

Indice 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 Precalentamiento 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