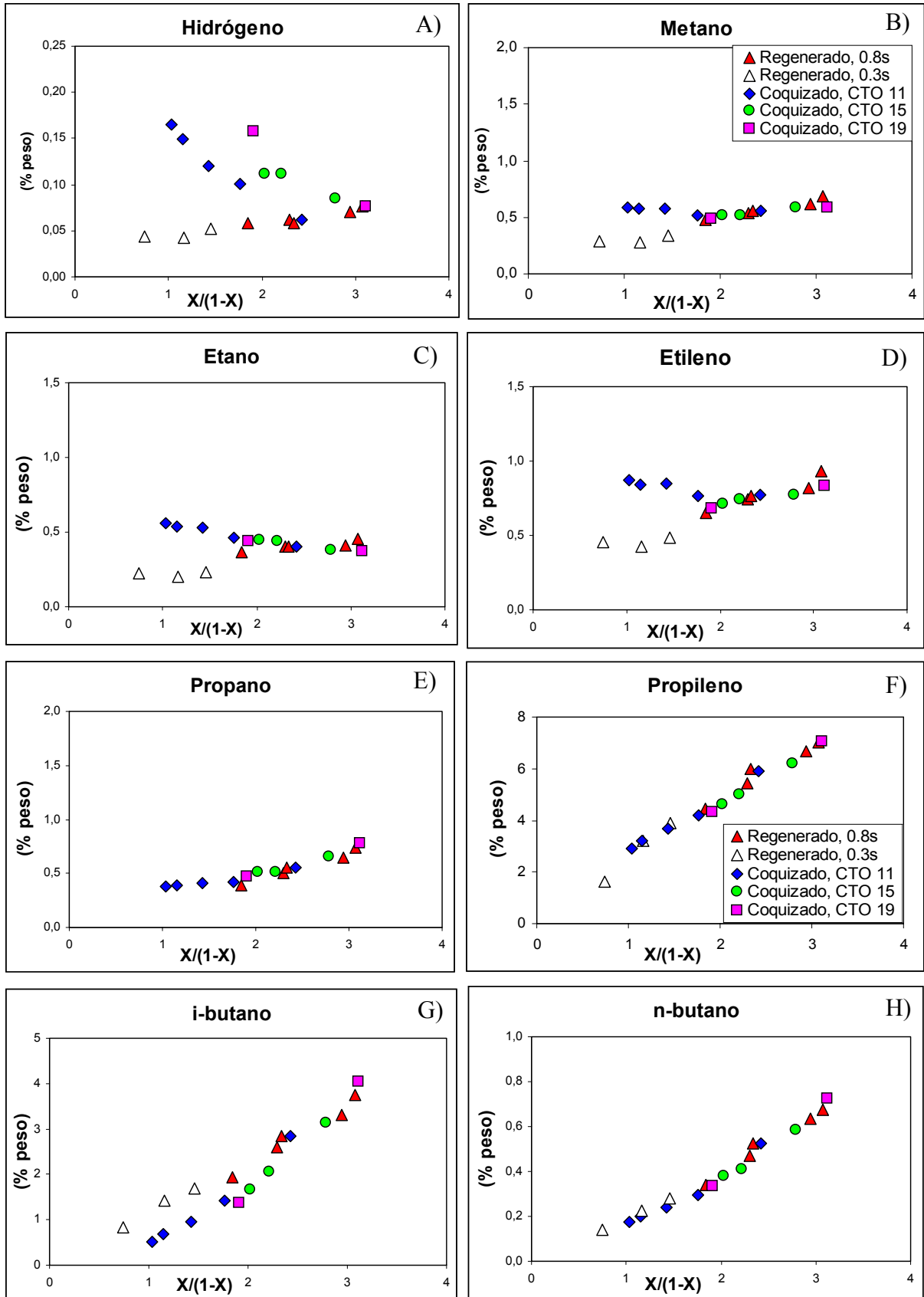
El cambio en la contribución de las reacciones de transferencia de hidrógeno también tiene efectos visibles en la composición de la gasolina (figuras 5.8.A a 5.8.E): se obtienen más olefinas y menos iso-parafinas (de 1 a 4 por ciento) cuando se usa catalizador coquizado, siendo los rendimientos de aromáticos y naftenos similares. La reacción tradicional de transferencia de hidrógeno se escribe como:



con lo cual la diferencia de 1 a 4 puntos en peso en el rendimiento a olefinas e isoparafinas debería traducirse en un cambio de aproximadamente 0.3 a 1.3 por ciento en peso en los rendimientos a naftenos y aromáticos. Dado el pequeño incremento, no se observa con nitidez el posible cambio para estos dos clases de hidrocarburos. La diferencia de comportamiento entre isoparafinas y normal-parafinas podía ser consecuencia de alguna restricción estérica que desfavorecería las reacciones de isomerización y por lo tanto favorecería la formación de parafinas lineales sobre el catalizador coquizado. En la figura 5.9 se muestra de forma gráfica la influencia del coque sobre catalizador y del CTO sobre el rendimiento a isoparafina. Con el incremento del CoC a CTO constante la selectividad a isoparafinas disminuye (líneas continuas) mientras que varía poco con el incremento del CTO manteniendo el CoC constante (líneas discontinuas).

El efecto del coque sobre catalizador sobre el octanaje de la gasolina es difícil de predecir, pues la disminución del rendimiento a isoparafinas se ve compensado por el aumento de olefinas de igual o superior octanaje. En todo caso, no se espera un cambio importante en el octanaje.

Figuras 5.6.A a 5.6.H – Selectividad del catalizador coquizado y del catalizador fresco, fracciones gas seco y LPG



Figuras 5.6.I a 5.6.L – Selectividad del catalizador coquizado y del catalizador fresco, fracciones gas seco y LPG

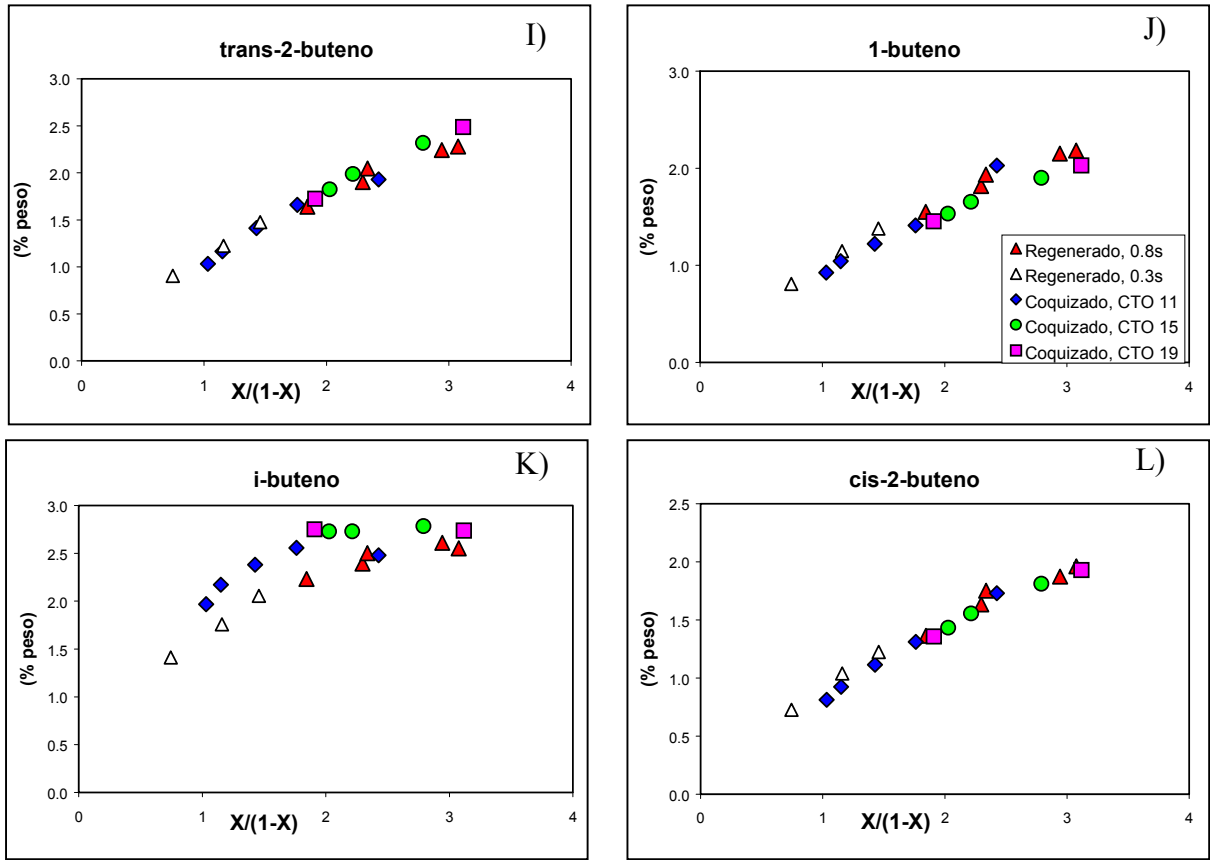
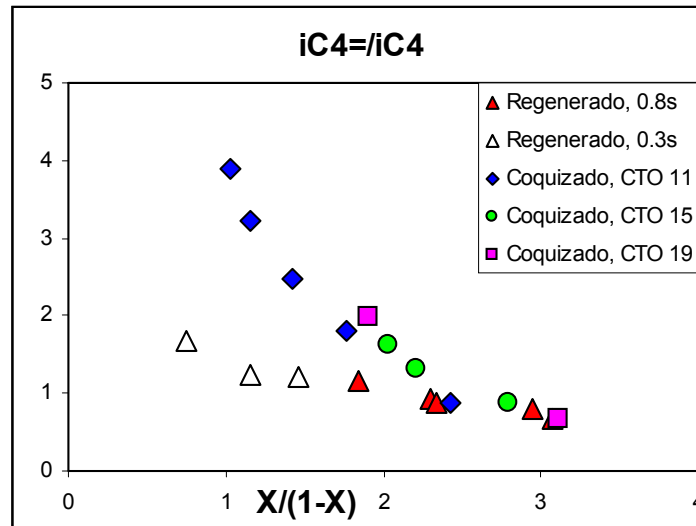


Figura 5.7 – Relación isobuteno a isobutano variando el CTO y el coque sobre catalizador



Figuras 5.8.A a 5.8.E – Composición de la gasolina, con catalizador regenerado y coquizado , (Δ) Catalizador regenerado; (\blacklozenge) catalizador coquizado CTO 11; (\bullet) catalizador coquizado CTO15; (\blacksquare) catalizador coquizado CTO 19

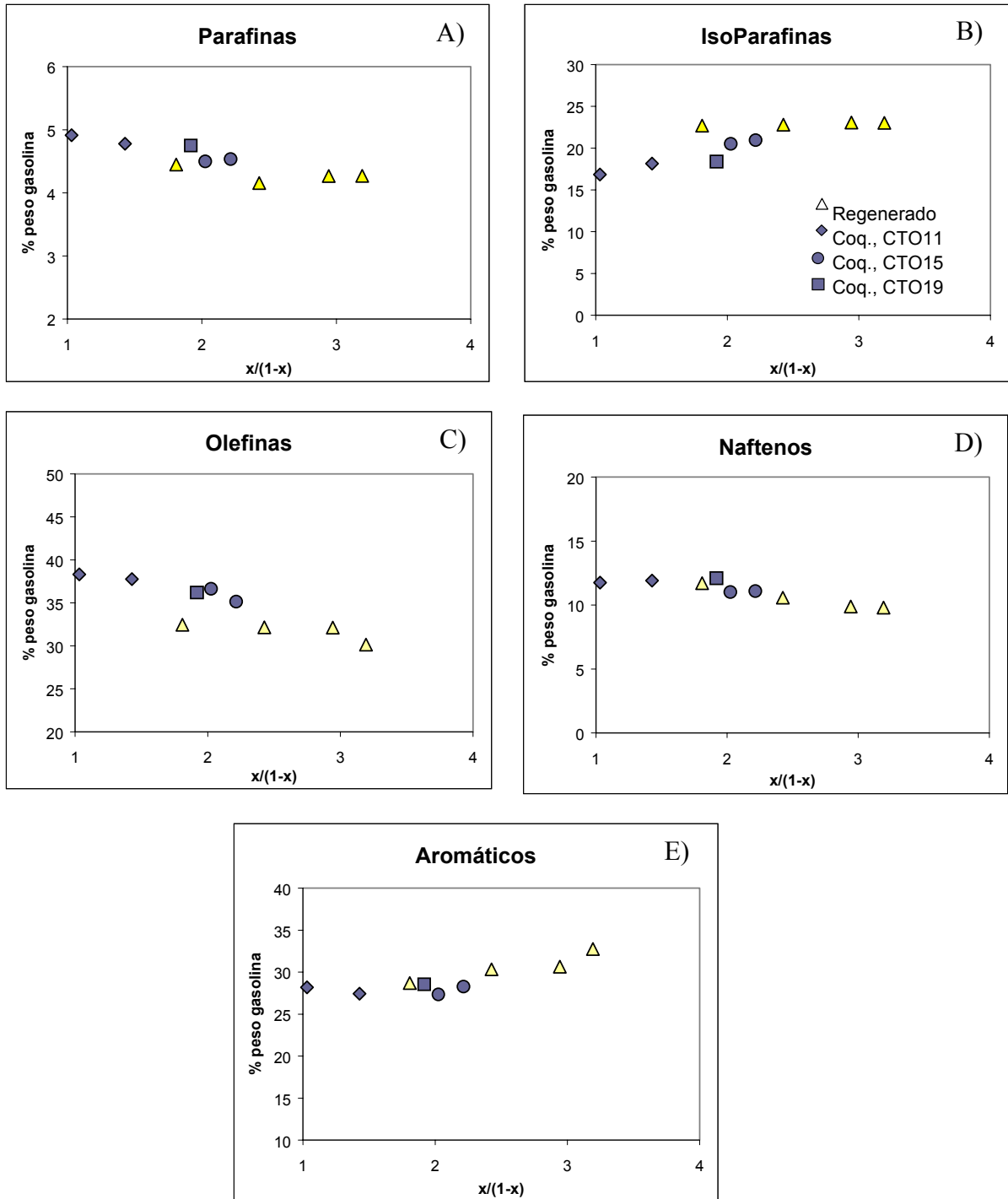
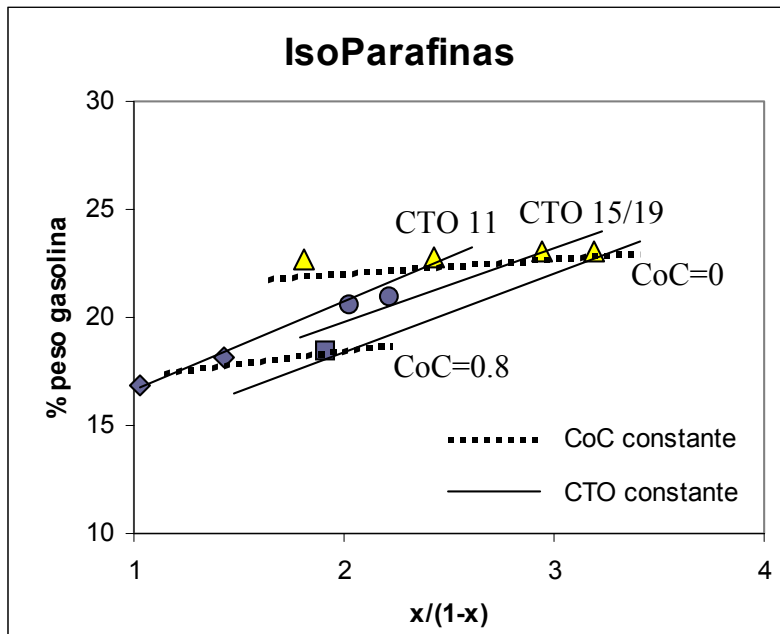


Figura 5.9 – Interpretación del cambio de selectividad con CTO y con CoC para las isoparafinas, (▲) Catalizador regenerado; (◆) catalizador coquizado CTO 11; (●) catalizador coquizado CTO15; (■) catalizador coquizado CTO 19



5.3.4 Efectos del coque sobre el funcionamiento de la planta de FCC

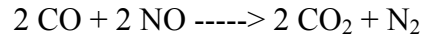
Desde el punto de vista del proceso de FCC, al tener que mantener la cantidad de coque generada para mantener el equilibrio térmico, se incrementará la circulación de catalizador para compensar el menor contenido de coque sobre el catalizador. Como se ha visto en la figura 5.5 y tal como se recuerda en la tabla 5.2, apenas tendría efectos sobre la conversión. Sin embargo, la calidad de la gasolina puede verse ligeramente alterada, siendo más olefínica y menos parafínica.

Estos resultados suponen que el aumento de la circulación de catalizador no tiene efectos sobre el resto del proceso. Sin embargo, se puede prever que el aumento de la circulación de catalizador tendría como efecto un enfriamiento del regenerador, disminuyendo la temperatura del catalizador regenerado. Esto tendría un efecto positivo sobre el rendimiento a gas seco, disminuyendo el choque térmico en la zona de inyección de gasóleo del reactor riser. Una consecuencia, negativa, está relacionada con la eficiencia del separador, que puede ser disminuida al aumentar la circulación de catalizador. En efecto, el tiempo de residencia del catalizador dentro del separador disminuiría, así como la cantidad de vapor por tonelada de catalizador tratado en el separador. Entonces aumentaría el rendimiento a coque y disminuiría la conversión.

Tabla 5.2 - Comparación de selectividad entre catalizador fresco y catalizador coquizado

	Catalizador base	Catalizador gastado
CTO	8.4	19.2
CoC	0.0	0.8
Conversión, % peso	65.6	65.6
Rendimientos, % peso		
Gas seco	1.6	1.8
<i>H</i> ₂	0.06	0.16
LPG	14.3	13.8
<i>C</i> ₃	4.6	4.3
<i>C</i> ₄	6.9	7.3
Gasolina	46.3	46.3
LCO	17.7	18.3
HCO	16.7	16.1
Coque	3.4	3.7

Desde el punto de vista medioambiental, el hecho de funcionar en un régimen de regeneración parcial para conseguir un catalizador coquizado aumentaría la concentración de CO en el regenerador, lo cual podría tener un efecto positivo sobre la reducción de NO_x en los gases de regeneración. En efecto, una de las vías posibles para la reducción catalítica de los NO_x en el lecho del regenerador es mediante la reacción^{14,15}:



Esta reacción se vería acelerada por la mayor concentración de CO, consiguiendo una mayor reducción de NO. Además, es un hecho comprobado industrialmente que cuando una unidad pasó de un modo de combustión parcial a un modo de combustión completa, añadiendo un promotor de combustión, la concentración de NO en los gases de combustión aumentó¹⁶.

5.4 - Conclusiones

La presencia de coque sobre el catalizador disminuye la actividad del catalizador, con una pérdida de 1 a 2 puntos de conversión por 0.1 % de coque sobre catalizador. No obstante, incluso con 1 % de coque sobre catalizador se obtiene todavía una conversión notable del gasóleo.

Del punto de vista de la selectividad, se aprecian pocos cambios en los productos principales con el catalizador coquizado a alta conversión (65-80% en peso), siendo compensada la pérdida de actividad con el coque sobre el catalizador por el uso de un mayor CTO. En particular para el rendimiento a coque, no se ha observado un cambio de selectividad que permita obtener una mayor conversión a mismo rendimiento de coque.

Si bien la mayoría de productos de craqueo no ven alterada su selectividad, se observa un ligero aumento de olefinas y una disminución de parafinas en la fracción gasolina, así como un aumento del rendimiento de isobuteno en detrimento del rendimiento a isobutano, lo cual muestra que las reacciones de transferencia de hidrógeno están más afectadas por el coque sobre catalizador que las reacciones de craqueo.

Del punto de vista de la operación de la unidad de FCC, el uso de catalizador coquizado, o sea, de un mayor CTO, tendría como efecto una disminución del craqueo térmico en la zona de inyección del gasóleo, disminuyendo por lo tanto el rendimiento a gas seco. Por otra parte, se deberá comprobar que la eficacia de la separación productos / catalizador no disminuye con el aumento en el caudal de circulación de catalizador. Finalmente, la regeneración incompleta del catalizador puede tener efectos beneficiosos en la eliminación de NO en el regenerador.

5.5 Bibliografía

¹ J.R. Murphy, OGJ, May 18 (1992) 55

² R. Dean, J.L. Mauleon, W. Leztsch, OGJ 80 (1982) 168

³ M.J.P.C. Nieskens, F.M.H. khouw, M.JH. Borley, K.H.W. Roebeschlaeger, OGJ 88 (1990) 37

⁴ M Schlossman, S.E. Ronczy, R.E. Wrench, L-C. Yen, presentado en Katalistiks, 7th annual FCC symposium , Venice, Italy, May 1986

⁵ M. Forrisier, J.R. Bernard, Stud. Surf. Sci. Catal. 68 (1991) 359

⁶ I.A. Cody, G.F. Stuntz, W.G. McKnight, US Patent n°5,158,670 asignado a Exxon Research and Engineering (1991)

- ⁷ D. Nevicato, J.R. Bernard, Catalytic Deactivation 1994, in Stud. Surf. Sci. Cat. Vol. 88, Eds. B. Delmon & G.F. Froment (1994)
- ⁸ D.A. Lomas, US patent nº 5,597,537 asignado a UOP (1997)
- ⁹ D.A. Lomas, D.A. Wegerer, US patent nº 5,346,613 asignado a UOP (1995)
- ¹⁰ D.A. Lomas, D.A. Wegerer, US patent nº 5,451,313 asignado a UOP (1995)
- ¹¹ P. Rivault, D. Nevicato, I. Pitault, M. Forissier, S. Collet, J.R. Bernard, *Symposium on advances in FCC conversion catalysts, 211th ACS National Meeting, New Orleans, LA* (March 1996) 422
- ¹² P. Magnoux, H. S. Cerqueira and M. Guisnet, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 235, nº1-2 (2002) 93-99
- ¹³ L.L. Upson, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 76, (1991)
- ¹⁴ A. Bhattacharyya, J. Yoo, Stud. Surf. Sci. Catal., vol 76 (1994) chapter 14
- ¹⁵ J.S. Yoo, C.A. Radowski, J.A. Karch, A. Bhattacharyya, US Patent nº 4,963,520 (1989), a UOP
- ¹⁶ X. Zhao, A.W. Peters, G.W. Weatherbee, Ind. Eng. Chem. Res., 36 (1997) 4535-4542

Capítulo 6

Cinética de craqueo catalítico en el MicroDowner

6.1 – Introducción

Siendo el proceso de FCC uno de los más importantes en la refinería, ha sido objeto de numerosos estudios destinados a elucidar sus mecanismos de reacción, dando lugar a modelos de creciente complejidad^{1,2,3,4}. Los modelos más completos están limitados por:

- la información analítica disponible, y para simplificar se prefiere su agrupación en unas pocas estructuras que representen apropiadamente las diferentes fracciones que componen los productos de craqueo
- la definición de la superficie del catalizador, con una representación adecuada de la heterogeneidad de los sitios activos y los problemas de difusión
- la capacidad computacional necesaria para manejar sistemas complejos de ecuaciones cinéticas acoplados a una representación detallada de la pautas hidrodinámicas gas-sólido en el reactor⁵.

Esta tarea se complica más con la rápida desactivación del catalizador por coquización en el reactor. Esta desactivación suele ser mucho más rápida que la duración del ensayo para la mayoría de reactores de laboratorio a partir de los cuales se intenta modelar la cinética de la reacción de craqueo.

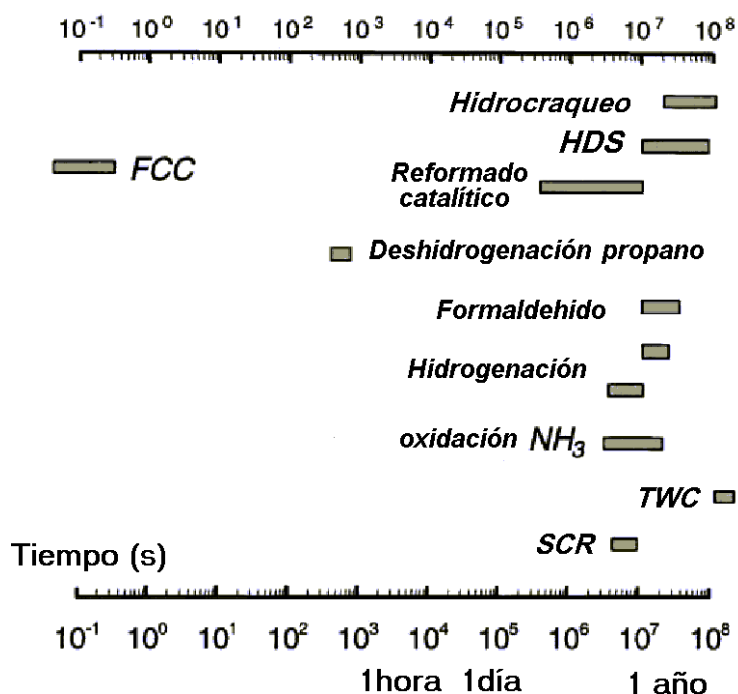


Figura 6.1- Escala de tiempo para la desactivación en los procesos catalíticos de mayor importancia⁶ TWC: catalizador de 3 vías (Three Way Catalyst), SCR: reducción catalítica selectiva (Selective Catalytic Reduction)

En este aspecto, el proceso de FCC se distingue de los otros procesos catalíticos de refinación y petroquímica, donde el proceso de desactivación se mide en días o incluso en años, mientras que la desactivación por coque en el reactor de FCC se desarrolla en una escala de tiempo del orden del segundo o incluso menos, tal como se presenta en la figura 1. Es preciso distinguir la desactivación durante la etapa de reacción (debida a reacciones paralelas a las de craqueo) de la desactivación estructural (hidrotermal y por metales) que ocurre en una escala de tiempo mayor, y que se puede considerar invariante durante los ensayos de laboratorio.

Se han propuesto numerosos modelos para modelar la desactivación. Estos modelos se basan principalmente en dos variables: el tiempo en servicio del catalizador o tiempo de residencia, y la cantidad de coque sobre el catalizador. Como se ha presentado en el apartado 1.6, la teoría del tiempo en servicio (Time-on-stream, TOS) es la más empleada para modelar la desactivación en reactores de lecho fijo tipo MAT, donde el catalizador está en contacto con hidrocarburos durante 10 a 300 segundos. Este tipo de función, si bien permite describir cómodamente la evolución de la actividad con el tiempo a la salida del reactor, no es explícita en cuanto a las causas de la desactivación. Por lo tanto, los parámetros de desactivación que se obtengan van a depender del procedimiento experimental, en particular el TOS utilizado. El coque sobre el catalizador es un mejor indicador de la desactivación del catalizador, aunque tiene algunos inconvenientes: es un dato que en la mayoría de ensayos catalíticos no se puede obtener de manera instantánea, y sólo se dispone del valor al final del ensayo, a excepción de los reactores tipo microbalanzas^{7,8}. En la mayoría de casos tampoco se dispone de datos sobre la distribución de coque sobre el catalizador en el lecho, aunque se ha demostrado que existen gradientes de coque a lo largo del lecho⁹. Por definición, el coque está compuesto por los hidrocarburos que no pudieron ser desorbidos del catalizador, pero la caracterización de esta fracción no es fácil. Se acepta de forma general que está formado por compuestos poliaromáticos^{10,11} generados a través de los distintos mecanismos que se describen a continuación¹²:

- Coque térmico, resultante de la descomposición térmica de hidrocarburos sobre la capa externa del catalizador, cuya cantidad depende esencialmente del contenido de Carbon Conradson del alimento
- Coque de adsorción, resultado de la adsorción irreversible de hidrocarburos sobre la superficie del catalizador, cuya cantidad es proporcional a la relación catalizador / alimento (CTO)

- Coque catalítico, producto de las reacciones de craqueo y de transferencia de hidrógeno, cuya cantidad depende del CTO, del tiempo de residencia del sólido y de la actividad inicial del catalizador
- Coque contaminante debido a la actividad de los metales acumulados sobre la superficie, en particular Ni y V

Las proporciones de cada categoría varían con el catalizador, la carga y las condiciones de operación. Como ejemplo algunos autores han propuesto las proporciones 5/20/45/30 para un catalizador comercial¹³.

Si bien todavía existe una incertidumbre sobre los mecanismos exactos de la formación del coque, se admite que el coque proveniente de las diferentes categorías enumeradas anteriormente está compuesto principalmente por compuestos aromáticos polinucleares^{14,15}, bien presentes en la carga, bien formados por reacciones de ciclación, condensación y transferencia de hidrógeno^{16,17}. Se ha demostrado que existe un efecto sinérgico en la formación de coque con la presencia conjunta de compuestos aromáticos polinucleares de 2 o 3 ciclos (naftaleno, fenantreno y sus compuestos alquilados) y de butenos^{18,19}.

Se ha establecido una diferencia entre coque “blando” y coque “duro”. El coque “blando” puede separarse del catalizador si la etapa de separación es lo bastante eficaz, y suele ser el caso en las unidades de laboratorio dedicadas al ensayo de catalizadores de FCC. Sin embargo, en una unidad industrial, el contenido final en coque “blando” dependerá de la eficiencia del separador, que está gobernada por la geometría del mismo y el caudal de vapor utilizado.

6.2 – Influencia del coque y de la adsorción en la desactivación

6.2.1 - Origen de la desactivación

Se ha destacado que la desactivación tiene varios orígenes, que se pueden resumir en²⁰:

- adsorción fuerte de moléculas polares presentes en la carga o generadas por reacción sobre los sitios activos del catalizador, lo cual reduce la cantidad de sitios disponibles para la reacción
- bloqueo irreversible (durante la fase de reacción) de sitios activos por moléculas de coque

- Bloqueo de poros por acumulación de coque en la entrada de los mismos

Así, para modelar correctamente la desactivación, se debe considerar una función compleja respecto al tiempo en servicio, y que refleje el fenómeno dominante en cada instante: a tiempo de contacto corto predomina la adsorción de compuestos polares sobre la superficie, mientras que a tiempos mayores predominará la desactivación por coque, primero por bloqueo de sitios y al final por bloqueo de poros. Es lógico pensar que la adsorción en un reactor de corto tiempo de residencia del catalizador tendrá un papel preponderante en la desactivación, y será progresivamente reemplazada por el coque como causa principal de desactivación. Experimentalmente se ha demostrado la influencia que tienen moléculas polares sobre la conversión de n-hexadecano, añadiendo a la alimentación quinoleína o fenantreno²¹ (10 % en volumen). Ambos compuestos reducen sensiblemente la conversión, llegando prácticamente a cero con la quinoleína. El rendimiento a coque, sin embargo, disminuye en menor medida, e incluso aumenta ligeramente con la adición de fenantreno. Ambos compuestos se recuperan casi completamente en los productos de reacción, sin que se observen productos de transformación como alquilfenantrenos. Aunque estos compuestos tengan una selectividad a coque mucho más elevada que la carga inicial, la cantidad total de coque que producen es más pequeña que la carga ya que esta última se convierte en mucho mayor grado. Aunque la mayoría de gasóleos de vacío contienen solo pequeñas cantidades de heterocompuestos como la quinoleína (y menos si son hidrotratados), los compuestos poliaromáticos como el fenantreno pueden formarse en cantidades apreciables durante las reacciones de craqueo, y probablemente en cantidades mayores cuanto más aromática sea la carga. Por otra parte, es bien conocido que las cargas aromáticas son más difíciles de craquear que las cargas parafínicas. Así, se ha demostrado la alta selectividad a coque y la baja selectividad a gasolina de la parte aromática de un gasóleo de vacío²². Por lo tanto, se puede considerar que una carga típica de FCC contiene o forma una fracción refractaria al craqueo, que incluye los poliaromáticos, y que participa en la desactivación por adsorción sobre los sitios activos del catalizador. Esta fracción tiene una elevada selectividad a gases y coque así como una constante de craqueo muy inferior a la constante de craqueo del gasóleo. En un modelo reciente²³, se ha propuesto incluir esta fracción como una parte no reactiva de la carga dentro de la fracción HCO.

6.2.2 - Detección de compuestos poliaromáticos en los productos de craqueo

En la figura 6.2 se presentan los cromatogramas de dos muestras de productos líquidos obtenidas en el craqueo de gasóleo de vacío, con tiempo de residencia corto y largo respectivamente (las condiciones de operación y las características del catalizador y del gasóleo se especifican en el apartado 3.2). Las conversiones correspondientes fueron de 50 y 92 por ciento respectivamente. En el primer cromatograma se puede apreciar la presencia de n-parafinas C₂₀ a C₃₂ propia de la carga no convertida. En el segundo cromatograma, las n-parafinas han desaparecido casi por completo, aunque la fracción pesada definida como HCO representa todavía entre un 15 y un 20%, de acuerdo con los resultados de la destilación simulada (Tabla 6.1). El análisis por GC-MS (Agilent Technologies 5973 y 6890N, columna HP1 de 20 m) de los picos situados entre 100 y 120 minutos reveló la presencia de compuestos polinucleares de 3 y 4 ciclos en los productos y que se detectaron en cantidades mucho más pequeñas en el gasóleo alimentado. Los picos principales señalados en la ampliación del cromatograma de la figura 6.2.b indican la presencia de alquil-antracenos (o sus equivalentes alquil-fenantrenos), principalmente mono-, di- y trimetil, y alquil-pirenos (mono y di). El diámetro crítico de algunas de estas moléculas, presentadas en la figura 6.3, indica que éstas son lo suficientemente pequeñas para poder salir de la zeolita Y (tabla 6.2), aunque su difusión pueda ser mucho más lenta que la de otros compuestos más pequeños. Entre los diferentes isómeros mono, di y trimetil, habrá preferencia hacia los isómeros que tengan un menor tamaño, o sea, para el antraceno, las posiciones 2 y 7. De acuerdo con su punto de ebullición, la mayoría de estos poliaromáticos pertenecen a la fracción HCO. En cambio, el coroneno, compuesto con 6 ciclos aromáticos, es demasiado grande para poder salir de la cavidad de la zeolita Y, pero lo suficientemente pequeño para poder ser sintetizado dentro de la supercavidad, y por lo tanto pasará a formar parte de la fracción coque. Como se muestra en las figuras 6.4 y 6.5, la concentración de poliaromáticos aumenta con la conversión, tanto a 500 como a 550°C, y parece poco influenciada por la temperatura de reacción.

Figura 6.2 – Identificación y abundancia de poliaromaticos en dos muestras líquidas recolectadas en MD, a) a baja conversión (50%) y b) a alta conversión (92%)

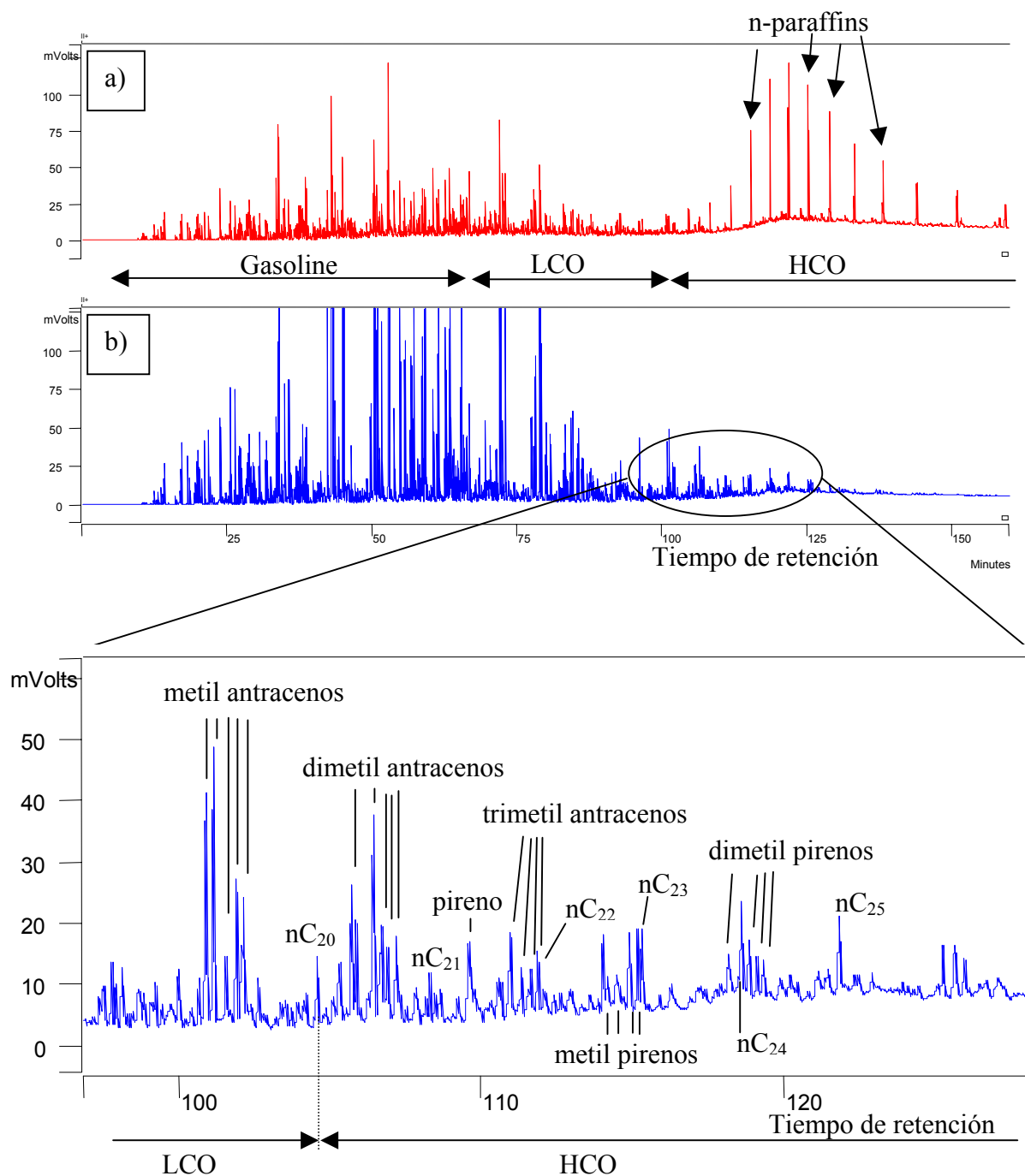


Tabla 6.1 - Destilación simulada de las muestras a y b

en % peso	a	b
Gasolina	24.9	53.4
LCO	23.2	28.2
HCO	51.9	18.4

Figura 6.3 - Ejemplos de poliaromaticos comparados con di y triisopropilbenceno

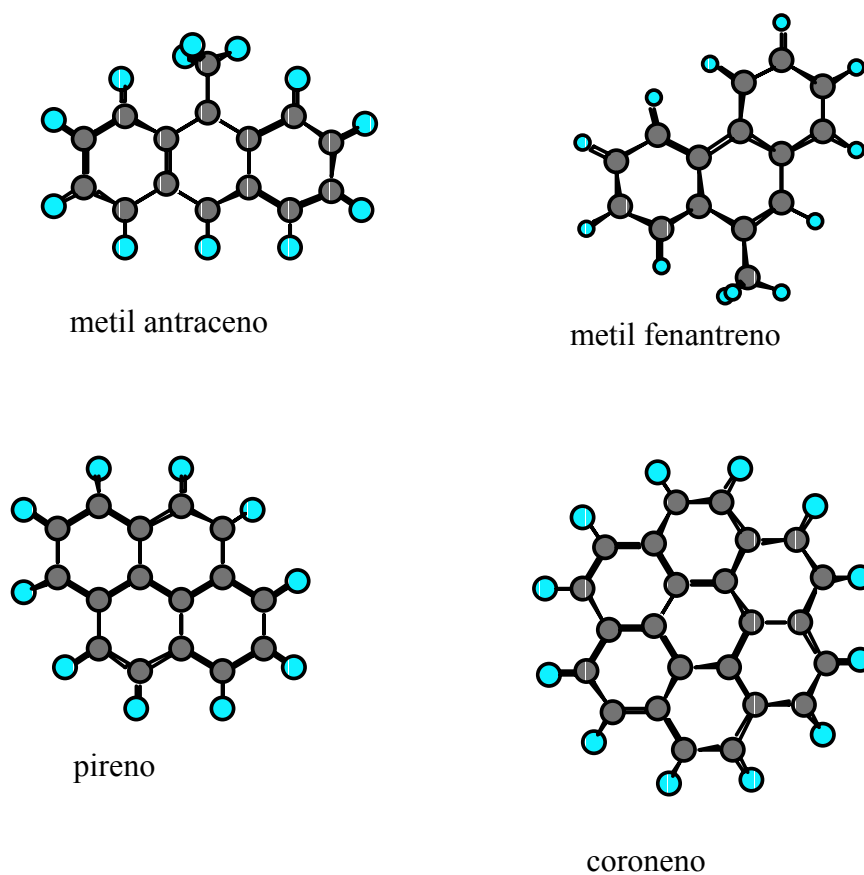


Tabla 6.2 – Propiedades físicas de algunos compuestos poliaromáticos

Compuesto	Formula	Fracción	Temperatura de ebullición	diámetro crítico
antraceno	$C_{14}H_{10}$	LCO	340	7,2 Å
metil fenantreno	$C_{15}H_{12}$	HCO	350	8,2 Å
Pireno	$C_{16}H_{10}$	HCO	404	8,8 Å
Coroneno	$C_{24}H_{12}$	Coque	525	11,4 Å

Figura 6.4 – Contenido en frenantreno y pirenos y sus derivados mono, di y trimetil en la fracción pesada de los productos de craqueo en función del tiempo de residencia del catalizador, 550°C

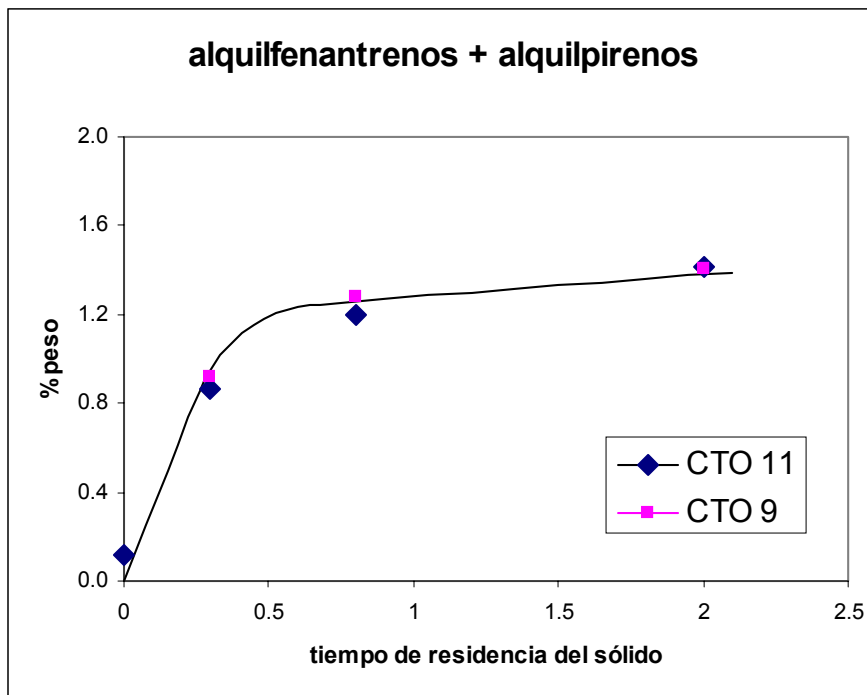
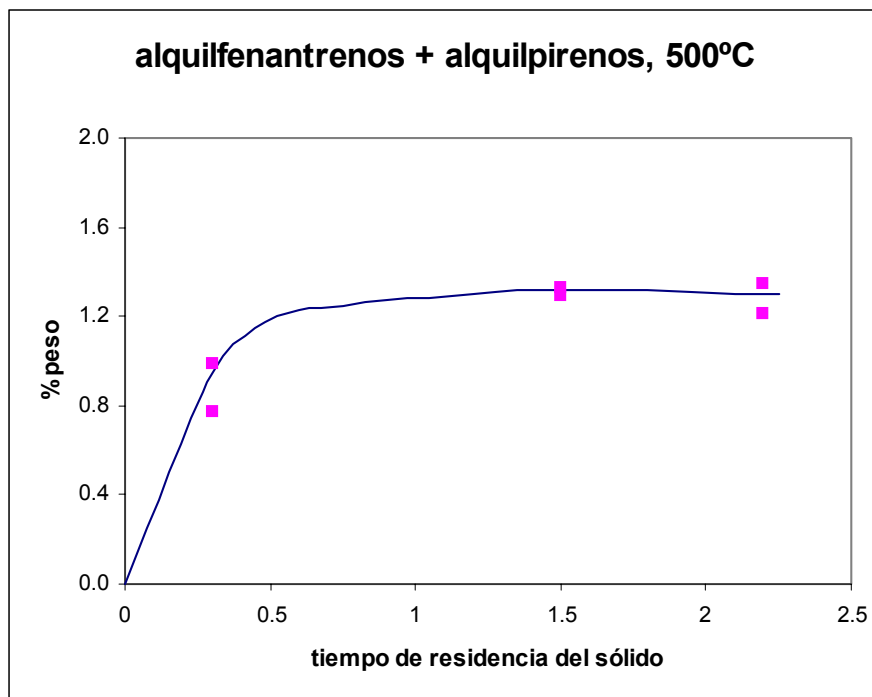


Figura 6.5 – Contenido en frenantreno y pirenos y sus derivados mono, di y trimetil en la fracción pesada de los productos de craqueo en función del tiempo de residencia del catalizador, 500°C



6.2.3 - Consecuencia sobre la función de desactivación y el modelo cinético

La gran mayoría de estudios de mecanismos de desactivación en el craqueo catalítico se realiza con cargas ligeras o muy parafínicas, o con compuestos parafínicos puros. Por lo tanto, la influencia de la partes refractarias al craqueo, que juegan un papel importante en la desactivación, es infravalorada. Los gasóleos de vacío, sin embargo, pueden contener gran cantidad de aromáticos y poliaromáticos. Para tener en cuenta esta fracción proponemos introducir dos modificaciones en los modelos clásicos:

- La inclusión de una fracción poco convertible dentro de la fracción HCO, cuyos productos de reacción son gases y coque
- La modificación de la función de desactivación, añadiendo un término que represente la contribución de esta fracción a la desactivación en una forma similar a la del coque.

No sabemos si sólo una parte o toda esta fracción participa en la desactivación al mismo nivel, o si hay diferencias entre la refractariedad de los diferentes componentes de esta fracción, por lo que se considera esta fracción como una agrupación de compuestos cuyo comportamiento global puede ser representado por un solo pseudo-compuesto. Así, su efecto sobre la desactivación se modelará teniendo en cuenta este único pseudo-compuesto, de la misma forma que se ha usado la conversión como parámetro en la función de desactivación dependiente del modelo de tiempo de reacción²⁴. Asimismo, otras fracciones pueden también tener un papel importante en este tipo de desactivación, como por ejemplo los compuestos derivados del naftaleno y que por su punto de ebullición están en la fracción de destilados medios.

En relación a los modelos de desactivación en función del coque, que suelen considerar la función de desactivación como:

$$\phi = \exp\left(-k_d \cdot \frac{Y_{coque}}{CTO}\right)$$

se añade un término que considere la fracción refractaria, transformando la función de desactivación en:

$$\phi = \exp\left(-k_d \cdot \frac{Y_{coque}}{CTO} - k_{ads} \cdot \frac{Y_{HCOrefractario}}{CTO}\right)$$

siendo $Y_{\text{coque}}/\text{CTO}$ el coque sobre catalizador, y $Y_{\text{HCOrefractario}}/\text{CTO}$ la contribución de los productos fuertemente adsorbidos. En esta expresión se considera que la fracción HCO refractaria tiene un efecto similar al coque durante la reacción –desactivación irreversible de sitios activos-, aunque a diferencia del coque esta fracción puede ser convertida en gas y coque. Además, las moléculas que constituyen esta fracción son lo bastante pequeñas como para poder salir de la zeolita durante la etapa de separación, con lo cual no se contabiliza como coque sino como HCO en el balance de materia. Esta fracción representaría entonces el llamado coque separable (strippable coke), una parte de la carga que se comporta como coque pero que puede ser desorbida del catalizador mediante una separación vigorosa. Se admite que durante el tiempo de residencia del catalizador dentro del reactor, no hay desorción apreciable del coque separable, y que ésta ocurre esencialmente durante la fase de separación. El componente identificado como HCO en el balance de productos representa por lo tanto la suma de este coque separable y de la fracción no convertida del alimento.

6.3 – Modelo del comportamiento catalítico del reactor Microdowner

6.3.1 – Hipótesis de trabajo

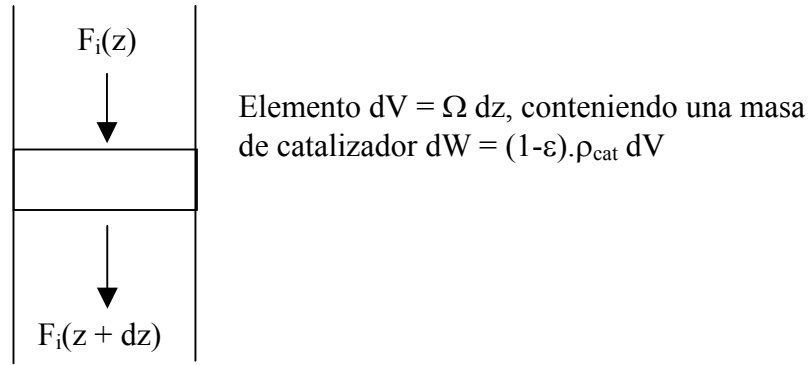
Para la modelación del reactor se han considerado varias hipótesis:

- el flujo se considera de tipo pistón ideal para el gas y el sólido, y no se tienen en cuenta los perfiles radiales de concentración en gas y sólido, con lo cual las variables a lo largo del reactor varían solamente en función de la altura z
- la fase líquida se vaporiza inmediatamente y la fase gas es ideal
- El reactor se considera isoterma e isobárico

6.3.2 - Balance de materia

Considerando un elemento diferencial de la sección del reactor (figura 6.6) se establece el balance de materia (ecuación 6.1) que relaciona los flujos molares $F_i(z)$ a través de este elemento con las concentraciones locales de los diferentes productos en este elemento y las velocidades de las diferentes reacciones de craqueo

Figura 6.6 – Balance de materia en un elemento diferencial del reactor



$$F_i(z) + \frac{\partial n_i}{\partial t} dV_{gas} = F_i(z + dz) + \sum_j r_j \phi_j dW \quad (6.1)$$

con: $dV_{gas} = \varepsilon dV$, la fracción de espacio libre en el volumen dV ,

$\frac{\partial n_i}{\partial t}$ el cambio del número de moles n_i en el volumen dV_{gas}

$r_j \phi_j$ la velocidad de reacción del compuesto j , teniendo en cuenta la desactivación

La ecuación 6.1 se puede describir dividiendo por el volumen elemental de reactor dV :

$$\frac{1}{\Omega} \frac{\partial F_i}{\partial z} + \varepsilon \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_{cat} \sum_j r_j \phi_j \quad (6.2)$$

lo cual se simplifica, para un reactor en estado estacionario ($\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$), en

$$\frac{\partial F_i}{\partial z} = (1 - \varepsilon) \cdot \Omega \cdot \rho_{cat} \cdot \sum_j r_j \phi_j \quad (6.3)$$

Aplicando en esta relación las velocidades de reacción r_i pertinentes así como las expresiones correspondientes a los factores de desactivación Φ_i , e integrando se obtiene el perfil de flujo molar del compuesto i a lo largo del reactor y la concentración del compuesto i a la salida del reactor.

6.3.3 Modelo hidrodinámico

6.3.3.1 Ecuación general para la resolución del perfil de velocidad y concentración del sólido

La variable ε en las ecuaciones 6.1 a 6.3 define la fracción de volumen vacío en el reactor, y $1 - \varepsilon$ la fracción de sólido. Estas fracciones se calculan a partir del caudal másico de catalizador W_s , la velocidad del catalizador V_s , la densidad de las partículas ρ_s y la sección del reactor Ω , mediante la relación:

$$\varepsilon = 1 - \frac{W_s}{\rho_s \cdot \Omega \cdot V_s} \quad (6.4)$$

Para poder calcular esta variable a lo largo del reactor, se necesita evaluar la velocidad de reacción. Asimismo, se necesita modelar el transporte del catalizador en forma de microesferas para describir el comportamiento de la velocidad del sólido a lo largo del reactor. Las partículas de sólido están sometidas a dos fuerzas principales que son la gravedad y la fuerza de empuje del gas sobre las partículas. La fuerza de empuje que se ejerce sobre una partícula dentro de un lecho poco denso de catalizador se puede expresar por²⁵:

$$F_p = \frac{1}{2} \cdot \rho_g \cdot A_p \cdot Cx \cdot (V_s - V_g) \cdot |V_s - V_g| \cdot \varepsilon^{-2,65} \quad (6.5)$$

siendo A_p la superficie de la partícula, Cx el coeficiente de fricción entre el sólido y la fase gas, ρ_g la densidad de la fase gas, V_s y V_g las velocidades del sólido y del gas en el reactor respectivamente.

La aceleración global aplicada sobre las partículas de sólido a lo largo del lecho se calcula con:

$$a = g - \frac{F_p}{m_p} \quad (6.6)$$

y la velocidad del catalizador V_s a lo largo del lecho se puede calcular mediante la relación:

$$\frac{\partial V_s}{\partial z} = \frac{a}{V_s} \quad (6.7)$$

6.3.3.2 - Números adimensionales y definición de la fase gas

El coeficiente de fricción C_x usado para calcular la fuerza de arrastre se puede correlacionar con el número adimensional de Reynolds según la relación²⁶:

$$C_x = \frac{24}{Re} \cdot \left(1 + \frac{Re^{2/3}}{6} \right) \quad (6.8)$$

definiéndose el número adimensional de Reynolds respecto a la partícula de diámetro d_p como:

$$Re = \frac{\rho_s \cdot |V_s - V_g| \cdot d_p}{\mu_g} \quad (6.9)$$

refiriéndose ρ_s a la densidad aparente de la partícula de sólido de diámetro d_p y μ_g a la viscosidad del gas.

La densidad media del gas se calcula mediante la ley de gases perfectos:

$$\rho_g = \frac{P_R \cdot M_g^{media}}{R \cdot T_R} \quad (6.10)$$

y la masa molecular media M_{media} viene dada por la media aritmética de las masas molares de los diferentes compuestos ponderados por su fracción molar en la mezcla:

$$M_g^{media} = \frac{M_{gas\acute{o}leo} \cdot F_{hidrocarburos} + M_{N_2} \cdot F_{N_2}}{F_{hidrocarburos} + F_{N_2}} \quad (6.11)$$

Del mismo modo que se obtiene la masa molecular media se calcula la viscosidad media del gas en el reactor.

El caudal molar de hidrocarburos viene dado por:

$$F_{hidrocarburos} = F_{HCO} + F_{LCO} + F_{Gasolina} + F_{Gas} \quad (6.12)$$

En el caso de no disponer de la distribución de productos a lo largo del reactor, como por ejemplo cuando se modela solamente la conversión del gasóleo, se define la expansión volumétrica ev , la cual representa el número de moles generado durante la reacción respecto al número de moles iniciales en el sistema, y el caudal total de hidrocarburos queda definido por:

$$F_{\text{hidrocarburos}} = \frac{W_o}{M_{\text{gasóleo}}} \cdot ev \quad (6.13)$$

siendo $W_o/M_{\text{gasóleo}}$ el caudal molar inicial de gasóleo. Para determinar la variable ev , se utiliza una expresión empírica ajustada con la distribución experimental de productos de la forma:

$$ev = A e^{B*(1-y_{\text{HCO}})} \quad (6.14)$$

siendo y_{HCO} la fracción en peso de HCO. Los parámetros A y B de la ecuación 6.14 se determinaron a las dos temperaturas de reacción a las cuales se trabajó en este estudio, y con los datos presentados más adelante en las tablas 6.6 y 6.7. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 6.3.

Tabla 6.3 – Parámetros empíricos para el cálculo de la expansión volumétrica

Temperatura de reacción	A	B
550	0,8768	1,930
500	0,9287	1,754

Las condiciones iniciales de integración para la ecuación 6.3 vienen dadas por el volumen gaseoso generado por la vaporización de la carga, la cantidad de gases inertes inyectados a la entrada del reactor, el caudal de sólido, las temperaturas y presiones iniciales y la geometría del reactor:

$$V_g^0 = \left(\frac{W_A}{M_A} \cdot V_{\text{CNTP}} + Q_{\text{N}_2} \right) \cdot \left(\frac{P_0 \cdot T_R}{P_R \cdot T_0} \right) \cdot \frac{1}{\varepsilon \cdot \Omega} \quad (6.15)$$

$$V_s^0 = \left(\frac{W_s}{\rho_s} + Q_{\text{N}_2 \text{ de aeración}} \cdot \frac{P_0 \cdot T_R}{P_R \cdot T_0} \right) \cdot \frac{1}{\Omega'} \quad (6.16)$$

La velocidad del gas se calcula conociendo la cantidad total de moles en el sistema y la fracción de vacío ε :

$$V_g = \frac{Q_t}{\Omega \cdot \varepsilon} \quad (6.17)$$

y los tiempos de residencia mediante la expresión:

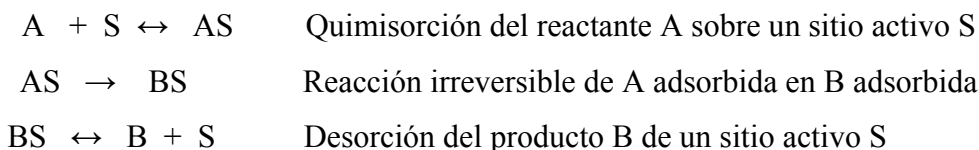
$$t_{\text{res},i} = \int_0^L \frac{dz}{V_i} \quad (6.18)$$

6.3.4 - Cinética de la reacción

Debido a la existencia de numerosos modelos de cinética de reacción y de desactivación con diferentes grados de complejidad, se eligieron para modelar la conversión de gasóleo de vacío los modelos más simples y que se adaptasen al planteamiento de agrupación de compuestos que se utiliza para la determinación de los diferentes productos de reacción.

6.3.4.1. Velocidad general de reacción

Considerando que las etapas de difusión externa e interna de las moléculas de reactante hasta los sitios activos no son controlantes, la reacción de craqueo se puede desglosar en tres etapas:



Si el paso controlante es la etapa de reacción sobre el sitio activo, la cinética de reacción viene dada por:

$$-r_A = k_f C_{AS} \quad (6.19)$$

El equilibrio de adsorción proporciona la relación siguiente:

$$K_A = \frac{C_{AS}}{C_A \cdot C_S} \quad (6.20)$$

con lo cual la velocidad de reacción se puede describir según:

$$-r_A = k_r K_A C_S C_A \quad (6.21)$$

6.3.4.2 - Modelo pseudo homogéneo

En este modelo se considera que se puede despreciar el efecto de la adsorción de A y B sobre el número de sitios activos libres, se definen la constante aparente de velocidad k_A y la fracción Φ de los sitios totales C_S^0 todavía libres:

$$k_A = k_r K_A C_S^0 \quad (6.22)$$

$$\Phi = C_S / C_S^0 \quad (6.23)$$

con lo cual la velocidad de reacción queda expresada por:

$$r_A = k_A C_A \phi \quad (6.24)$$

y de manera general para el compuesto i:

$$r_i = k_i C_i \phi \quad (6.25)$$

Para tener en cuenta la heterogeneidad del alimento se ha introducido un factor de refractariedad W que modifica la constante cinética según la ecuación:

$$k_i = k_i' \cdot \left(\frac{C_i}{C_i^0} \right)^W \quad (6.26)$$

con lo cual se puede reescribir la velocidad de reacción:

$$r_i = k_i'' C_i^n \phi \quad (6.27)$$

con $n = 1+W$ y $k_i'' = k_i' / (C_i^0)^W$

6.3.4.3 - Modelos basados en una isoterma de adsorción

Considerando el modelo de adsorción de Langmuir-Hinselwood en monocapa, el número de sitios activos no desactivados C_t se puede expresar de la forma:

$$C_t = C_{AS} + C_{BS} + C_S \quad (6.28)$$

Teniendo en cuenta el equilibrio de adsorción para A y B, la relación 6.27 se puede describir:

$$C_t = C_S (1 + K_A C_A + K_B C_B) \quad (6.29)$$

Se define la constante aparente de velocidad k_A y la fracción Φ de los sitios totales C_S^0 todavía libres:

$$k_A = k_r C_S^0 \quad (6.30a)$$

$$\Phi = C_t / C_S^0 \quad (6.30b)$$

y la velocidad de reacción queda expresada por:

$$r_A = k_A \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B} \phi \quad (6.31)$$

De modo general para el compuesto i, la velocidad queda expresada por :

$$r_i = k_i \frac{K_i \cdot C_i}{1 + \sum K_j \cdot C_j} \phi \quad (6.32)$$

En una modificación del modelo de Langmuir-Hinselwood se ha propuesto que la reacción se lleve a cabo entre la especie adsorbida y una molécula en fase gas, dando lugar al llamado modelo de Eley-Rideal, en el cual la velocidad viene expresada, para el compuesto i:

$$r_i = k_i \frac{K_i \cdot C_i^2}{1 + \sum K_j \cdot C_j} \phi \quad (6.33)$$

6.3.5 – Funciones de desactivación

La desactivación del catalizador puede expresarse según los modelos siguientes:

- Modelo tipo TOS: (apartado 1.5.3).

$$\phi = (1 + Gt)^{-N} \quad (6.34)$$

- Desactivación por coque: (apartado 1.5.2.3):

$$\begin{aligned}\phi &= \exp(-\alpha_A C_C) \\ \phi_C &= \exp(-\alpha_C C_C)\end{aligned}\quad (6.35 \text{ a y b})$$

siendo C_C la concentración de coque sobre el catalizador. Se propone que el parámetro de desactivación para las reacciones de formación de coque α_C puede ser diferente del parámetro de desactivación α_A aplicado a las reacciones de los otros componentes.

- Desactivación combinada por coque y componente fuertemente adsorbido

Como se ha discutido en el apartado 6.2.3, se puede considerar una fracción refractaria dentro de la fracción HCO (compuesto R), cuya baja reactividad influirá sobre la conversión a altos niveles de conversión, y que además puede tener un papel significativo en la desactivación. Se propone por lo tanto la función siguiente:

$$\phi = \exp\left(-k_d \cdot \frac{Y_{\text{coque}}}{\text{CTO}} - k_{\text{ads}} \cdot \frac{Y_R}{\text{CTO}}\right) \quad (6.36)$$

6.3.6 - Definición de los modelos utilizados

Basándonos en estos planteamientos se definieron los diferentes modelos presentados a continuación, desde el modelo más simple con una función de desactivación que depende del tiempo en servicio (modelos 1, 2 y 3), hasta el nuevo modelo que incluye la contribución del llamado HCO refractario (modelos 7 y 8), incluyendo los modelos dependientes de desactivación por coque (modelos 4, 5 y 6).

6.3.6.1 Modelos basados en una desactivación dependiente del tiempo

Modelo 1:

En este primer modelo se considera una desactivación de tipo TOS y cinética de orden variable para tener en cuenta la refractariedad de una parte del alimento. El esquema cinético se define por:

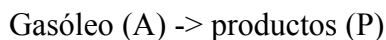
Gasóleo (A) -> productos (P)

y la velocidad de reacción por:

$$r_A = -k_1 C_A^W (1 + Gt)^{-N} \quad (6.37)$$

Modelo 2:

El modelo anterior se modifica con la introducción de una cinética de tipo Langmuir, conservando el mismo esquema cinético:



con lo cual la velocidad de reacción resultante es:

$$r_A = -k_1 \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A + K_P \cdot C_P} \cdot (1 + Gt)^{-N} \quad (6.38)$$

Modelo 3:

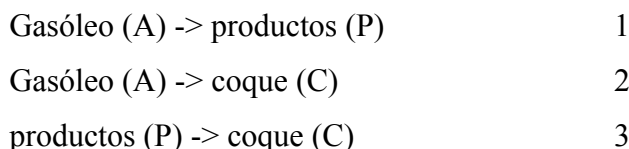
En este caso se aplica una cinética de tipo Eley-Rideal al esquema cinético propuesto en el modelo 1, y la velocidad de reacción se transforma en:

$$r_A = -k_1 \frac{K_A \cdot C_A^2}{1 + K_A \cdot C_A + K_P \cdot C_P} \cdot (1 + Gt)^{-N} \quad (6.39)$$

6.3.6.2 Modelos basados en desactivación por el coque

Modelo 4:

En los 3 modelos siguientes se considera una desactivación por coque únicamente. Como se tiene que predecir el rendimiento a coque, el esquema cinético se modifica en:



y las diferentes velocidades de reacción se definen por las ecuaciones 6.40 a 6.42:

$$r_A = -k_1 \cdot C_A^W \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC) - k_2 \cdot C_A^W \cdot \exp(-\alpha_C \cdot CoC)$$

$$r_P = k_1 \cdot C_A^W \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC) - k_3 \cdot C_P \cdot \exp(-\alpha_C \cdot CoC)$$

$$r_C = k_2 \cdot C_A^W \cdot \exp(-\alpha_C \cdot CoC) + k_3 \cdot C_P \cdot \exp(-\alpha_C \cdot CoC)$$

Modelo 5:

Se reemplaza la cinética de orden variable por una cinética de tipo langmuir, conservando el esquema cinético del modelo 4, y las velocidades de reacción quedan definidas por las ecuaciones 6.43 a 6.45:

$$r_A = -k_1 \cdot \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A + K_P \cdot C_P} \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC) - k_2 \cdot \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A + K_P \cdot C_P} \cdot \exp(-\alpha_C \cdot CoC)$$

$$r_P = k_1 \cdot \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A + K_P \cdot C_P} \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC) - k_3 \cdot \frac{K_P \cdot C_P}{1 + K_A \cdot C_A + K_P \cdot C_P} \cdot \exp(-\alpha_C \cdot CoC)$$

$$r_C = k_2 \cdot \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A + K_P \cdot C_P} \cdot \exp(-\alpha_C \cdot CoC) + k_3 \cdot \frac{K_P \cdot C_P}{1 + K_A \cdot C_A + K_P \cdot C_P} \cdot \exp(-\alpha_C \cdot CoC)$$

Modelo 6:

Como en el modelo 3 se utiliza una cinética tipo Eley-Rideal con una función de desactivación basada exclusivamente en coque sobre catalizador, con lo cual la velocidad de reacción queda definida por las ecuaciones 6.46 a 6.48:

$$r_A = -k_1 \cdot \frac{K_A \cdot C_A^2}{1 + K_A \cdot C_A + K_P \cdot C_P} \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC) - k_2 \cdot \frac{K_A \cdot C_A^2}{1 + K_A \cdot C_A + K_P \cdot C_P} \cdot \exp(-\alpha_C \cdot CoC)$$

$$r_P = k_1 \cdot \frac{K_A \cdot C_A^2}{1 + K_A \cdot C_A + K_P \cdot C_P} \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC) - k_3 \cdot \frac{K_P \cdot C_P^2}{1 + K_A \cdot C_A + K_P \cdot C_P} \cdot \exp(-\alpha_C \cdot CoC)$$

$$r_C = k_2 \cdot \frac{K_A \cdot C_A^2}{1 + K_A \cdot C_A + K_P \cdot C_P} \cdot \exp(-\alpha_C \cdot CoC) + k_3 \cdot \frac{K_P \cdot C_P^2}{1 + K_A \cdot C_A + K_P \cdot C_P} \cdot \exp(-\alpha_C \cdot CoC)$$

6.3.6.3 Modelos incorporando una fracción refractaria en la fracción pesada (HCO)

Modelo 7:

Como mejora del modelo de 3 componentes se introduce el componente llamado HCO refractario, siendo la desactivación causada exclusivamente por el coque. El esquema cinético queda convertido en:

- Gasóleo (A) -> productos (P) 1
- Gasóleo (A) -> HCO refractario (R) 2
- Gasóleo (A) -> coque (C) 3
- HCO refractario (R) -> productos (P) 4
- HCO refractario (R) -> coque(C) 5

Al introducir una fracción refractaria al craqueo desaparece la necesidad de considerar la cinética de reacción de un orden diferente de 1. Por lo tanto, en este esquema cinético la

velocidad de reacción será de orden 1 frente a todos los componentes y las velocidades de reacción se expresan por las ecuaciones 6.49 a 6.52.

$$\begin{aligned}
 r_A &= -(k_1 + k_2) \cdot C_A \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC) - k_3 \cdot C_A \cdot \exp(-\alpha_C \cdot CoC) \\
 r_R &= [k_2 \cdot C_A - k_4 \cdot C_R] \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC) - k_5 \cdot C_{Ads} \cdot \exp(-\alpha_C \cdot CoC) \\
 r_P &= [k_1 \cdot C_A + k_4 \cdot C_{Ads}] \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC) \\
 r_C &= [k_3 \cdot C_A + k_5 \cdot C_{Ads}] \cdot \exp(-\alpha_C \cdot CoC)
 \end{aligned}$$

El componente HCO refractario no está separado del gasóleo sin convertir, y el rendimiento experimental obtenido, llamado HCO, es la suma del gasóleo no reaccionado y de la fracción refractaria. La velocidad de reacción de este componente viene dado por (6.53):

$$r_{HCO} = r_A + r_R = [-k_1 \cdot C_A - k_4 \cdot C_R] \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC) - [k_3 \cdot C_A + k_5 \cdot C_R] \cdot \exp(-\alpha_C \cdot CoC)$$

modelo 8:

En la fracción HCO se han detectado compuestos poliaromáticos cuya influencia sobre la conversión ha sido demostrada²¹. De acuerdo con esto, la función de desactivación del modelo anterior se modifica como está descrito en el apartado 6.2.3, resultando en el conjunto de velocidades de reacción siguiente (6.54 a 6.58):

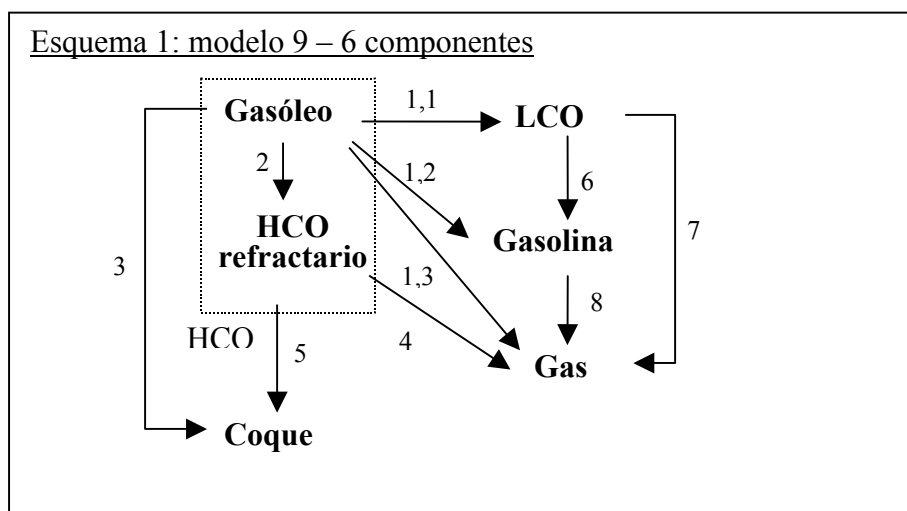
$$\begin{aligned}
 r_A &= -(k_1 + k_2 + k_5) \cdot C_A \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC - k_R \cdot \frac{Y_R}{CTO}) \\
 r_R &= [k_2 \cdot C_A - (k_3 + k_6) \cdot C_R] \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC - k_R \cdot \frac{Y_R}{CTO}) \\
 r_P &= [k_1 \cdot C_A + k_5 \cdot C_R] \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC - k_R \cdot \frac{Y_R}{CTO}) \\
 r_C &= [k_3 \cdot C_A + k_6 \cdot C_R] \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC - k_R \cdot \frac{Y_R}{CTO}) \\
 r_{HCO} &= r_A + r_R = [(k_1 + k_3) \cdot C_A - (k_3 + k_6) \cdot C_R] \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC - k_R \cdot \frac{Y_R}{CTO})
 \end{aligned}$$

6.3.6.4 Modelo completo: predicción de los rendimientos a productos

Basándose en el modelo 8, que dio la mejor representación de los datos obtenidos a 500°C como a 550°C y los obtenidos con un depósito de coque inicial sobre el catalizador (apartado 6.4.3.2), se ha modelado el comportamiento de los productos de craqueo considerados: LCO, gasolina y gases.

Se supone que el coque no se forma a partir del gas o de la gasolina, tal como se ha demostrado en estudios cinéticos anteriores^{27,28}. Como confirmación de esta hipótesis los experimentos de craqueo realizados con gasolina pura, con o sin olefinas (capítulo 4), muestran que la cantidad de coque formada con este alimento es muy inferior a la formada con gasóleo en condiciones de operación similares. Aunque está bien establecido que se puede formar coque a partir de olefinas cortas, por ejemplo propeno^{29,30}, en reacciones de adición, ciclización y condensación sucesivas, la velocidad espacial impuesta en el reactor de lecho transportado impide que estas reacciones se den en cantidades significativas, con lo cual su contribución al coque, *bajo estas condiciones de reacción*, se puede considerar como despreciable ante la contribución al coque del gasóleo.

Por lo tanto el esquema reactivo queda definido como:



El orden de reacción para las diferentes reacciones de los productos de craqueo catalítico es 1. Incorporando las constantes deducidas del modelo 8 se obtiene los valores óptimos de las nuevas constantes: $k_{1,1}$, $k_{1,2}$, $k_{1,3}$, k_6 , k_7 y k_8 , teniendo en cuenta la relación:

$$k_1 = k_{1,1} + k_{1,2} + k_{1,3} \quad (6.59)$$

Las velocidades de reacción para cada producto se escriben entonces (6.60 a 6.65):

$$r_A = -(k_1 + k_2 + k_3) \cdot C_A \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC - k_R \cdot \frac{Y_R}{CTO})$$

$$r_R = [k_2 \cdot C_A - (k_4 + k_5) \cdot C_R] \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC - k_R \cdot \frac{Y_R}{CTO})$$

$$r_C = [k_3 \cdot C_A + k_5 \cdot C_R] \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC - k_R \cdot \frac{Y_R}{CTO})$$

$$r_{LCO} = [k_{1,1} \cdot C_A - (k_6 + k_7) \cdot C_{LCO}] \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC - k_R \cdot \frac{Y_R}{CTO})$$

$$r_{GLN} = [k_{1,2} \cdot C_A + k_6 \cdot C_{LCO} - k_8 \cdot C_{GLN}] \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC - k_R \cdot \frac{Y_R}{CTO})$$

$$r_{GAS} = [k_{1,3} \cdot C_A + k_4 \cdot C_R + k_7 \cdot C_{LCO} + k_8 \cdot C_{GLN}] \cdot \exp(-\alpha_A \cdot CoC - k_R \cdot \frac{Y_R}{CTO})$$

6.3.7 - Algoritmo de resolución y criterio de convergencia

Se ha usado un algoritmo de tipo Runge-Kutta 4 para resolver el conjunto de ecuaciones que describen el perfil de concentración de los diversos compuestos a lo largo del reactor. El paso de integración se adapta a la velocidad local de reacción con lo cual se limita la conversión de gasóleo (el componente que más rápidamente se convierte) a un valor inferior o igual a un 0,5 % en peso por paso. Los parámetros cinéticos han sido optimizados usando el algoritmo descrito por Buzzi Ferraris³¹. La función objetivo a minimizar es la suma de los residuos al cuadrado dividida por el número de grados de libertad del sistema:

$$f = \frac{\sum (\hat{Y}_{i,j} - Y_{i,j})^2}{n - p} \quad (6.66)$$

siendo $\hat{Y}_{i,j}$ el valor estimado por el modelo del rendimiento en peso al compuesto j en el punto experimental j, $Y_{i,j}$ el valor experimental, n el número de puntos experimentales y p el número de parámetros del sistema.

Los valores de los caudales molares calculados a la salida del reactor se convierten a fracciones en peso según la relación:

$$y_i = \frac{M_i \cdot F_i}{W_A} \quad (6.67)$$

siendo W_A el caudal de alimentación por unidad de tiempo, y con las relaciones siguientes entre las masas molares de los diversos grupos³²:

$$M_{\text{gasóleo}} = 2 \cdot M_{\text{LCO}} = 40/9 \cdot M_{\text{Gasolina}} = 40/3 \cdot M_{\text{Gas}} = M_{\text{coque}} \quad (6.68)$$

Al coque se le atribuye una masa molar equivalente al del gasóleo. Un valor importante es el coque sobre catalizador, y se calcula como:

$$CoC = \frac{y_{\text{coque}}}{CTO} \quad (6.69)$$

6.3.8 Condiciones iniciales y definición de las fracciones

Los 5 componentes principales o “lumps” se definen por los puntos de ebullición: presentados en la tabla 6-4.

Tabla 6.4 – Definición de las fracciones utilizadas en el modelo cinético

Componente	Punto de ebullición
HCO (>nC ₂₀)	>345°C
LCO (nC ₁₂ -nC ₂₀)	210-345°C
Gasolina (C ₅ -C ₁₂)	C ₅ – 210°C
Gas (H ₂ -C ₄)	H ₂ -C ₄
Coque	depósito carbonoso

El alimento es un gasóleo de vacío cuyas propiedades generales están definidas en el apartado 3.2.2, cuya destilación simulada aparece en la tabla 6.5, y que sirve de punto de partida para la integración.

Tabla 6.5 – Destilación simulada de la carga 3BM

Fracción	% peso
Gasolina (ibp-210°C)	1.5
LCO (210-345°C)	5.5
HCO (>345°C)	93

Los caudales de nitrógeno introducidos por el inyector y con el catalizador (caudal de aeración, figura 2-1) se ajustan de acuerdo con el caudal de alimento para asegurar que la presión parcial inicial del hidrocarburo (0.44 bar) se mantiene constante en todos los ensayos. Se han utilizado datos obtenidos a dos temperaturas distintas: 500 y 550°C. Las condiciones de operación asociadas vienen descritas en las tablas 6.6 y 6.7. Además, se usaron los datos con catalizador coquizado presentados en el capítulo 5 para evaluar con precisión la influencia del coque sobre la función de desactivación (tabla 6.8).

Tabla 6.6 – Condiciones de operación y rendimientos a productos obtenidos en el Microdowner a 500°C

Serie	350 ms			650 ms			1500 ms			2200 ms			
	Punto 1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
Condiciones experimentales													
CTO	4.60	8.09	11.00	4.49	7.70	10.94	5.22	8.43	11.70	22.08	8.98	14.49	21.27
Alimento (g/min)	10	10	10	10	10	10	3	3	3	3	1.3	1.3	1.3
N ₂ aeración (cc/min)	167	167	167	167	167	167	63	63	63	63	27	27	27
N ₂ inyector (cc/min)	458	458	458	458	458	458	125	125	125	125	54	54	54
Longitud del reactor (m)	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Rendimientos experimentales													
Gas total	5.32	8.90	11.51	6.16	9.81	12.64	7.92	12.39	13.72	19.18	13.27	16.82	18.87
Gasolina	23.27	35.17	40.99	27.26	39.10	44.26	36.09	47.01	48.33	48.12	48.21	49.90	50.00
LCO	21.17	19.12	19.39	18.80	19.41	18.87	21.02	20.23	19.40	15.05	19.83	17.54	15.32
HCO	47.47	33.23	23.50	44.93	27.75	19.83	31.91	16.63	14.03	10.65	14.14	9.71	8.69
Coque	2.78	3.59	4.61	2.85	3.72	4.39	3.06	3.75	4.52	7.01	4.56	6.02	7.12
Conversión													
Gln+Gas+Coque	31.37	47.66	57.11	36.27	52.84	61.29	47.08	63.14	66.57	74.30	66.03	72.75	75.98
Total	52.53	66.77	76.50	55.07	72.25	80.17	68.09	83.37	85.97	89.35	85.86	90.29	91.31

Tabla 6.7 – Condiciones de operación y rendimientos a productos obtenidos en el Microdowner a 550°C

Serie	350 ms			750 ms			850 ms			1700 ms			2200 ms			
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
Condiciones.																
CTO	6.99	8.24	10.99	8.03	11.07	14.74	8.10	10.85	15.00	17.54	9.50	11.64	14.59	8.85	11.67	18.11
Alimento (g/min)	10	10	10	3	3	3	6	6	6	6	2.1	2.1	2.1	1.3	1.3	1.3
N ₂ aeración (cc/min)	167	167	167	63	63	63	125	125	125	125	44	44	44	27	27	27
N ₂ inyector (cc/min)	458	458	458	125	125	125	250	250	250	250	88	88	88	54	54	54
Longitud reactor (m)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Rendimientos																
Gas total	10.03	11.25	13.37	12.03	16.16	19.05	15.42	19.93	22.06	23.32	18.35	20.95	22.52	21.17	24.59	25.31
Gasolina	37.23	38.64	42.08	42.69	46.72	46.20	46.15	45.74	47.50	46.35	51.57	51.43	50.46	49.53	48.52	48.79
LCO	17.04	17.53	16.98	19.73	17.16	16.34	17.99	15.58	14.01	13.39	16.42	15.16	14.19	15.53	13.36	13.31
HCO	32.33	27.78	23.70	22.04	15.58	12.96	17.17	14.39	11.35	11.14	9.30	7.36	7.25	9.28	7.65	6.26
Coque	3.36	3.81	3.86	3.51	4.39	5.45	3.27	4.36	5.08	5.80	4.37	5.09	5.58	4.50	5.88	6.33
Conversión																
Gln+Gas+Coque	50.62	53.69	59.32	58.23	67.27	70.70	64.84	70.03	74.64	75.46	74.29	77.48	78.56	75.19	78.99	80.42
Total	67.67	71.22	76.30	77.96	84.42	87.04	82.83	85.61	88.65	88.86	90.70	92.64	92.75	90.72	92.35	93.74

Tabla 6.8 – Condiciones de operación y rendimientos a productos obtenidos en el Microdowner a 550°C con catalizador coquizado

Punto	N1	N2	N3	N4	N5
Condiciones experimentales					
CTO	11.3	11.36	11.50	11.47	11.39
Alimento (g/min)	6	6	6	6	6
N ₂ aeración (cc/min)	125	125	125	125	125
N ₂ inyector (cc/min)	250	250	250	250	250
Longitud del reactor (m)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Rendimientos experimentales					
Gas total	19.79	15.17	13.56	11.93	10.97
Gasolina	46.55	45.74	42.66	39.01	37.33
LCO	15.48	17.86	19.10	20.45	20.44
HCO	13.72	18.35	22.08	26.07	28.79
Coque	4.47	2.89	2.60	2.54	2.47
Conversión					
Gln+Gas+Coque	70.81	63.80	58.82	53.48	50.77
Total	86.28	81.65	77.92	73.93	71.21
Coque sobre catalizador inicial	0	0.40	0.65	0.88	1.10

6.4 – Resultados

Los ajustes realizados con los diferentes modelos se presentan a continuación. Se han optimizado simultáneamente las constantes cinéticas a 500 y 550°C imponiendo como condición que las constantes cinéticas se incrementan al aumentar la temperatura de reacción, mientras que las constantes de adsorción disminuyen al aumentar las temperatura de reacción. Se impuso además que el calor de adsorción sea inferior a la energía de activación de la reacción. En la tabla 6.9 se listan los diferentes parámetros optimizados en cada uno de los modelos.

Tabla 6.9 – Recopilación de los parámetros de los diferentes modelos cinéticos

Parámetro	Cinético	Adsorción	Desactivación
Modelo 1	$k_1, 1+W$	-	K_d, m
Modelo 2,3	k_1	K_A, K_P	K_d, m
Modelo 4	$k_1, k_2, k_3, 1+W$	-	α_A, α_C
Modelo 5,6	k_1, k_2, k_3	K_A, K_P	α_A, α_C
Modelo 7	k_1, k_2, k_3, k_4, k_5	-	α_A, α_C
Modelo 8	k_1, k_2, k_3, k_4, k_5	-	α_A, k_R
Modelo 9	$k_{1,1}, k_{1,2}, k_{1,3}, k_6, k_7, k_8$	-	-

6.4.1 - Modelos de desactivación en función del tiempo en servicio

En las tablas 6.11 a 6.13 aparecen todos los parámetros de ajuste para los tres modelos basados en el tiempo de reacción, así como la energía de activación asociada a los diferentes parámetros.

Como indica la suma de residuos al cuadrado, los tres modelos propuestos ajustan correctamente los datos experimentales, observándose una ligera desviación para los datos obtenidos a 500°C a alta conversión (figuras 6.7 a 6.9). El modelo basado en la cinética de Eley-Rideal es el que mejor representa los datos experimentales, pero la diferencia con el modelo pseudo-homogéneo no es significativa.

Debido a una definición diferente, la constante de velocidad k_1 varía en un orden de magnitud entre el modelo pseudo homogéneo y el modelo de Langmuir-Hinselwood. Sin

embargo, llama la atención la diferencia en la constante cinética predicha por los dos modelos basados en una isoterma de adsorción. También existen diferencias importantes en las constantes de adsorción entre los dos modelos: mientras que el modelo de Langmuir-Hinselwood predice una constante de adsorción superior para los productos, el modelo de Eley-Rideal predice una constante de adsorción de los productos despreciable. Es importante notar que para ambos modelos, la constante de adsorción del alimento tiene una influencia notable sobre la cinética de reacción: siendo la concentración inicial de gasóleo en torno a 7 moles/m^3 , el producto $K_A C_A^0$ es superior a 1 para ambos modelos.

A pesar de contar con un parámetro más de ajuste, el modelo basado en la cinética de tipo Langmuir-Hinselwood presenta un ajuste algo peor de los datos experimentales que el modelo pseudo homogéneo. Este fenómeno puede ser consecuencia del orden aparente de reacción, variando entre 0 y 1 debido a la cinética de Langmuir-Hinselwood, mientras que los datos ajustan mejor con un orden de reacción superior a 1 como muestra el valor del parámetro W en el modelo 1 (tabla 6.11).

Con la constante de adsorción de los productos despreciable, el modelo de Eley-Rideal consta del mismo número de parámetros que el modelo pseudo-homogéneo. Del punto de vista de mecanismo de reacción, el modelo de Eley-Rideal ha sido utilizado para representar el mecanismo de reacción en cadena, siendo la etapa controlante la transferencia de un hidruro desde una molécula de reactante hacia un ion carbenio adsorbido sobre la superficie del catalizador^{33,34}. El modelo pseudo-homogéneo, en cambio, indicaría que la etapa controlante en el mecanismo de reacción en cadena es el craqueo protolítico (monomolecular), y que la adsorción tanto del reactante y del producto son despreciables. Los resultados obtenidos no permiten elegir entre los dos modelos ya que ambos representan correctamente los datos experimentales.

En cuanto a la energía de activación, se obtienen valores del orden de 10 kJ/mol para el modelo pseudo-homogéneo, típicos de procesos físicos (difusión), y mucho menores que los datos reportados en la literatura (25 a 80 kJ/mol^{1,36}). En el caso de los modelos con adsorción, la energía de activación de la reacción se compensa por la energía de activación de la adsorción, con lo cual la energía de activación aparente de la reacción, ($k_1 * K_A$), tiende a ser muy pequeña como en el modelo pseudo homogéneo, aunque la

constante de activación de la reacción presenta valores más acordes a los presentados en la literatura.

Los parámetros de desactivación, aunque varíen de un modelo a otro y con la temperatura, predicen que la actividad del catalizador después de 2 segundos de tiempo en servicio es de un 5 a 15% de la actividad inicial. Extrapolando a tiempos más largos y representativos de la prueba MAT, entre 15 y 60 segundos, la actividad predicha es del orden de 0.4 a 0.07 % de la actividad inicial. Sin embargo, las funciones de desactivación reportadas en la literatura para la prueba MAT predicen una actividad residual entre el 2 y el 43% para estos tiempos en servicios (tabla 6.10). Corella³⁵ ha propuesto que los parámetros de desactivación cambien con el tiempo. A tiempo corto, de 0 a 20 segundos, los parámetros de desactivación son los más similares a los encontrados en este estudio, mientras que a tiempos más largos, los parámetros tienden a cero, conservando el catalizador cierta actividad residual. Aún así, se predicen actividades superiores en un orden de magnitud a las observadas en este estudio. Por lo tanto, si bien los parámetros de la función de desactivación determinados en este estudio modelan convenientemente los datos experimentales, son específicos del reactor empleado y deben ser modificados para modelar la desactivación de la misma alimentación en un reactor MAT por ejemplo.

Tabla 6.10 – Parámetros de la función de desactivación en modelo de tipo TOS y valor a TOS = 15 y 60s

	este estudio 500°C	Corma ³⁶ 515°C	Groten ³⁷ 450°C	Corella ³⁵ 520°C*
Alimento	Gasóleo	Gasóleo	n-C ₉	Gasóleo
G (s)	4.7	0.46	0.08	2
N	1.3	1.12	1	1
Φ a TOS 15s	0.4 %	10 %	43 %	3 %
Φ a TOS 60s	0.07 %	2 %	17 %	2 %

* Desactivación en el intervalo 0-20s

Para obtener parámetros de desactivación que sólo dependan del alimento y catalizador utilizado, y no del tipo de reactor utilizado, es conveniente elegir una función de desactivación que esté relacionada con las causas directas de la desactivación, como el coque sobre catalizador, y no del tiempo en servicio.

Tabla 6.11 – Parámetros de ajuste para el modelo 1

Temperatura de reacción	500°C	550°C
k_1 (s^{-1})	0,286	0,315
$1 + W$	1,17	1,21
K_d (s^{-1})	6,11	5,63
m	1,77	2,66
Energía de activación E_a (k_1) (kJ/mol)	10,2	
$\Sigma R_i^2/(n-p)$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$

Figuras 6.7 – Ajuste de la conversión total por el modelo 1

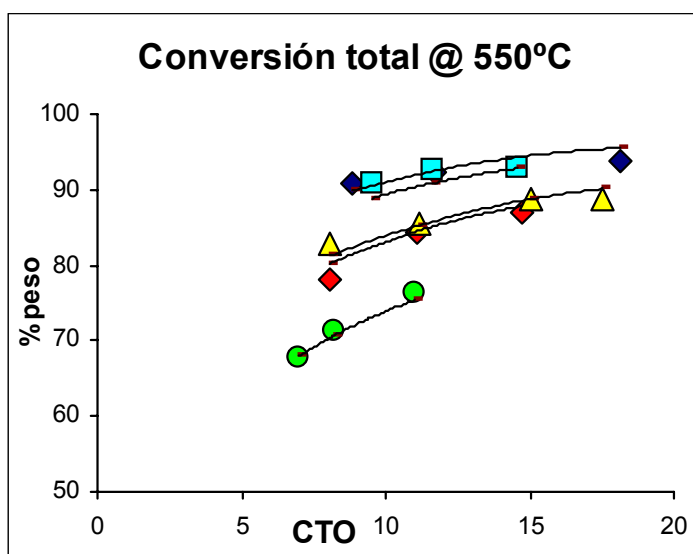
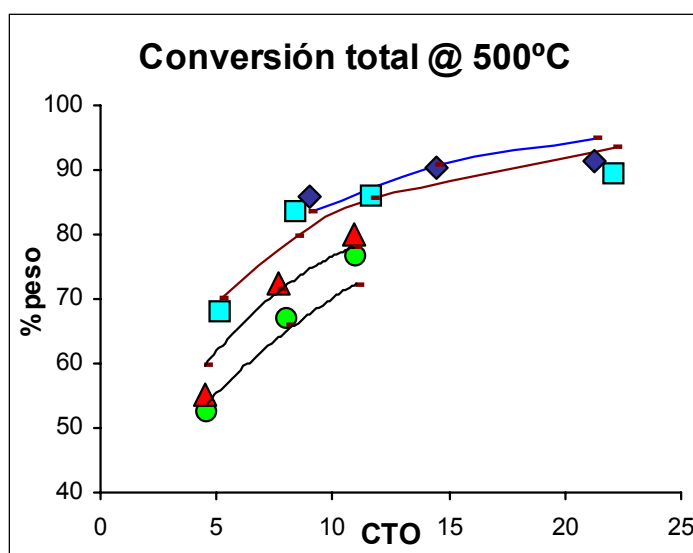


Tabla 6.12 - Parámetros de ajuste para el modelo 2

Temperatura de reacción	500°C	550°C
k_1 (s^{-1})	7,92	11,72
K_A (m^3/mol)	0,144	0,105
K_P (m^3/mol)	0,200	0,200
K_d (s^{-1})	7,15	7,06
m	1,67	2,16
Energía de activación		
E_a (k_1) (kJ/mol)		41,5
E_a (K_A) (kJ/mol)		-33,1
E_a (K_P) (kJ/mol)		-0,1
$\Sigma R_i^2/(n-p)$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$

Figuras 6.8 – Ajuste de la conversión total por el modelo 2

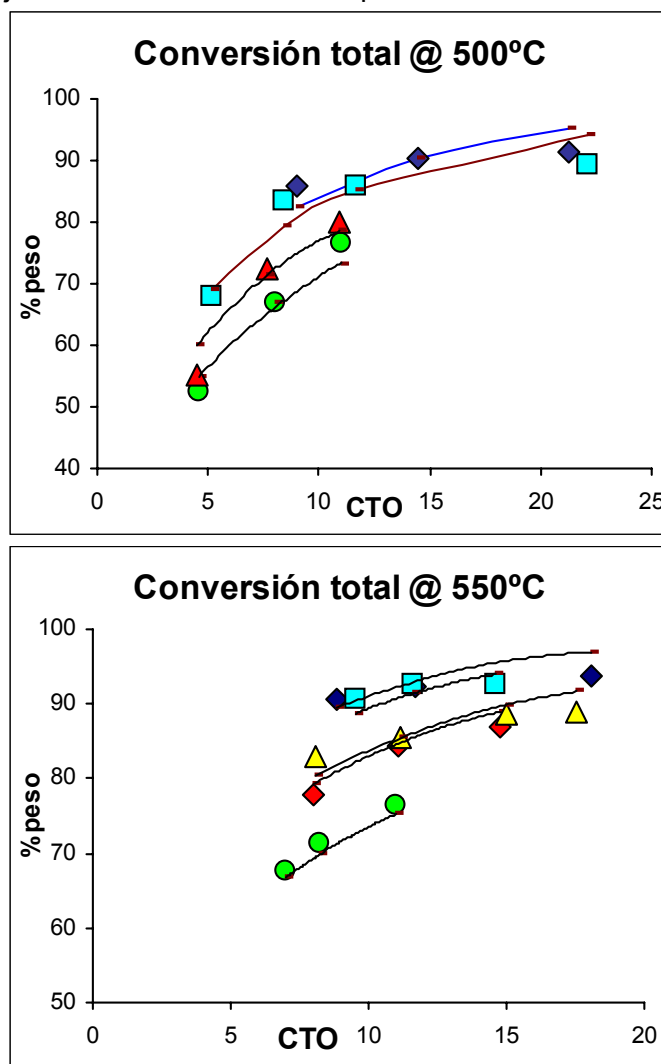
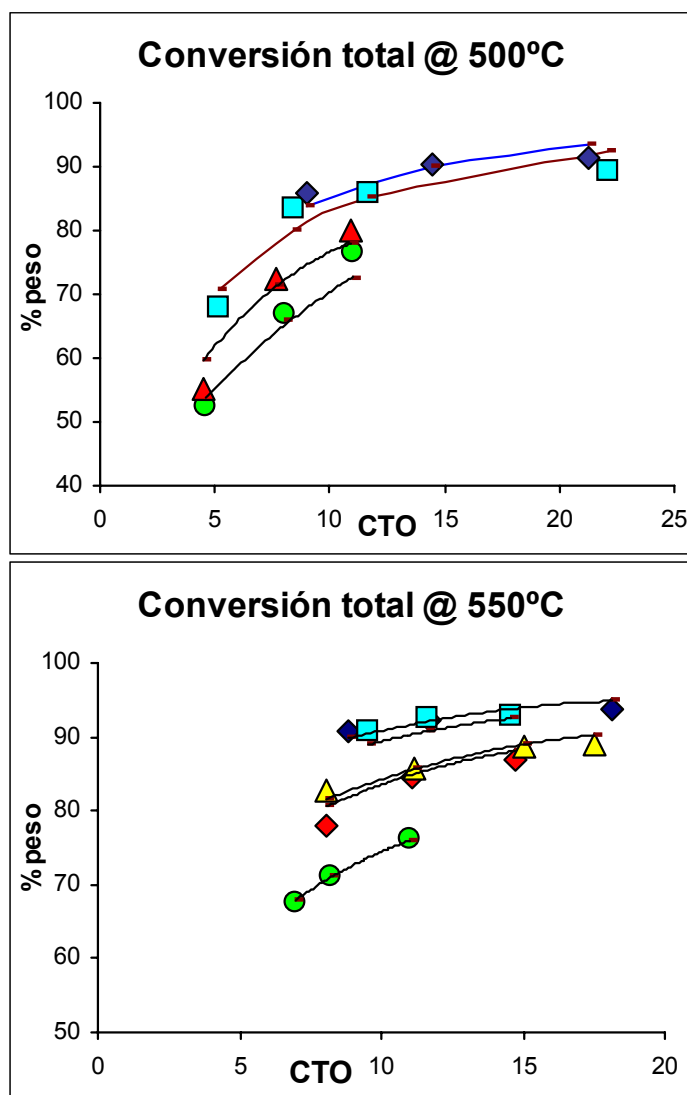


Tabla 6.13 - Parámetros de ajuste para el modelo 3

Temperatura de reacción	500°C	550°C
k_1 (s^{-1} mol/ m^3)	0,453	0,576
K_A (m^3/mol)	3,02	2,38
K_P (m^3/mol)	0	0
K_d (s^{-1})	9,59	8,82
m	1,99	2,64
Energía de activación		
E_a (k_1) (kJ/mol)		25,4
E_a (K_A) (kJ/mol)		-25,4
E_a (K_P) (kJ/mol)		0
$\Sigma R_i^2/(n-p)$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$

Figuras 6.9 – Ajuste de la conversión total por el modelo 3



6.4.2 - Modelos con desactivación de tipo coque sobre catalizador

En este caso, para minimizar los problemas de compensación entre constantes de desactivación y constantes cinéticas a 500 y 550°C, se mantiene las constantes de desactivación invariables respecto a la temperatura. Este procedimiento se ha usado en otros estudios³⁸, e implica que el número de sitios activos recubiertos por el coque no varía sensiblemente con la temperatura en el rango estudiado. Además, se ha aplicado la misma energía de activación a las dos reacciones (2 y 3) que llevan a la formación de coque. En el caso de las constantes del equilibrio de adsorción también se ha aplicado el mismo calor de adsorción para productos y alimento.

Al igual que ocurre con los modelos basados en la teoría del tiempo en servicio, los tres modelos propuestos en este caso ajustan correctamente los datos experimentales, observándose una ligera desviación para los datos obtenidos a 500°C a alta conversión (figuras 6.10 a 6.12). Los diferentes parámetros cinéticos y de desactivación se reportan en las tablas 6.14 a 6.16, así como las energías de activación asociadas a las diferentes constantes.

En los tres modelos la formación de coque por parte de los productos es muy inferior a la formación de coque a partir de la carga como muestra la relación entre k_2 y k_3 a ambas temperaturas. La energía de activación de las reacciones 2 y 3 (producción de coque) es ligeramente inferior a la energía de activación de la reacción 1, lo que implica una selectividad a coque ligeramente inferior cuando aumenta la temperatura, tal como se ha observado en otros estudios³⁴. Las energías de activación de las constantes cinéticas están en el intervalo de valores reportados en la literatura (60-80 kJ/mol).

El factor de refractoriedad ajustado con el modelo pseudo-homogéneo es en torno a 2 para ambas temperaturas, justificando la cinética de orden dos que se encuentra frecuentemente en la literatura. Debido a este hecho el modelo de Langmuir-Hinselwood es el que presenta el peor ajuste de los datos experimentales (tabla 6.15), mientras el modelo de tipo Eley-Rideal es el que mejor los ajusta, de la misma forma que ocurrió con los modelos de desactivación basados en tiempo en servicio.

Los parámetros de adsorción son del mismo orden de magnitud en los modelos 5 y 6, y predicen una adsorción significativa tanto de la carga como de los productos. Sin embargo, el modelo de Langmuir-Hinselwood predice una adsorción más fuerte de los productos que de la carga, mientras que en el modelo de Eley-Rideal, la carga se adsorbe más fuertemente. El último resultado está más de acuerdo con otros modelos de

adsorción³⁹, donde el gasóleo es el que se adsorbe más fuertemente debido a su mayor peso molecular. En el caso del modelo de Langmuir–Hinselwood, los parámetros pueden estar fuertemente influenciados por el orden inapropiado de reacción de esta cinética.

Finalmente, las constantes de desactivación son similares en los modelos pseudo homogéneos y de Eley-Rideal, y muy similar a valores reportados en la literatura^{29,34,37}. Es interesante notar que la actividad residual calculada por una cinética de desactivación basada en el coque sobre catalizador (0.4 a 0.6 % en peso) es del orden de 3 a 15 %, y del mismo orden que los valores encontrados con la cinética de desactivación basada en el tiempo en servicio para un tiempo de residencia de 2 segundos. Estas constantes son más elevadas en el modelo de Langmuir-Hinselwood, y se puede calcular una actividad residual del 0.1 a 1% con los valores de coque sobre catalizador obtenidas. Esto confirma que el modelo de Langmuir-Hinselwood no se adapta a la descripción de la conversión del gasóleo de vacío.

En conclusión, se puede deducir de los datos presentados que el modelo pseudo-homogéneo es el que mejor describe la conversión del gasóleo de vacío con el mínimo de parámetros. El modelo de Eley-Rideal permite una pequeña mejora del ajuste, además de proponer una explicación mecanística basada en la transferencia de hidruro como etapa limitante en el mecanismo de reacción en cadena. En cuanto al modelo de Langmuir-Hinselwood, no es capaz de describir el carácter refractario del alimento. Tanto la desactivación basada en el tiempo de residencia como la desactivación basada en el coque pueden describir los datos experimentales, pero se prefiere modelar la desactivación respecto al coque ya que es un parámetro que depende sólo del alimento y del catalizador y no del tipo de reactor empleado.

Tabla 6.14 - Parámetros de ajuste para el modelo 4

Temperatura de reacción	500°C	550°C
k_1 (s^{-1})	0,780	1,640
k_2 (s^{-1})	0,089	0,162
k_3 (s^{-1})	$4,72 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$
$1 + W$	2,07	1,98
α_A	6,19	
α_C	8,57	
Energía de activación		
E_a (k_1) (kJ/mol)	78,3	
E_a (k_2, k_3) (kJ/mol)	63,3	
$\Sigma R_i^2/(n-p)$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$

Figuras 6.10 – Ajuste de la conversión total y del rendimiento a coque por el modelo 4

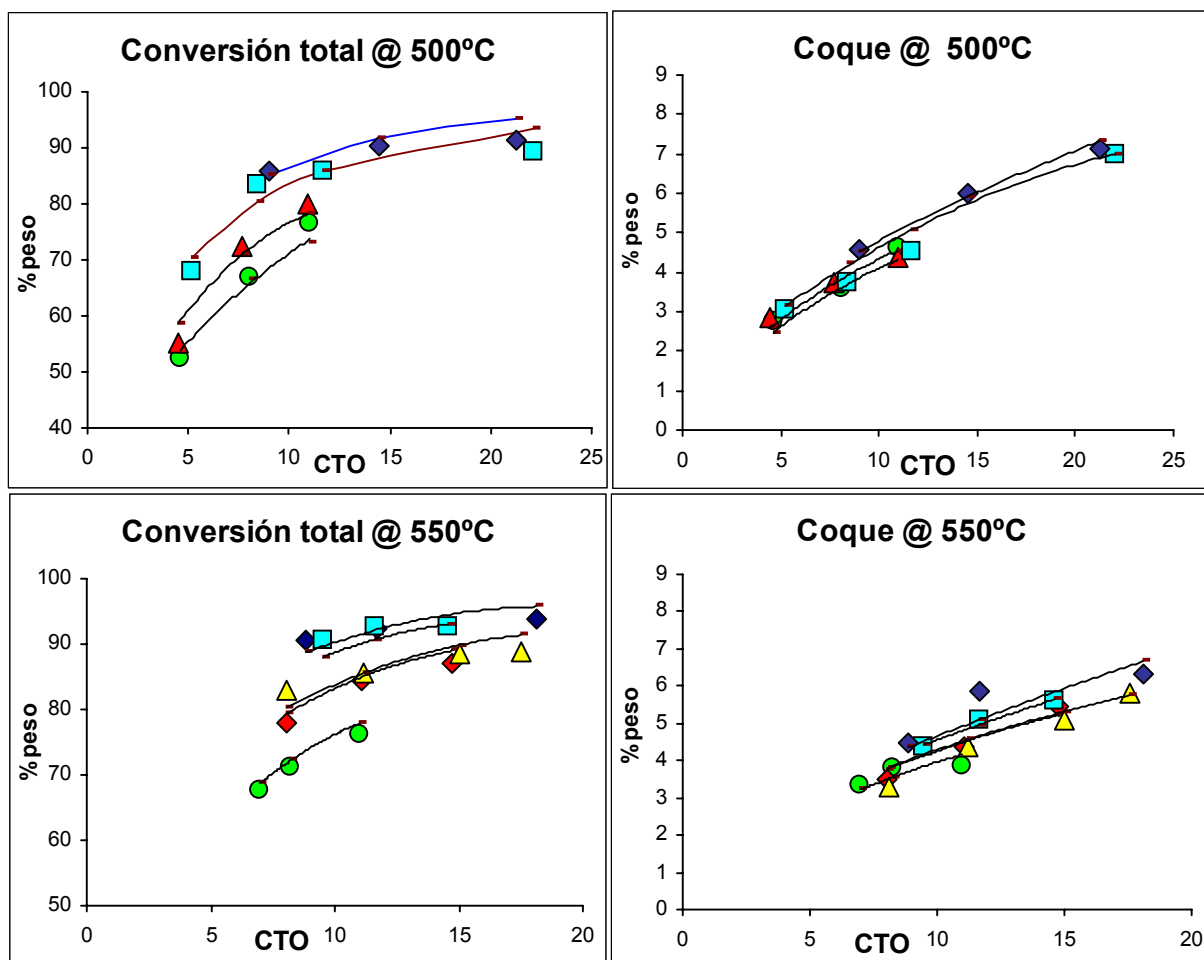


Tabla 6.15 - Parámetros de ajuste para el modelo 5

Temperatura de reacción	500°C	550°C
k_1 (s^{-1})	63,2	128,1
k_2 (s^{-1})	3,22	6,08
k_3 (s^{-1})	0,390	0,736
K_A (m^3/mol)	5,15	4,78
K_P (m^3/mol)	14,51	13,47
α_A		11,40
α_C		16,20
Energía de activación		
E_a (k_1) (kJ/mol)		74,7
E_a (k_2, k_3) (kJ/mol)		67,2
E_a (K_A, K_P) (kJ/mol)		-7,9
$\Sigma R_i^2/(n-p)$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$

Figuras 6.11 – Ajuste de la conversión total y del rendimiento a coque por el modelo 5

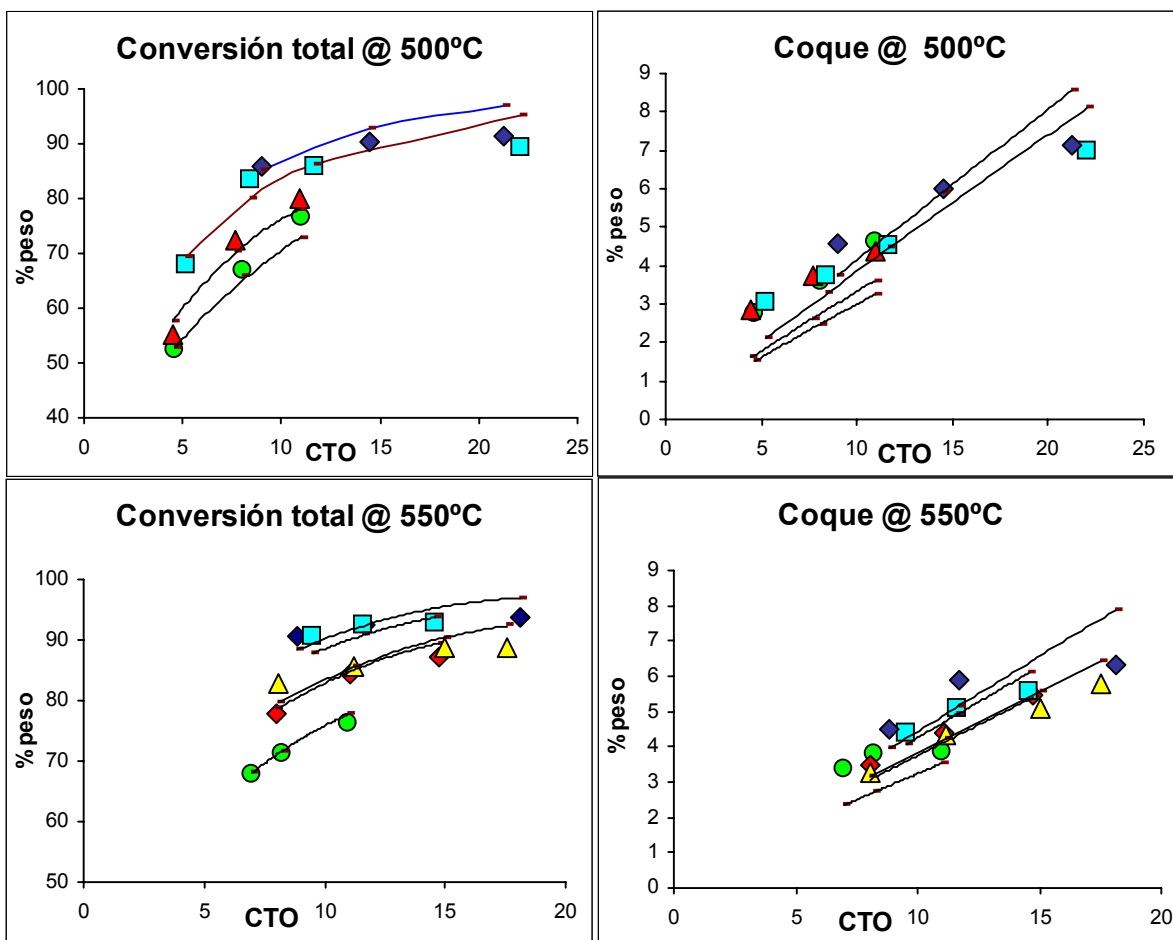
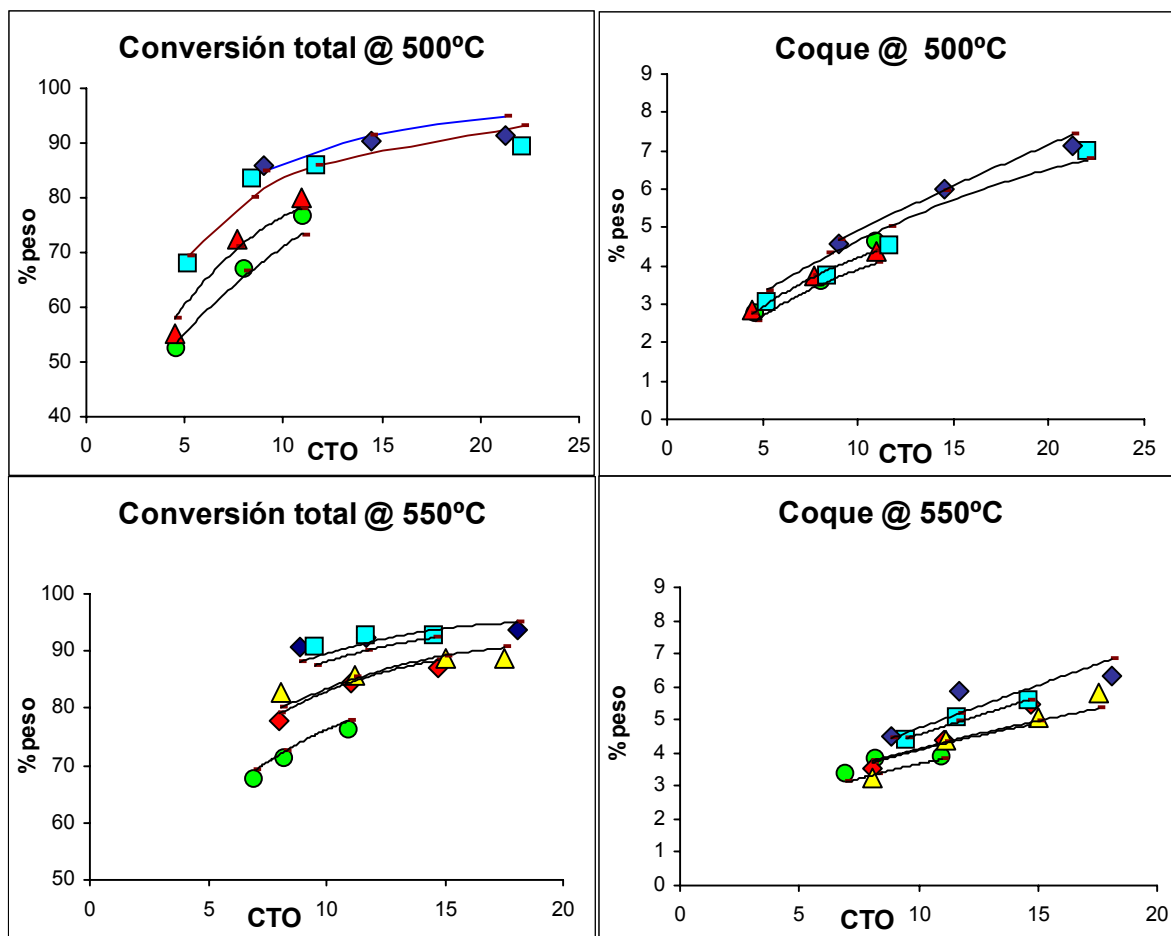


Tabla 6.16 - Parámetros de ajuste para el modelo 6

Temperatura de reacción	500°C	550°C
k_1 (s ⁻¹)	4,33	8,43
k_2 (s ⁻¹)	0,327	0,534
k_3 (s ⁻¹)	0,0055	0,0090
K_A (m ³ /mol)	6,99	6,85
K_P (m ³ /mol)	5,03	4,93
α_A	5,26	
α_C	6,16	
Energía de activación		
E_a (k_1) (kJ/mol)	70,4	
E_a (k_2, k_3) (kJ/mol)	51,8	
E_a (K_A, K_P) (kJ/mol)	-2,2	
$\Sigma R_i^2/(n-p)$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$

Figuras 6.12 – Ajuste de la conversión total y del rendimiento a coque por el modelo 6



6.4.3 - Modelos incorporando una fracción refractaria

6.4.3.1 - Desactivación por coque exclusivamente

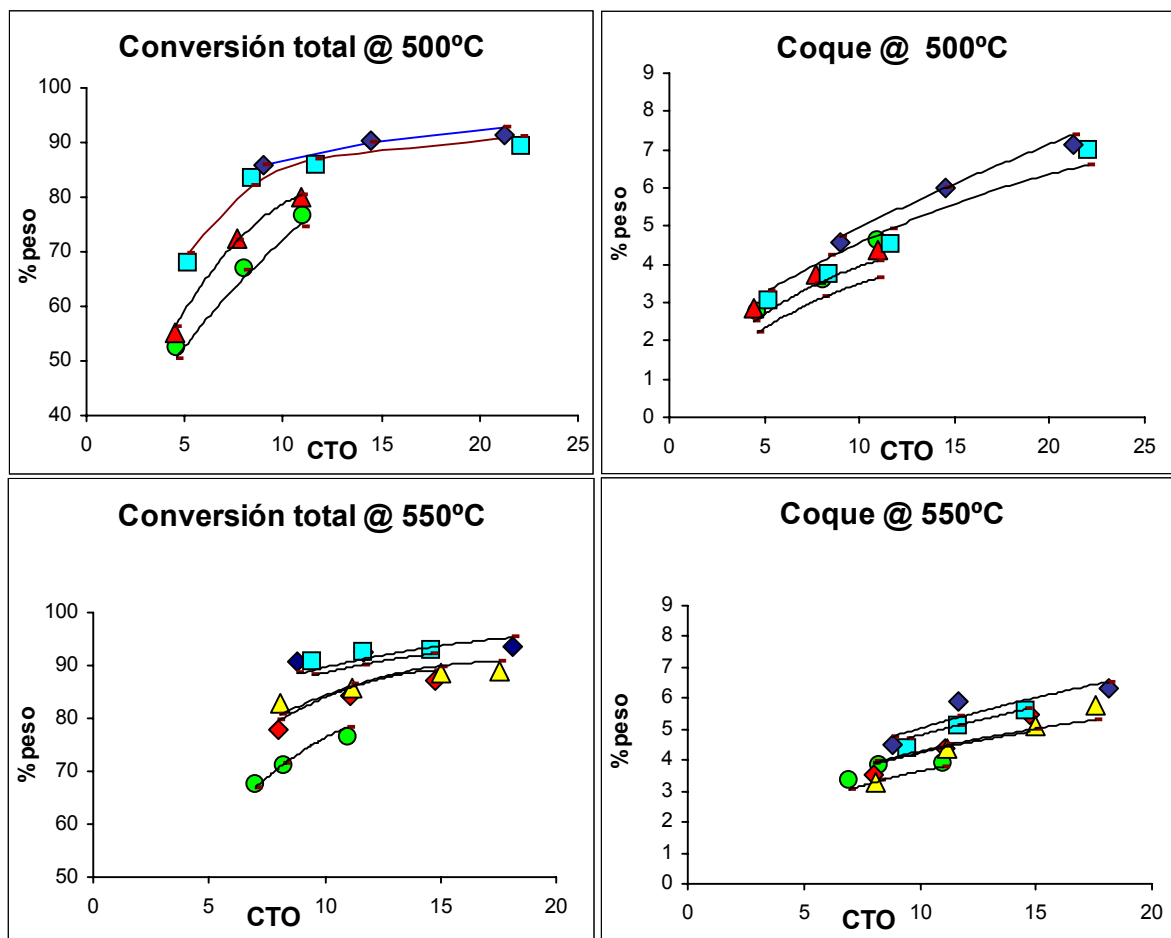
Los resultados anteriores mostraron que los modelos que involucran un equilibrio de adsorción en la cinética de reacción no mejoran la calidad del ajuste respecto a un modelo de tipo pseudo-homogéneo que incluye un parámetro W para representar la refractariedad del alimento, lo cual es equivalente a considerar cinéticas de reacción de orden no entero. Sin embargo, el mecanismo de craqueo es monomolecular, y debería ser representado por una cinética de orden 1. Para resolver esta contradicción consideramos dos fracciones en el alimento, que tienen reactividades y selectividades diferentes. La fracción menos reactiva se denomina refractaria, y puede estar presente en la propia carga o generada por reacciones secundarias. En el presente estudio se considera que esta fracción se forma a partir del alimento, y tiene una selectividad a coque y a productos propia. En cuanto a las energías de activación, se ha impuesto un valor único para las reacciones 1 y 2 ya que se considera que la parte refractaria está incluida en la carga y se forma una cantidad determinada esencialmente por la naturaleza de la carga, y no por la temperatura de reacción. Se ha impuesto además un valor único para las dos reacciones que forman coque.

Los resultados del modelo 7, que considera una desactivación sólo por coque, se muestran en la tabla 6.17 y la figura 6.13. La constante cinética de craqueo del alimento k_1 y las constantes de desactivación α_A y α_C son muy similares a las determinadas en el modelo 4. La relación $k_2/(k_1+k_2+k_3)$ muestra que alrededor de 15% del alimento se convierte en la fracción refractaria, siendo esta última 20 veces menos reactiva que el alimento como lo demuestra la relación $(k_4+k_5)/(k_1+k_2+k_3)$. La constante de velocidad de reacción hacia productos (k_4) del compuesto refractario aumenta mucho más que la constante de velocidad de reacción hacia coque, y el valor de la energía de activación sugiere una contribución significativa del craqueo térmico en esta conversión. La constante de velocidad de formación de coque es dos veces inferior para el compuesto refractario que para el alimento, pero la selectividad hacia coque del compuesto refractario está en torno a 30-50%, mientras que la selectividad a coque el alimento es inferior a 5 %.

Tabla 6.17 - Parámetros de ajuste para el modelo 7

Temperatura de reacción	500°C	550°C
k_1 (s ⁻¹)	0,799	1,344
k_2 (s ⁻¹)	0,154	0,259
k_3 (s ⁻¹)	0,048	0,079
k_4 (s ⁻¹)	0,0237	0,0977
k_5 (s ⁻¹)	0,0234	0,0385
α_A	5,15	
α_C	5,19	
Energía de activación		
E_a (k_1, k_2) (kJ/mol)	55,0	
E_a (k_3, k_5) (kJ/mol)	52,7	
E_a (k_4) (kJ/mol)	149,8	
$\Sigma R_i^2/(n-p)$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$

Figuras 6.13 - Ajuste de la conversión total y del rendimiento a coque por el modelo 7



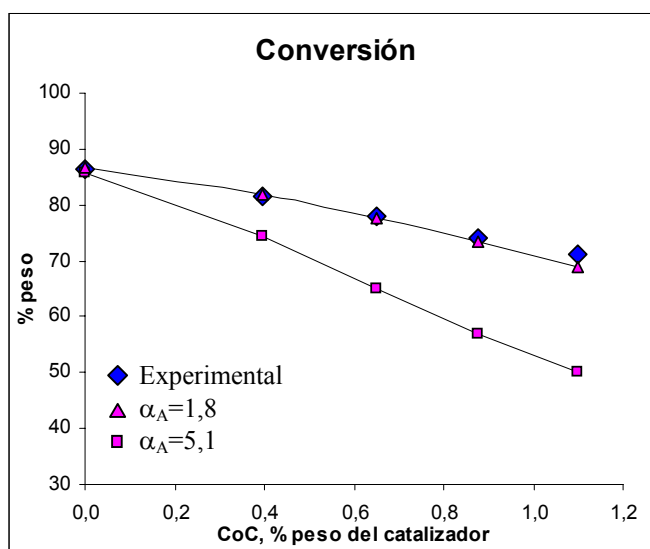
Entre los modelos utilizados que representan la desactivación en función del coque, el valor del parámetro de desactivación está en el intervalo 5-16, y más frecuentemente en el intervalo 5-6. Estos valores son similares a los reportados en la literatura para la modelización del craqueo de gasóleo en reactor MAT²⁹, en reactor pulsado³⁴ y en el reactor Microriser®³⁶.

Para comprobar la validez de estos valores, se compara la predicción por el modelo 7 de la influencia del coque inicial sobre la conversión del gasóleo y los datos experimentales presentados en el capítulo 5 y en la tabla 6.8. Para cada experimento con catalizador coquizado se modifican las constantes cinéticas según:

$$k'_i = k_i \cdot \exp(-\alpha \cdot \text{initialCoC}) \quad (6.68)$$

Las predicciones dadas por el modelo 7 se comparan y atribuyendo al parámetro α el valor α_A reportado en la tabla 6.16 y un valor de 1.80.

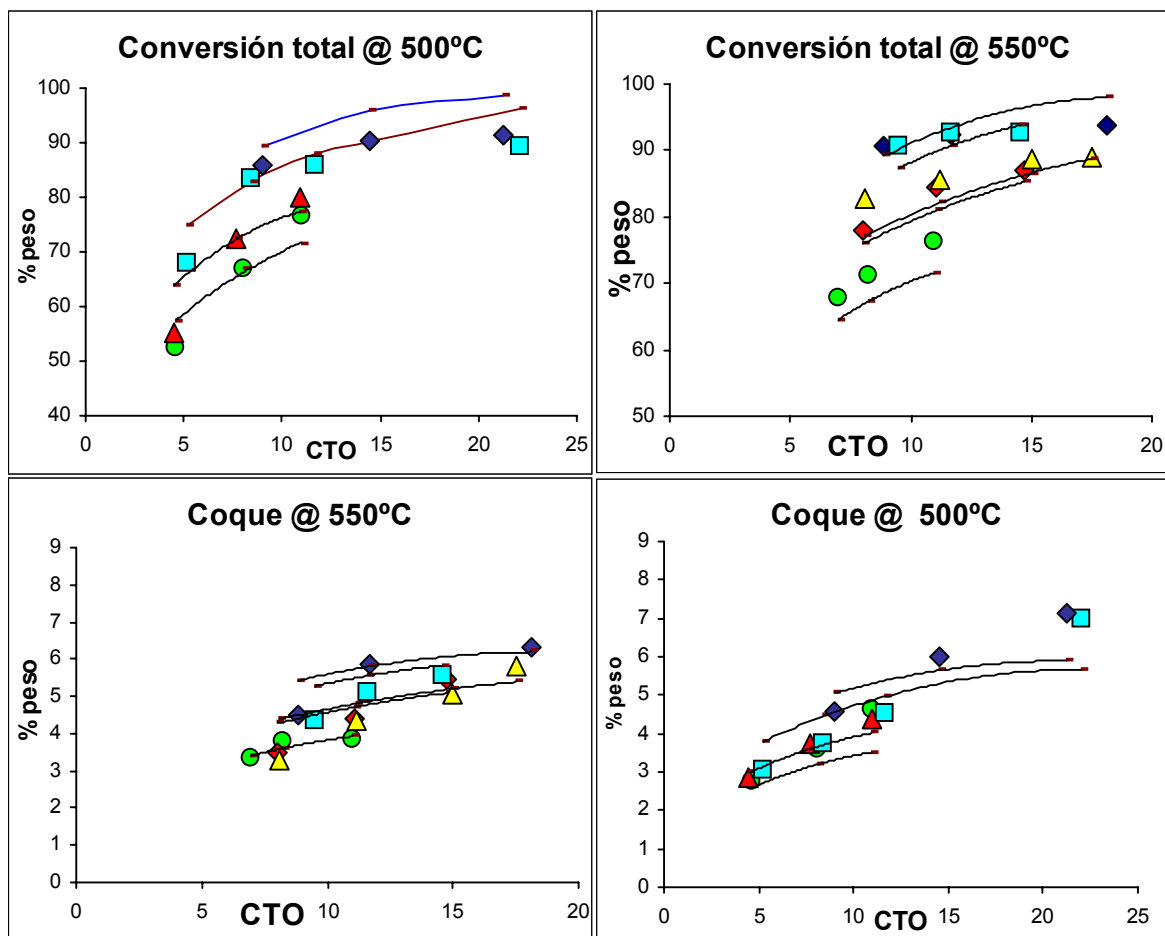
Figura 6.14 – Ajuste de la conversión con coque inicial según el parámetro α



La figura 6.14 demuestra de manera clara que el valor de 5.15 obtenido en la optimización del modelo 7 para el parámetro α sobreestima la desactivación originada por el coque, siendo más apropiado un valor en torno a 1.80.

Este valor, sin embargo, no representa adecuadamente los datos experimentales tal como muestra la figura 6.15, sugiriendo la existencia de otra fuente de desactivación. Por lo tanto se introduce el modelo 8, en el que parte de la desactivación está causada por la fracción refractaria, y en particular por los poliaromáticos que contiene.

Figura 6.15 – Mejor ajuste de la conversión total y del rendimiento a coque por el modelo 7 imponiendo las constantes de desactivación $\alpha_A = \alpha_C = 1,80$



6.4.3.2 – Desactivación por coque y fracción refractaria

Los parámetros de ajuste obtenidos con el modelo 8 se presentan en la tabla 6.18 y la figura 6.16. El valor de α_A se fijó en 1,80 para que simule correctamente los datos con catalizador inicialmente coquizado tal como se ha mostrado en el apartado anterior. Los valores de los parámetros cinéticos son muy diferentes a los presentados con el modelo 7, así como las energías de activación .

La comparación del valor de la función de desactivación entre los modelos 7 y 8 muestra, sin embargo, que la desactivación total predicha es similar entre ambos modelos tal como se presenta en la figura 6.17 en el rango de tiempos de residencia estudiados.

Extrapolando a tiempos más largos, la actividad para el modelo 7 disminuye más que para el modelo 8, lo cual se debe a la influencia más grande que tiene el ligero aumento de coque con el tiempo.

Tabla 6.18 - Parámetros de ajuste para el modelo 8

Temperatura de reacción	500°C	550°C
k_1 (s^{-1})	0,852	1,32
k_2 (s^{-1})	0,160	0,248
k_3 (s^{-1})	0,0480	0,073
k_4 (s^{-1})	0,0101	0,067
k_5 (s^{-1})	0,0136	0,0206
α_A	1,80	
k_R	0,99	
Energía de activación		
E_a (k_1) (kJ/mol)	46,4	
E_a (k_2, k_3) (kJ/mol)	44,1	
E_a (K_A, K_P) (kJ/mol)	200,0	
$\Sigma R_i^2/(n-p)$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$

Figuras 6.16 - Ajuste de la conversión total y del rendimiento a coque por el modelo 8

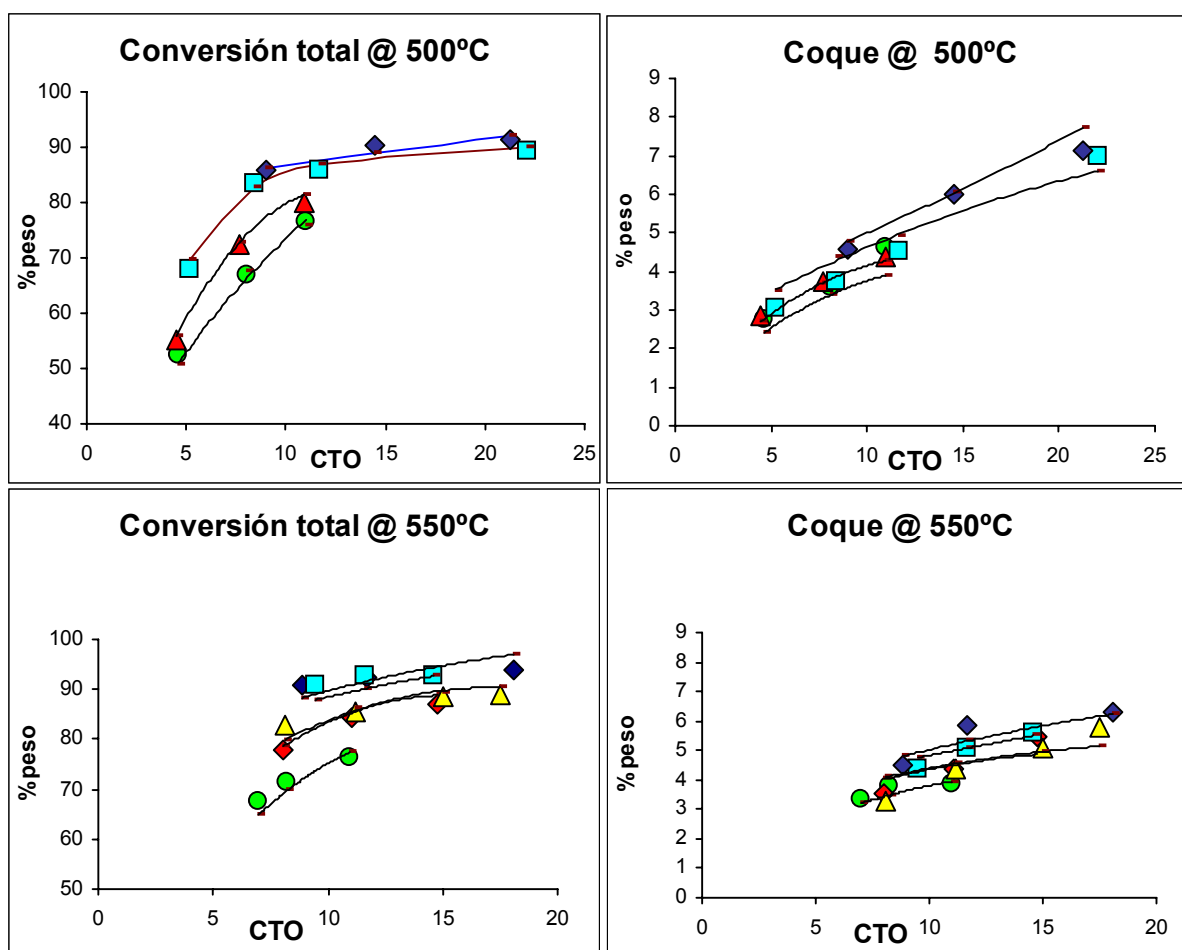
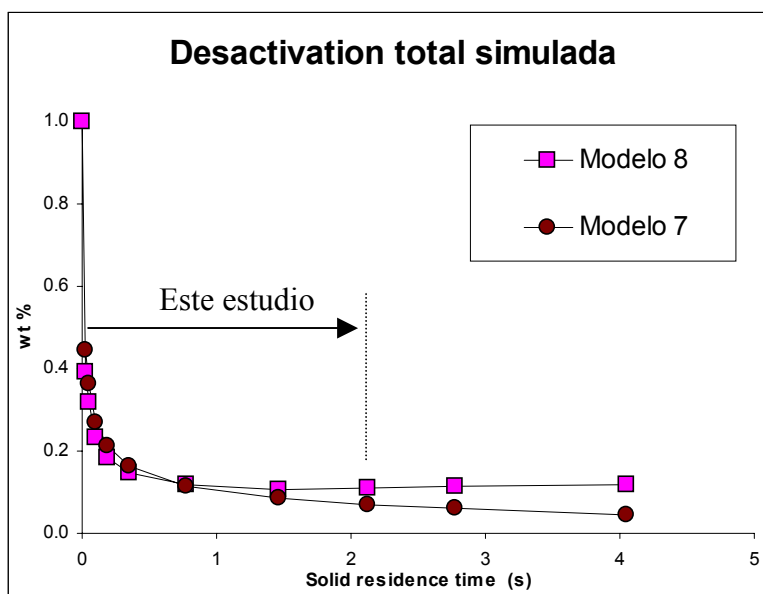
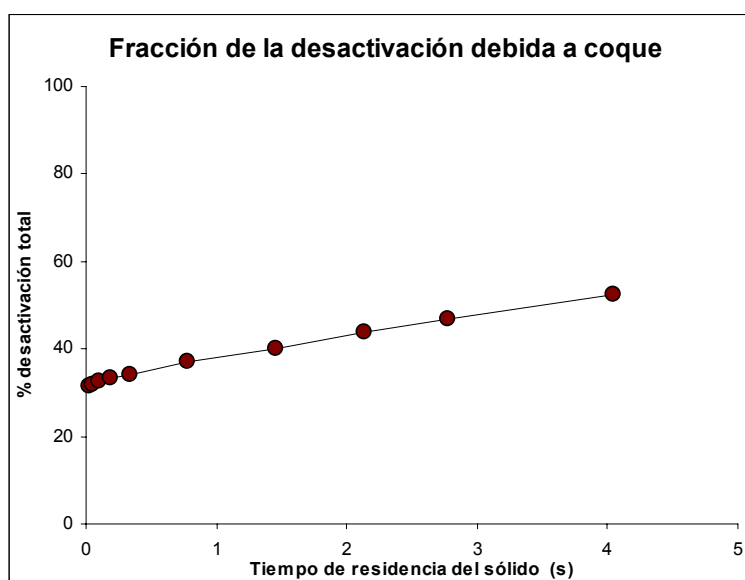


Figura 6.17 – Comparación de la desactivación total con el tiempo de residencia del sólido entre los modelos 7 y 8



En cuanto a la influencia relativa sobre la función de desactivación tanto del HCO refractario como del coque, se demuestra en la figura 6.18 que la primera es la principal a tiempos cortos y hasta un tiempos de residencia de 2 segundos, con un aumento paulatino de la contribución del coque a tiempos más largos.

Figura 6.18 – Fracción de la desactivación debida a coque frente al tiempo de residencia en el modelo 8



Este hecho induce a pensar que en un lecho fijo, donde el tiempo de residencia del catalizador es mucho mayor, el coque tenga una contribución mucho más importante ya

que el HCO refractario, adsorbido sobre el catalizador, dispondrá de mucho más tiempo (espacial) para convertirse a coque. De hecho, los ensayos MAT producen cantidades superiores de coque sobre catalizador⁴⁰.

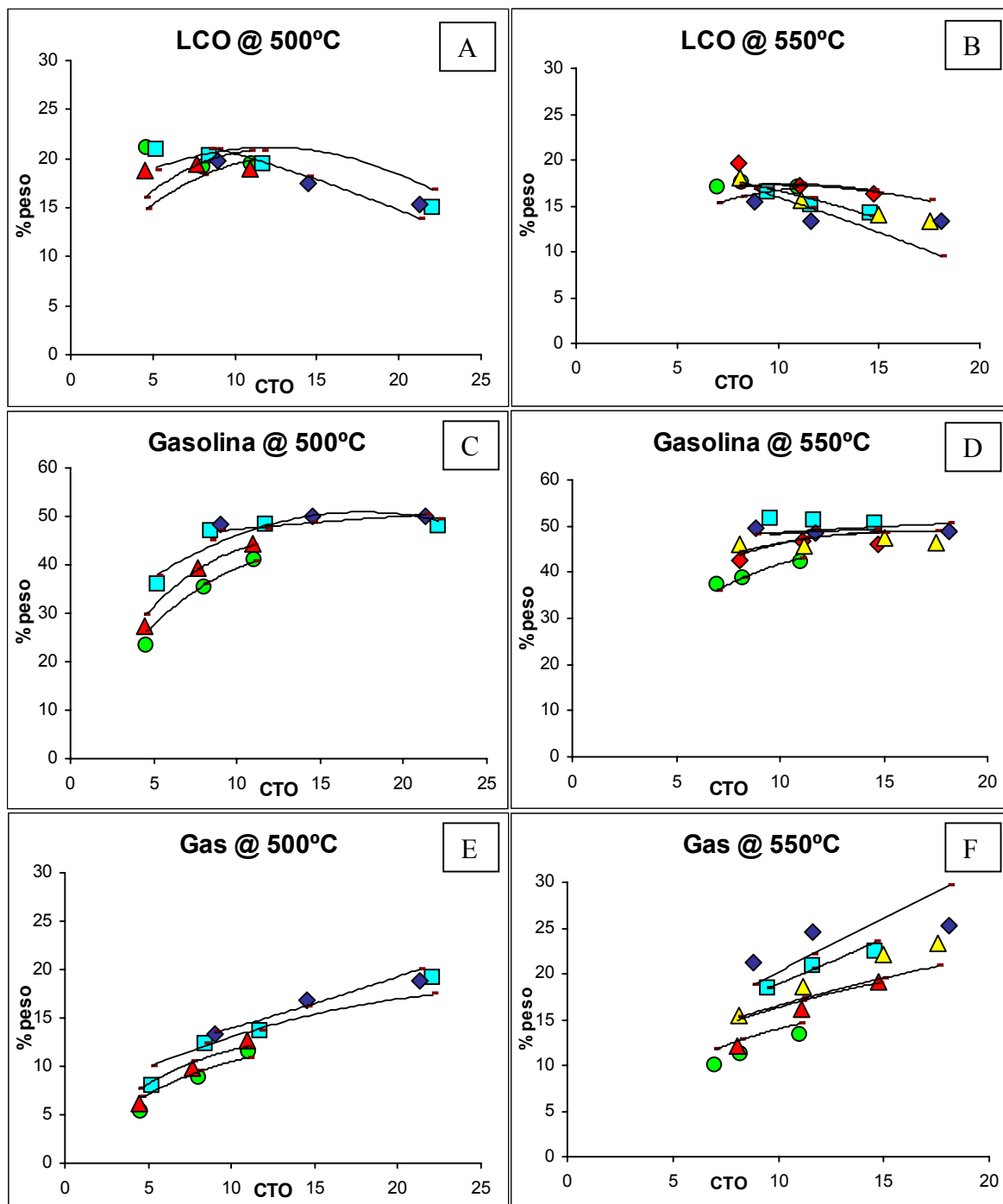
6.4.3.3. Modelización de los rendimientos a productos

El modelo 9 consta de un número elevado de parámetros. Para poder resolver cómodamente el sistema, se procede en dos etapas, utilizando el modelo 8 como base para optimizar las constantes del modelo 9. Por lo tanto, las constantes cinéticas que quedan por optimizar son: las selectividades del craqueo de gasóleo a LCO, gasolina y gas ($k_{1,1}$, $k_{1,2}$ y $k_{1,3}$), la constante de craqueo de LCO a gasolina y gas (k_6 y k_7), y la constante de craqueo de gasolina a gas (k_8). En la tabla 6.19 se resumen las constantes cinéticas obtenidas para las reacciones que corresponden a los diferentes productos de craqueo, así como las energías de activación de estas reacciones. Por una mayor claridad, los valores de las constantes cinéticas relativas al craqueo de gasóleo vienen dadas como selectividades hacia cada compuesto. Los ajustes realizados se presentan en la figura 6.19. Estas graficas confirman que el modelo utilizado es adecuado para describir los datos experimentales.

Tabla 6.19 – Constantes cinéticas para el modelo completo y energías de activación

modelo 9 – 6 componentes		500°C	550°C
$k_{1,1}/k_1$	(gasóleo a LCO)	0,233	0,184
$k_{1,2}/k_1$	(gasóleo a gasolina)	0,605	0,618
$k_{1,3}/k_1$	(gasóleo a gas)	0,162	0,198
k_6	(LCO a gasolina)	0,0104	0,0159
k_7	(LCO a gas)	0,0115	0,0312
k_8	(gasolina a gas)	0,00062	0,00066
$\Sigma R_i^2/(n-p)$		9,0 10 ⁻⁴	
Energía de activación respecto al craqueo de gasóleo			
Gasóleo a LCO	kJ/mol	21.6	
Gasóleo a gasolina	kJ/mol	48.8	
Gasóleo a gas	kJ/mol	67.6	
LCO a gasolina	kJ/mol	44.8	
LCO a Gas	kJ/mol	105.4	
Gasolina a Gas	kJ/mol	7.1	

Figura 6.19 – Ajuste de los rendimientos experimentales a LCO, Gasolina y gas por el modelo 9 a 500 y 550°C



Las selectividades determinadas muestran que la gasolina es el producto principal del craqueo, con un 60 por ciento de selectividad, y que las selectividades del LCO y del gas son del mismo orden. Como era previsible, la selectividad a LCO disminuye ligeramente con la temperatura y sube la selectividad a gas. La selectividad a LCO,

gasolina y gases del craqueo de gasóleo es similar a los encontrados en otros estudios (tabla 6.20) a temperaturas similares^{28,36,37}.

Tabla 6.20 - Selectividad del craqueo de gasóleo a LCO, gasolina y gas en diversos estudios a temperatura similar de reacción

	este estudio 500°C	DenHollander ⁴¹ 515°C	Cerqueira ²⁸ 482°C	Chiong ³⁸ 510°C
Gasóleo a LCO	0.238	0.27	0.33	0.20
Gasóleo a gasolina	0.610	0.62	0.52	0.55
Gasóleo a gas	0.152	0.11	0.15	0.24

Las constantes cinéticas respecto al craqueo de los productos, LCO y gasolina, son inferiores en un orden de magnitud a la constante de velocidad para el craqueo de gasóleo, e incluso inferior a la velocidad de la fracción refractaria del HCO. El craqueo de LCO da como producto mayoritario gas, y no gasolina como se podría pensar, lo cual puede ser debido a la naturaleza química de la fracción LCO. Por su naturaleza aromática, la fracción LCO se convierte sobre todo por desalquilación de alquilaromáticos, que produce una olefina pequeña y un alquilaromático menos sustituido, perteneciendo este último a la fracción LCO o eventualmente a gasolina si consta de un solo núcleo aromático poco sustituido.

Globalmente, la energía de activación del craqueo de LCO es más alta que la energía de activación para el craqueo del gasóleo, y se debe a la contribución preferente del craqueo de LCO hacia gas. Este proviene de la ruptura de parafinicas o alquilparafinas. Siendo las cadenas más parafinicas más cortas en el LCO, la reacción es más difícil y aumenta la energía de activación respecto al craqueo de gasóleo. Debido al valor muy pequeño de la constante de craqueo de la gasolina, la energía de activación calculada no tiene relevancia.

6.5 - Conclusiones

Los modelos de craqueo basados en una cinética pseudo-homogénea pueden modelar con una precisión aceptable los datos de reacción presentados. Sin embargo, ello implica recurrir a ordenes de reacción no enteros para tener en cuenta las diferencias de reactividad de los compuestos contenidos en el alimento.

Los modelos basados en isotermas de adsorción de tipo Langmuir-Hinselwood no aportan una mejora sensible en el ajuste de los datos experimentales a pesar de contar con un parámetro más. El modelo de Eley-Rideal representa mejor los datos, e indica que la constante de adsorción de los productos es más pequeña que la del alimento, tal como se ha observado en otros estudios.

La representación de la refractariedad de la carga con un orden de reacción no entero puede eliminarse introduciendo un nuevo componente refractario al craqueo en la fracción HCO, lo cual permite el uso de un orden de reacción 1 en todas las reacciones de craqueo con un ajuste muy preciso de los datos experimentales.

Tanto los modelos basados en la desactivación por tiempo en servicio como los basados en coque sobre catalizador representan correctamente los datos experimentales. Además, ambos modelos predicen una desactivación similar para un tiempo de residencia de 2 segundos. Sin embargo, los parámetros encontrados con el modelo de tipo TOS predicen una desactivación mucho mayor que otros datos de la literatura para describir la desactivación en un reactor MAT. Por lo tanto se prefiere el modelo de desactivación basado en coque sobre catalizador.

Los datos de craqueo obtenidos con catalizador coquizado han permitido mostrar que la desactivación por coque está sobreestimada en todos los modelos que dependen únicamente del coque como agente de desactivación. La fracción refractaria introducida en los modelos 7 a 8 puede ser utilizada para representar la segunda fuente de desactivación en la cinética del craqueo catalítico de gasóleo. A tiempos cortos de reacción la desactivación por coque representa alrededor de 35% de la desactivación total, y aumenta paulatinamente con el tiempo.

6.6 Notaciones

subíndices

g	gas
s	sólido
A	alimento
L	Fracción diesel, LCO
Gln	Fracción gasolina
Gas	Fracción gas
C	Coque
R	Fracción refractaria

Superíndices

0	valor inicial
n, W	orden aparente de reacción

Variables más relevantes

C_i	concentración del compuesto i, mol/m ³
CoC	coque sobre catalizador, % peso
CTO	relación catalizador a alimento
d_p	diámetro de partícula, m
ev	expansión volumétrica, moles / moles de alimento
F_i	Flujo molar del compuesto i, mol/s
G	constante de desactivación, modelo tipo TOS
k_j	constante de velocidad de la reacción j, s ⁻¹
k_d, k_R	constante de desactivación
K_i	constante de adsorción del compuesto i, m ³ /mol
L	longitud del reactor, m
M	peso molecular, mol/kg
N	constante de desactivación, modelo tipo TOS
P_R, P_0	presión en el reactor y en las condiciones estándares, bar
r_j	velocidad de la reacción j, mol/s/m ³
T_R, T_0	temperatura en el reactor y en las condiciones estándares K
t_{res}	tiempo de residencia del sólido, s

V	velocidad, m/s
W_s	caudal másico de catalizador, kg/s
W_o	caudal másico de alimento, kg/s
Y_i	rendimiento en masa al compuesto i, kg de i /kg de alimento
z	altura en el reactor, m

Letras griegas

α	factor de desactivación relacionado con el coque sobre catalizador
ε	fracción de vacío en el reactor
ϕ	función de desactivación
ρ	densidad, kg/m ³
θ	fracción de sitios libres a la superficie del catalizador
μ	viscosidad, Pa/s
Ω	sección del reactor, m ²

6.7 - Bibliografía

-
- ¹ A. Voorhies, *Ind. Eng. Chem*, 37 (1945) 318
 - ² S.M. Jacobs, B. Gross, S.E. Voltz, V.W. Weekman, *A.I.Ch.E: Journal*, 22-4 (1976) 701-713
 - ³ I. Pitault, D. Nevicato, M. Forissier, J.R. Bernard, *Chem. Eng. Sci.*, 49 (1994) 4249-4262
 - ⁴ N.V. Dewachtere, F. Santaella, G.F. Froment, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 3653-3660
 - ⁵ G. Christensen, M.R. Apelian, K.J. Hickey, S.B. Jaffe, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 2753-2764
 - ⁶ J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn, *Applied Catalysis A: General*, 212 (2001) 3-16
 - ⁷ F. Hershkowitz, H.S. Khashgi, P.D. Madiara; *Fluid Catalytic Cracking III, ACS Symposium series 571* (1994) 178-192
 - ⁸ H.C. Beinaert, R. Vermeulen, G.F. Froment, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 88 (1994) 97
 - ⁹ G.F. Froment, K.B. Bischoff, *Chem. Eng. Sci.*, 16 (1961) 318
 - ¹⁰ M. Guisnet, P. Magnoux, in: *Catalytic Deactivation 1997, Stud. Surf. Sci. Cat. Vol. 111, Eds. C.H. Bartholomew & G.A. Fuentes* (1997) 1
 - ¹¹ C.L. Koon, R. Hughes, Y.R. Tyagi, M. Castro Diaz, S.C. Martin, P.J. Hall, C.E. Snape, *Fifth International Symposium on the advances in FCC, Preprints of 218th National Meeting, ACS, New Orleans* (1999) 478
 - ¹² O'Connor
 - ¹³ H.R. Grane, J.E. Connor, G.P. Masologites, *Pet. Refiner*, 40 vol. 5 (1961) 168
 - ¹⁴ P. Turlier, M. Forissier, P. Rivault, I. Pitault, J.R. Bernard, in *FCC III*, Eds. M.L. Occelli & P. O'Connor, *ACS Symp. Series 571* (1994) 98

- ¹⁵ C.L. Koon, R. Hughes, Y.R. Tyagi, M. Castro Diaz, S.C. Martin, P.J. Hall, C.E. Snape, Fifth International Symposium on the advances in FCC, Preprints of 218th National Meeting, ACS, New Orleans (1999) 478
- ¹⁶ M. Guisnet, P. Magnoux, Catalytic Deactivation 1997, in Stud. Surf. Sci. Cat. Vol. 111, Eds. C.H. Bartholomew & G.A. Fuentes (1997) 1
- ¹⁷ M. Guisnet, P. Magnoux, Catalytic Deactivation 1994, in Stud. Surf. Sci. Cat. Vol. 88, Eds. B. Delmon & G.F. Froment (1994) 53
- ¹⁸ W.G. Appleby, J.W. Gibson, G.M. Good, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1 (1962) 102
- ¹⁹ D.B. Dadyburjor, Z.Liu, S. Matoba, S. Osanai, T. Shiro-oka, Catalysis Deactivation 1994, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol.88, Eds B. Delmon and G.F. Froment (1994) 273
- ²⁰ S. Reyes, L. Scriven, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 30, No. 1 (1991) 71
- ²¹ R. Hughes, G. Hutchings, C.L. Koon, B. McGhee, C.E. Snape, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 88 (1994) 377
- ²² A.A. Lappas, D.T. Patiaka, B.D. Dimitriadis, I.A. Vasalos; *Applied Catalysis A: General*, 152 (1997) 7-26
- ²³ X. Dupain, E. D. Gamas, R. Madon, C. P. Kelkar, M. Makkee and J. A. Moulijn, *Fuel*, Volume 82, Issue 13, September 2003, Pages 1559-1569
- ²⁴ A. Corma, P.J. Miguel Dolz, A.V. Orchillés; *Journal of Catalysis*, 145 (1994) 171
- ²⁵ J.F. Richardson, W.N. Zaki; *Trans. Inst. Chem. Eng.*; 32 (1954) 35
- ²⁶ C.E. Lapple, in “Dust and mist collection”, Chemical engineering Handbook, 3rd edition, Ed. J.H. Perry (1950) 1018
- ²⁷ M.A. Den Hollander, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catalysis Today*, 46 (1998) 27-35
- ²⁸ H.S. Cerqueira, E.C. Biscaia, E. Falabella; *Stud. Surf. Sci. Cat.*, Vol 111 (1997) 303
- ²⁹ K. Moljord, P. Magnoux and M. Guisnet, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 122 (1995) 21-32
- ³⁰ B. Dimon, P. Cartraud, P. Magnoux y M. Guisnet, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 101 (1993) 351-369
- ³¹ G. Buzzi-Ferraris; *Ing. Chim. Ital.*; 4 vol. 12 (1968) 171 and 181
- ³² J. Corella, E. Francés, in: *Fluid Catalytic Cracking II, ACS Symposium series 452*, Ed. M.L. Occelli Chapter 10 (1991) 165-182
- ³³ K.A. Cumming, B.W. Wosciechowski, *Catal. Review. – Sci. Eng.*, 38 vol.1 (1996) 101-157
- ³⁴ Y. Zhao, G.R. Bamwenda, W.A. Groten, B.W. Wojciechowski, *Journal of Catalysis*, 140 (1993) 243-261
- ³⁵ J. Corella, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 4080-4086
- ³⁶ A. Corma, L.J. Martinez Triguero, in: *Fluid Catalytic Cracking III, ACS Symp. Series 571*, Eds. M.L. Occelli & P. O'Connor, Chapter 10 (1994) 188
- ³⁷ W.A. Groten, B.W. Wojciechowski, *Journal of catalysis*, 140 (1993) 262-280
- ³⁸ P. Hagelberg, I. Eilos, J. Hiltunen, K. Lipiänen, V.M. Niemi, J. Aittamaa, A.O.I. Krause, *Applied Catalysis A: General*, 223 (2002) 73-84
- ³⁹ j. Pruski, A. Pekediz, H. DeLasa, *Chem. Eng. Sci.* Vol. 51 N°10 (1996) 1799-1806
- ⁴⁰ A. Corma, F.V. Melo, C. Martinez, L. Sauvanaud, J.Y. Carriat; *Applied Catalysis A: General* 232 (2002) 247
- ⁴¹ M. denHollander, Catalytic Cracking in a Microriser, PhD Thesis, Delft (2000) Capítulo 5

Capítulo 7

Conclusiones generales

Comparación entre unidades de ensayo de catalizadores

- 1 - La unidad Microdowner muestra estructuras de rendimientos a productos muy cercanas a la planta piloto DCR, realizándose el ensayo en condiciones de operación muy similares a la planta piloto en lo que se refiere a relación catalizador / alimento (CTO), temperatura de reacción y tiempo de residencia del sólido y del gas. Las pequeñas discrepancias observadas se deben a diferencias en el equipamiento utilizado: un separador de capa fina muy eficaz y una configuración del tipo lecho descendente para el MD, lo cual significa que el tiempo de residencia del catalizador es ligeramente inferior al del gas, mientras que lo contrario ocurre en el DCR.
- 2 - Las grandes diferencias de selectividad con el MAT subrayan la importancia de la diferencia en las velocidades espaciales entre las unidades, responsable de la mayor facilidad hacia reacciones de transferencia de hidrógeno en el MAT respecto a las otras dos unidades. A pesar de la enorme diferencia en tiempo espacial, las conversiones son similares, lo cual muestra que la desactivación en MAT prosigue mucho más allá de lo que alcanza en unidades de lecho transportado, como lo indica el elevado contenido de coque en el catalizador después de la reacción.
- 3 - Contrariamente a la mayoría de plantas piloto, tales como el DCR, la unidad Microdowner tiene la posibilidad de trabajar con tiempos de residencia del gas y del sólido del orden de 300 milisegundos. Esto le convierte en la herramienta ideal para el ensayo de nuevos catalizadores en procesos de tiempo ultra-corto recientemente desarrollados. Además, la ausencia de recirculación del catalizador permite trabajar en un rango más amplio de condiciones de operación.

Craqueo de naftas para producir olefinas cortas

- 4 - No resulta de gran interés craquear la nafta LSR en el proceso de FCC, ya que cada uno de los esquemas de reacción considerados presenta problemas importantes. Así, a baja temperatura la actividad es insuficiente para convertir significativamente el alimento bajo condiciones de reacción factibles en un reactor tipo riser, incluso con un catalizador que contenga sitios ácidos fuertes como es la zeolita ZSM-5. En el caso de utilizar altas temperaturas se pueden lograr conversiones aceptables y con

selectividades a olefinas C₃ y C₄ interesantes, pero conlleva producir una gran cantidad de gas seco que puede ser un factor limitante para el funcionamiento de la unidad.

- 5 - En un tipo de reactor que permita obtener velocidades espaciales lo suficientemente pequeñas para alcanzar altas conversiones de la nafta LSR, como en un lecho fluido burbujeante o un lecho fijo, la selectividad no es la adecuada ya que los productos principales son propano y butanos, siendo igual o inferior el rendimiento a propeno comparado con el craqueo a alta temperatura en el riser.

- 6 - El craqueo de la nafta de FCC es más interesante, ya que este alimento contiene olefinas y naftenos que tienen una reactividad muy superior a las parafinas C₅-C₇ de la nafta LSR. La selectividad depende del catalizador y de la temperatura, modificando la relación entre la velocidad de craqueo y la velocidad de transferencia de hidrógeno. Con zeolita Y, a baja temperatura, se observa un incremento de isoparafinas con un rendimiento moderado a olefinas cortas. A alta temperatura se favorece la producción de olefinas cortas. Con zeolita ZSM5, no se observa un incremento de parafinas en la gasolina y el rendimiento a olefinas cortas es elevado, tanto a 550°C como a 650°C

- 7 - Para optimizar la producción de olefinas cortas se separa y procesa la parte ligera de la nafta de FCC. Los diferentes esquemas de reacción ofrecen unas condiciones de operación de severidad creciente, lo cual permite elegir la cantidad deseada de propeno y butenos, a costa de una pérdida de gasolina y una cantidad de gas seco que se incrementa rápidamente con la cantidad producida de olefinas cortas. La elección del esquema de reacción dependerá pues de los objetivos fijados (más gasolina o más propeno) y de los límites de la unidad (en este caso la capacidad máxima de gas seco que pueda procesar el compresor). Además, se ha demostrado que sea cual sea el esquema de procesamiento elegido, el contenido en olefinas de la nafta de FCC será considerablemente reducido.

Actividad y selectividad de un catalizador coquizado

- 8 - La presencia de coque sobre el catalizador disminuye la actividad del catalizador, con una pérdida de 1 a 2 puntos de conversión por 0.1 % de coque sobre catalizador. No

obstante, incluso con 1 % de coque sobre catalizador se obtiene todavía una conversión notable del gasoleo de vacío.

- 9 - Del punto de vista de la selectividad, se aprecian pocos cambios en los productos principales con el catalizador coquizado a conversiones altas (65-80% en peso), siendo compensada la pérdida de actividad con el coque sobre el catalizador por el uso de un mayor CTO. En particular para el rendimiento a coque, no se ha observado un cambio de selectividad significativo que permita obtener una mayor conversión a mismo rendimiento de coque.

- 10 - Si bien la mayoría de productos de craqueo no ven alterada su selectividad, se observa un ligero aumento de olefinas y una disminución de parafinas en la fracción gasolina, así como un aumento del rendimiento de isobuteno en detrimento del rendimiento a isobutano, lo cual muestra que las reacciones de transferencia de hidrógeno están más afectadas por el coque sobre catalizador que las reacciones de craqueo.

- 11 - Del punto de vista de la operación de la unidad de FCC, el uso de catalizador coquizado, o sea, de un mayor CTO, tendría como efecto una disminución del craqueo térmico en la zona de inyección del gasóleo, disminuyendo por lo tanto el rendimiento a gas seco. Por otra parte, se deberá comprobar que la eficacia de la separación productos / catalizador no disminuye con el aumento en el caudal de circulación de catalizador. Finalmente, la regeneración incompleta del catalizador puede tener efectos beneficiosos en la eliminación de NO en el regenerador.

Cinética de craqueo catalítico y desactivación en el Microdowner

- 12 - Los modelos de craqueo basados en una cinética pseudo homogénea pueden modelar con una precisión aceptable los datos de reacción presentados. Sin embargo, ello implica recurrir a ordenes de reacción no enteros para tener en cuenta las diferencias de reactividad de los compuestos contenidos en el alimento.

- 13 - Los modelos basados en isoterms de adsorción de tipo Langmuir-Hinselwood no aportan una mejora sensible en el ajuste de los datos experimentales a pesar de contar con un parámetro más. El modelo de tipo Eley-Rideal representa mejor los datos, e

indica que la constante de adsorción de los productos es más pequeña que la del alimento.

- 14 - La representación de la refractariedad de la carga con un orden de reacción no entero puede eliminarse introduciendo un nuevo componente refractario al craqueo en la fracción HCO, lo cual permite el uso de un orden de reacción 1 en todas las reacciones de craqueo con un ajuste muy preciso de los datos experimentales.
- 15 - Tanto los modelos basados en la desactivación por tiempo en servicio como los basados en coque sobre catalizador representan correctamente los datos experimentales. Además, ambos modelos predicen una desactivación similar para un tiempo de residencia de 2 segundos. Sin embargo, los parámetros encontrados con el modelo de tipo TOS predicen una desactivación mucho mayor que otros datos de la literatura para describir la desactivación en un reactor MAT. Por lo tanto se prefiere el modelo de desactivación basado en coque sobre catalizador.
- 16 - Los datos de craqueo obtenidos con catalizador coquizado han permitido mostrar que la desactivación por coque está sobreestimada en todos los modelos que dependen únicamente del coque como agente de desactivación. El componente refractario introducida para describir la conversión del gasóleo puede ser utilizada para representar la segunda fuente de desactivación en la cinética del craqueo catalítico de gasóleo. A tiempos cortos de reacción la desactivación por coque representa alrededor de 35% de la desactivación total, y aumenta paulatinamente con el tiempo.

Anexos

Indice de tablas y figuras
Resumen de la tesis

Indice de figuras

Capítulo 1

Figura 1.1 - Combustibles para la producción de energía, 2001	3
Figura 1.2 – Esquema de refinación – Refinería compleja	7
Figura 1.3 – Principales hitos en el desarrollo del proceso de craqueo catalítico	12
Figura 1.4 – Esquema de una unidad de Craqueo Catalítico en fase fluida / modelo Orthoflow F (diseño de M.W. Kellogg)	14
Figura 1.5 - Composición del catalizador de FCC	17
Figura 1.6 – Sitios ácidos en zeolitas	18
Figura 1.7 – Selectividades según la composición del catalizador. Efecto del contenido en tierras raras y relación zeolita a matriz	19
Figura 1.8 - Nuevos diseños de FCC/MSCC (licenciado por UOP) y NeXCC (Neste Oy)	24
Figura 1.9 - Ejemplos de diseño de zona de inyección para Downer. Diseños Total (a) y Stone&Webster (b)	25
Figura 1.10 – Reactor MAT ASTM comparado con un reactor MAT modificado / Nuevo sistema de recuperación de productos.	40
Figura 1.11 – Reactor pulsado	42
Figura 1.12 – Balanza TEOM. Esquema y ejemplo de adsorción de decano sobre LaY y cuarzo	43
Figura 1.13 – Unidad ACE	44
Figura 1.14 - Riser Simulator® - Fundamentos y esquema	45
Figura 1.15 – Esquema del Microriser®	47
Figura 1.16 – Principio de funcionamiento de la unidad SCR-RT	49
Figura 1.16 – Planta piloto LABFCC / Reactor acodado	51
Figura 1.17 - Planta piloto tipo DCR	52

Capítulo 2

Figura 2.1 – Esquema del sistema de reacción	62
Figura 2.2 – El MicroDowner en el ITQ	63
Figura 2.3 – Deposito	64
Figura 2.4 – orificio y válvula	65
Figura 2.5 – Cuerpo y boquilla del inyector	69
Figura 2.6 – Cabeza de inyección del reactor	70
Figura 2.7 – Montaje experimental para la determinación de DTR	72
Figura 2.8 – Respuesta del reactor a un prueba de tipo pulso y de tipo escalón	72
Figura 2.9 – Separador	74

Figura 2.10 – Influencia de la temperatura del separador sobre los rendimientos finales	77
Figura 2.11 – Influencia del tiempo de separación en los rendimientos	78
Figura 2.12 - Influencia del choque térmico sobre los rendimientos, a condiciones iguales	80
Figura 2.13 – Comparación entre craqueo térmico	82
Figura 2.14 – Trampas para líquidos / Sistema de recogida de productos del MicroDowner	83

Capítulo 3

Figura 3.1 – Conversión frente al CTO para las unidades MAT, MD y DCR	102
Figura 3.2 – Conversión frente al tiempo espacial, $CTO \cdot TOS$ o $CTO \cdot t_{res}$	102
Figura 3.3 – Rendimientos a los componentes principales según la conversión con varios tiempos de residencia en el Microdowner – Comparación con las unidades MAT y DCR – Leyenda en las figuras 3.1 y 3.2	103
Figura 3.4 – Coque sobre catalizador frente a la conversión, comparación MAT-MD-DCR	104
Figura 3.5 – Rendimientos detallados según la conversión en la fracción Gas seco, leyenda en la figura 3.4	104
Figura 3.6 A a H – Rendimientos detallados según la conversión en la fracción LPG – Leyenda en la figura 3.4	105
Figura 3.7 A a H – Rendimientos principales frente al CTO – Comparación MAT, MD y DCR	106
Figura 3.8 A a F – Rendimientos generales a distintos tiempos de residencia, CTO de 9 y 11 en el MD y CTO 9 en el DCR	108

Capítulo 4

Figura 4.1 - Programa de calcinación para Y poco desaluminizada	116
Figura 4.2 - Programa de calcinación para Y muy desaluminizada	116
Figura 4.3 - Craqueo de nafta LSR con zeolita Y y zeolita ZSM5 a 550 y 650 °C	118
Figura 4.4 – Craqueo de nafta FCC a 550°C con zeolita Y – Rendimiento por componente con diferentes velocidades espaciales	127
Figura 4.5 - Craqueo de nafta FCC a 550°C con zeolita ZSM-5 – Rendimiento por componente con diferentes velocidades espaciales	128
Figura 4.6 - Craqueo de nafta FCC a 550°C, comparación entre zeolita Y y zeolita ZSM-5 bajo condiciones de operación similares	129
Figura 4.7 – Craqueo de nafta FCC a alta temperatura – Comparación entre tipo de catalizador a condiciones de reacción similares ($T^0=650^{\circ}C$, $t_{res}=1.3s$, $CTO \approx 36$)	133
Figura 4.8 - Esquemas de craqueo de nafta	135

Figura 4.9 – Craqueo de LCN simulando varios esquemas de procesamiento: LCN antes de la inyección de gasóleo (923 K), LCN en un reactor paralelo (823 K) y LCN en el separador (723 K) – Rendimiento por componente	142
---	-----

Capítulo 5

Figura 5.1 – Procedimiento experimental para incrementar el coque sobre catalizador	150
Figura 5.2 – Conversión con el contenido inicial de carbón del catalizador	153
Figura 5.3 – conversión frente a CTO, catalizador regenerado y coquizado	153
Figuras 5.4 A a F – Rendimientos a los diferentes productos según el contenido inicial en carbón sobre catalizador	154
Figuras 5.5 A a 5.5-H – Selectividad comparada entre catalizador coquizado y catalizador fresco a mismo tiempo de residencia, productos principales	156
Figuras 5.6.A a 5.6.H – Selectividad del catalizador coquizado y del catalizador fresco, fracciones gas seco y LPG	158
Figuras 5.6.I a 5.6.L – Selectividad del catalizador coquizado y del catalizador fresco, fracciones gas seco y LPG	159
Figura 5.7 – Relación isobuteno a isobutano variando el CTO y el coque sobre catalizador	159
Figuras 5.8.A a 5.8.E – Composición de la gasolina, con catalizador regenerado y coquizado	160
Figura 5.9 – Interpretación del cambio de selectividad con CTO y con CoC para las isoparafinas	161

Capítulo 6

Figura 6.1 - Escala de tiempo para la desactivación en los procesos catalíticos de mayor importancia TWC: catalizador de 3 vías (Three Way Catalyst), SCR: reducción catalítica selectiva (Selective Catalytic Reduction)	167
Figura 6.2 – Identificación y abundancia de poliaromaticos en dos muestras líquidas recolectadas el en MD, a) a baja conversión (50%) y b) a alta conversión (92%)	172
Figura 6.3 - Ejemplos de poliaromaticos comparados con di y triisopropilbenceno	173
Figura 6.4 – Contenido en frenantreno y pirenos y sus derivados mono, di y trimetil en la fracción pesada de los productos de craqueo en función del tiempo de residencia del catalizador, 550°C	174
Figura 6.5 – Contenido en frenantreno y pirenos y sus derivados mono, di y trimetil en la fracción pesada de los productos de craqueo en función del tiempo de residencia del catalizador, 500°C	174
Figura 6.6 – Balance de materia en un elemento diferencial del reactor	177

Figuras 6.7 – Ajuste de la conversión total por el modelo 1	197
Figuras 6.8 – Ajuste de la conversión total por el modelo 2	198
Figuras 6.9 – Ajuste de la conversión total por el modelo 3	199
Figuras 6.10 – Ajuste de la conversión total y del rendimiento a coque por el modelo 4	202
Figuras 6.11 – Ajuste de la conversión total y del rendimiento a coque por el modelo 5	203
Figuras 6.12 – Ajuste de la conversión total y del rendimiento a coque por el modelo 6	204
Figuras 6.13 - Ajuste de la conversión total y del rendimiento a coque por el modelo 7	206
Figura 6.14 – Ajuste de la conversión con coque inicial según el parámetro α	207
Figura 6.15 – Mejor ajuste de la conversión total y del rendimiento a coque por el modelo 7 imponiendo las constantes de desactivación $\alpha_A = \alpha_C = 1,80$	208
Figuras 6.16 - Ajuste de la conversión total y del rendimiento a coque por el modelo	209
Figura 6.17 – Comparación de la desactivación total con el tiempo de residencia del sólido entre los modelos 7 y 8	210
Figura 6.18 – Fracción de la desactivación debida a coque frente al tiempo de residencia en el modelo 8	210
Figura 6.19 – Ajuste de los rendimientos experimentales a LCO, Gasolina y gas por el modelo 9 a 500 y 550°C	212

Índice de tablas

Capítulo 1

Tabla 1.1 – Las reservas de combustibles fósiles en 2001	4
Tabla 1.2 - Composición atómica del petróleo	4
Tabla 1.3 – Fraccionamiento del crudo	5
Tabla 1.4 – Principales procesos de refinería y capacidad instalada (2000)	6
Tabla 1.5 - Principales reacciones en el craqueo catalítico	32
Tabla 1.6 –Comparación entre las diferentes etapas de prueba del catalizador	38
Tabla 1.7 – Características de la norma ASTM D-3907-86	38
Tabla 1.8 – Condiciones de operación en diferentes procedimientos MAT	39
Tabla 1.9 - Rango o limite superior de los parámetros de operación del Microriser	48
Tabla 1.10 – Condiciones de operación de la unidad LABFCC	50
Tabla 1.11 - Parámetros de operación (planta piloto Engelhard)	51
Tabla 1.12 - Variables de funcionamiento del piloto DCR	53

Capítulo 2

Tabla 2.1 – Relación entre diámetro de orificio y caudal de sólido, ΔP en milibares	65
Tabla 2.2 – Reproducibilidad del caudal de catalizador de un ensayo a otro, $\Delta P = 51$ mbar, duración del ensayo: 40 s.	67
Tabla 2.3 – Regularidad del flujo a través del sistema de control con la duración del ensayo	67
Tabla 2.4 – Valores de Pe bajo varias condiciones de reacción	73
Tabla 2.5 – Comparación de rendimiento variando el caudal de gas de arrastre. Caso base 1333 ml/min, temperatura en el stripper: 460°C	76
Tabla 2.6 - Temperatura de la carga y del sólido para una reacción a 550°C y CTO 10	79
Tabla 2.7 – Reproducibilidad de los rendimientos con la duración del ensayo	83
Tabla 2.8 – Duración de cada etapa de un ensayo estándar	86
Tabla 2.9 – Definición de las fracciones para destilación simulada	88

Capítulo 3

Tabla 3.1 - Elementos comparativos de las unidades y condiciones experimentales en cada procedimiento, referidos a este estudio	94
Tabla 3.2 – Propiedades del catalizador de equilibrio	95
Tabla 3.3 – Propiedades del gasoleo de vacío	95

Tabla 3.4 – Distribución de productos en la gasolina a 75% de conversión	100
Tabla 3.5 – Comparación a 75% de conversión entre DCR y MD a diferentes tiempos de residencia en el MD	101

Capítulo 4

Tabla 4.1 - Propiedades de las naftas procesadas	115
Tabla 4.2 - Propiedades del gasóleo de vacío	115
Tabla 4.3 – Características de los catalizadores empleados en el craqueo de nafta	116
Tabla 4.4 – Condiciones de operación y resultados globales de craqueo de nafta LSR	119
Tabla 4.5 – Distribución de butenos y valores al equilibrio termodinámico	120
Tabla 4.6 – Craqueo en lecho fijo a baja velocidad espacial y comparación con el MicroDowner	120
Tabla 4.7 - Comparación MD / MAT con diferentes tipos de alimentación – Influencia de la velocidad espacial – T=550°C	122
Tabla 4.8 – Craqueo de nafta FCC a 550°C, en función la velocidad espacial	124
Tabla 4.9 – Conversión de n-octano bajo distintas condiciones de operación, T=550°C	126
Tabla 4.10 - Craqueo de nafta FCC a 650°C, en función la velocidad espacial	130
Tabla 4.11 – Craqueo de n-octano bajo distintas condiciones a 650°C	131
Tabla 4.12 – Condiciones operatorias en las diferentes opciones de craqueo	135
Tabla 4.13 – Influencia de la adición de nafta LSR (20% en volumen, 15% en peso) sobre el craqueo de gasóleo, temperatura: 550°C, tiempo de residencia del sólido aproximadamente 1.2 s	137
Tabla 4.14 - Influencia de la adición de nafta ligera de FCC (10% en volumen, 7% en peso) sobre el craqueo de gasóleo, temperatura 550°C	139
Tabla 4.15 – Craqueo de LCN – Condiciones de operación y productos	141
Tabla 4.16 – Rendimientos del craqueo de gasóleo usando diversas opciones de procesamiento de LCN. Recicle de nafta equivalente al 21% en peso de la alimentación	144
Tabla 4.17 – Composición normalizada de la gasolina en el craqueo de gasóleo después de reciclar la LCN, cuyos rendimientos de craqueo vienen en la tabla 4.16	144

Capítulo 5

Tabla 5.1 - Contenido de carbón e hidrógeno del coque	151
Tabla 5.2 - Comparación de selectividad entre catalizador fresco y catalizador coquizado	162

Capítulo 6

Tabla 6.1 - Destilación simulada de las muestras a y b	172
Tabla 6.2 – Propiedades físicas de algunos compuestos poliaromáticos	173
Tabla 6.3 – Parámetros empíricos para el cálculo de la expansión volumétrica	180
Tabla 6.4 – Definición de las fracciones utilizadas en el modelo cinético	190
Tabla 6.5 – Destilación simulada de la carga 3BM	190
Tabla 6.6 – Condiciones de operación y rendimientos a productos obtenidos en el Microdowner a 500°C	191
Tabla 6.7 – Condiciones de operación y rendimientos a productos obtenidos en el Microdowner a 550°C	192
Tabla 6.8 – Condiciones de operación y rendimientos a productos obtenidos en el Microdowner a 550°C con catalizador coquizado	193
Tabla 6.9 – Recopilación de los parámetros de los diferentes modelos cinéticos	194
Tabla 6.10 – Parámetros de la función de desactivación en modelo de tipo TOS y valor a TOS = 15 y 60s	196
Tabla 6.11 – Parámetros de ajuste para el modelo 1	197
Tabla 6.12 – Parámetros de ajuste para el modelo 2	198
Tabla 6.13 – Parámetros de ajuste para el modelo 3	199
Tabla 6.14 – Parámetros de ajuste para el modelo 4	202
Tabla 6.15 – Parámetros de ajuste para el modelo 5	203
Tabla 6.16 – Parámetros de ajuste para el modelo 6	204
Tabla 6.17 – Parámetros de ajuste para el modelo 7	206
Tabla 6.18 – Parámetros de ajuste para el modelo 8	209
Tabla 6.19 – Constantes cinéticas para el modelo completo y energías de activación	211
Tabla 6.20 - Selectividad del craqueo de gasóleo a LCO, gasolina y gas en diversos estudios a temperatura similar de reacción	213

Resumen de la tesis

La evaluación en laboratorio de los catalizadores de FCC necesita el empleo de unidades de laboratorio propias a este proceso debido a la desactivación muy rápida del catalizador. En el presente trabajo se plantea la construcción, optimización y aplicación al ensayo de catalizadores de FCC de un nuevo sistema de reacción de laboratorio denominado MicroDowner, que funciona con un reactor de lecho transportado descendente y cortos tiempos de residencia. Su aplicación principal va dirigida al ensayo de catalizadores de FCC, pero también puede ser utilizado en otros procesos que requieran tiempos de reacción cortos como por ejemplo procesos de oxidación selectiva.

Después de estudiar la influencia de las condiciones de operación sobre los rendimientos experimentales proporcionados por la unidad y establecer un protocolo experimental estándar, se comparó con otras unidades de ensayo de catalizador como la unidad de laboratorio MAT y la planta piloto DCR. Los experimentos realizados han mostrado que el reactor construido permite obtener resultados muy similares a los obtenidos en la planta piloto, y lógicamente destacando las diferencias ya conocidas entre planta piloto y reactor MAT, en especial en el rendimiento a olefinas y a coque.

La unidad MicroDowner se ha utilizado para evaluar el procesamiento de nafta en una unidad de FCC con el objetivo de incrementar la producción de olefinas cortas. Al contrario de la nafta LSR, que sólo craquea a temperaturas muy altas, la nafta de FCC reacciona apreciablemente incluso a temperaturas moderadas. El rendimiento a olefinas cortas aumenta con el incremento de la temperatura de reacción mientras que la selectividad disminuye, siendo la adición de zeolita ZSM5 siempre beneficiosa para la obtención de olefinas cortas. En todos los esquemas considerados se consigue una amplia reducción del contenido en olefinas de la gasolina alimentada.

El estudio de la actividad de un catalizador coquizado ha mostrado que el coque tiene una influencia pequeña sobre la selectividad a productos, siendo éstos más olefinicos. Un funcionamiento del regenerador en modo de combustión parcial puede tener efectos beneficiosos sobre la reducción de NO_x en los gases de combustión.

Finalmente, se ha desarrollado un modelo cinético del reactor MicroDowner, con el cual se ha comprobado que la desactivación por coque representa menos de la mitad de la desactivación a tiempos de reacción cortos, pudiendo atribuirse el resto a compuestos adsorbidos fuertemente sobre el catalizador. La introducción de una fracción refractaria proveniente de la alimentación ha permitido representar bien la conversión del gasóleo empleando cinéticas de reacción de orden 1.

Abstract of the thesis

The laboratory evaluation of FCC catalysts requires especially designed units due to the high deactivation rate of the catalyst. This work involved the construction, optimization and application to FCC catalyst testing of a new laboratory unit called MicroDowner, which uses a transported bed and short catalyst residence time. Its principal application is FCC catalyst testing, but it can also be used for other processes that require short residence time like selective oxidation of alkanes.

First, the influence of operating conditions on product yields was studied and a standard protocol was established. Then, the yields given by our new unit were compared with those given by MAT unit and a DCR pilot plant. It was shown that the results given by the MicroDowner were very similar to those of the DCR pilot plant, and reproduced the well documented differences between pilot plant and MAT unit, especially referring to olefins and coke yields.

The Microdowner unit was used to evaluate the potential of naphtha cracking in the FCC unit, with the production of short olefins as main objective. While LSR naphtha only cracks appreciably under severe reaction conditions (high temperature and high space velocity), FCC naphtha was encountered much more reactive even at moderate temperature (450°C and coked catalyst). The light olefins yield increases with the temperature while selectivity decreases, and is boosted by the addition of ZSM5 zeolite. In all the processing schemes considered, a high reduction of olefins in gasoline fraction was achieved.

The study of the activity of a coked catalyst showed that coke has only a small influence on product yields, being mainly an increase of products olefinicity. Nevertheless, working in partial regeneration mode in order to generate coked catalyst can have beneficial effects for removing NO_x in regenerator flue gas.

Finally, a kinetic model has been developed for the Microdowner unit. It has been shown that coke-on-catalyst accounts for less than a half of the deactivation at short catalyst residence time, while the other part of deactivation can be represented by strongly adsorbed components, which desorbs during stripping. The use of a refractory fraction generated from gasoil feed during the cracking reaction allowed the representation of gasoil conversion data with first order kinetics compared with the traditional second order kinetics.

Resum de la tesi

L'avaluació al laboratori dels catalitzadors d'FCC necessita l'ús d'unitats de laboratori pròpies a aquest procés degut a la desactivació molt ràpida del catalitzador. En el present treball es planteja la construcció, optimització i aplicació a l'assaig de catalitzadors d'FCC d'un nou sistema de reacció de laboratori anomenat Microdowner, que funciona amb un reactor de llit transportat descendent i temps de residència curts. La seua aplicació principal va dirigida a l'assaig de catalitzadors d'FCC, però també pot ser utilitzat en altres processos que requereixen temps de reacció curts, com per exemple processos d'oxidació selectiva.

Després d'estudiar la influència de les condicions d'operació en els rendiments experimentals proporcionats per la unitat i establir un protocol experimental estàndar es va comparar amb altres unitats d'assaig de catalitzador com la unitat de laboratori MAT i la planta pilot DCR. Els experiments realitzats han mostrat que el reactor construït permet obtenir resultats molt similars als obtesos en la planta pilot, i lògicament destacant les diferències ja conegudes entre la planta pilot i el reactor MAT, especialment en el rendiment a olefines i a coque.

La unitat Microdowner s'ha utilitzat per avaluar el processament de nafta en una unitat d'FCC amb l'objectiu d'incrementar la producció d'olefines curtes. Al contrari de la nafta LSR, que solament craqueja a temperatures molt altes, la nafta d'FCC reacciona apreciablement inclús a temperatures moderades. El rendiment a olefines curtes augmenta amb l'increment de la temperatura de reacció mentre que la selectivitat disminueix seguint l'addició de zeolita ZSM5 sempre beneficiosa per a l'obtenció d'olefines curtes. En tots els esquemes considerats s'aconsegueix una ampla reducció del contingut d'olefines en la gasolina alimentada.

L'estudi de l'activitat d'un catalitzador amb coque ha mostrat que el coque té una influència xicoteta en l'activitat a productes, seguint aquests més olefínics. Un funcionament del regenerador en mode de combustió parcial pot tindre efectes beneficiosos en la reducció de NO_x en els gasos de combustió.

Finalment, s'ha desenvolupat un model cinètic del reactor Microdowner, amb el qual s'ha comprovat que la desactivació per coque representa menys de la meitat de la desactivació a temps curts de reacció, podent atribuir-se la resta a compostos adsorbits fortament al catalitzador. La introducció d'una fracció refractària provinent de l'alimentació ha permès representar bé la conversió de gasoil utilitzant cinètiques de reacció de primer ordre.

Résumé de la thèse

L'évaluation des catalyseurs de FCC nécessite l'emploi d'unités de laboratoires propres à ce procédé à cause de la désactivation très rapide du catalyseur. La présente thèse décrit la construction, optimisation, et application à l'essai de catalyseurs de craquage catalytique d'un nouveau système de réaction baptisé Microdowner, fonctionnant avec un lit transporté de solide et des temps de résidence courts. Ce pilote a été conçu pour l'étude du craquage catalytique mais peut aussi être appliqué à d'autres procédés qui nécessitent l'emploi de temps courts de réaction, comme par exemple des procédés d'oxydation sélective d'hydrocarbures.

Après avoir étudié l'influence des conditions opératoires sur les rendements obtenus avec cette unité, le Microdowner a été comparé avec d'autres tests catalytiques comme l'unité de Microactivité (MAT) et l'unité pilote DCR. La comparaison réalisée a montré que les rendements et sélectivités obtenus avec le Microdowner sont similaires à ceux obtenus avec l'unité pilote, et présentent avec l'unité MAT des différences très similaires à celles observées entre l'unité MAT et l'unité pilote, en particulier sur les rendements en oléfines et en coque.

L'unité Microdowner a été utilisée pour évaluer les différentes possibilités de traitement d'une fraction naphta dans le procédé FCC, avec l'intention d'augmenter la production de propylène et butylènes. Contrairement à la naphta LSR, qui ne craque que sous des conditions très sévères, la naphta de FCC se convertit même à température modérée. Le rendement en propylène et butylènes augmente avec la température, alors que la sélectivité du craquage de la naphta vers ces composés diminue. L'addition de zéolite ZSM5 est toujours bénéfique pour l'obtention de ces oléfines. Dans tous les cas envisagés, le contenu en oléfines de la naphta de FCC recyclée diminue fortement.

L'étude de l'activité d'un catalyseur avec un dépôt initial de coque a montré que ce dernier a une influence marquée sur l'activité mais faible sur la sélectivité vers les différents produits, l'effet principal étant une légère augmentation du contenu en oléfines de la fraction essence. Le fonctionnement du régénérateur en combustion partielle peut avoir des effets bénéfiques sur la réduction des oxydes d'azotes dans les gaz de combustion.

Finalement, un modèle cinétique du réacteur Microdowner a été développé. L'étude de la cinétique de désactivation d'un catalyseur typique de FCC a montré que le coque est responsable de seulement la moitié de la désactivation à des temps de séjour courts dans le réacteur, et que le reste peut être causé par des composés fortement adsorbés sur le catalyseur mais désorbés lors de la phase de séparation. L'introduction d'une fraction réfractaire au craquage dans la charge a permis de représenter correctement la conversion du gasoil alimenté avec une cinétique de réaction d'ordre 1.