

**ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE UN MODELO DE 5-
SEUDOCOMPONENTES PARA EL CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO
(FCC) CON DATOS DE PLANTA PILOTO**

OMAR JOSÉ GUERRA FERNÁNDEZ

SANDRA MILENA MONTAGUT RUEDA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
2005**

**ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE UN MODELO DE 5-
SEUDOCOMPONENTES PARA EL CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO
(FCC) CON DATOS DE PLANTA PILOTO**

OMAR JOSÉ GUERRA FERNÁNDEZ

SANDRA MILENA MONTAGUT RUEDA

Directores

RAMIRO MARTINEZ REY

Ing. Químico Ph.D.

GUSTAVO NAVAS GUZMÁN

Ing. Químico M.Sc.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

2005

*Este trabajo lo dedico a todos mis familiares, profesores, amigos y a todas aquellas personas que de una u otra manera me han colaborado a lo largo de toda mi vida, principalmente a mi padre **José Leonidas Guerra Paba** y a mi madre **Adis Fernández Peñaloza** por traerme al mundo y permitirme compartir con ellos los momentos más felices de mi vida.*

OMAR.

***Padres:** en ocasiones las palabras no son suficientes para expresar el profundo agradecimiento que siento hacia ustedes y sólo las obras alcanzan a compensar la dedicación recibida. Se que la mayor satisfacción de un padre es ver a su hijo feliz y para mi es motivo de alegría compartir con ustedes este nuevo logro que no hubiese podido alcanzar sin su apoyo y comprensión.*

SANDRA MILENA

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar este trabajo queremos dar nuestros más profundos agradecimientos al Doctor Ramiro Martínez Rey y al Magíster Gustavo Navas Guzmán por su guía y consejo oportuno, al Ingeniero Ludwing por la responsabilidad con que asumió la ejecución de las pruebas necesarias para obtener los datos experimentales, un especial reconocimiento al Doctor Edgar Fernando Castillo por sus sabios consejos.

A aquellas personas que de una forma u otra colaboraron para que este proyecto se llevara a cabo gracias.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
1. CONCEPTOS TEÓRICOS.....	3
1.1 AGRUPAMIENTO Y CINÉTICA DEL CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO.....	3
1.1.1. Modelos cinéticos para el craqueo catalítico.....	3
a. Modelo de dos seudocomponentes.....	4
b. Modelo de tres seudocomponentes.....	4
c. Modelo de cuatro seudocomponentes.....	5
d. Modelo de cinco seudocomponentes.....	6
e. Modelo de seis seudocomponentes.....	7
f. Modelo de diez seudocomponentes.....	8
1.2 CINÉTICA DE LA DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR.....	9
1.2.1 Modelos de desactivación del catalizador.....	9
a. Desactivación por envejecimiento.....	10
b. Desactivación por coquización o ensuciamiento.....	10
c. Desactivación por envenenamiento.....	12
1.3 ESQUEMA CINÉTICO SELECCIONADO.....	12
1.4 MODELAMIENTO Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS.....	14
1.4.1 Procedimiento para el desarrollo de un modelo teórico.....	16
a. Definición del problema.....	16
b. Formulación del modelo.....	16
c. Estimación de Parámetros.....	16
d. Validación del modelo.....	16
1.5 METODOLOGÍA PARA LA ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS...16	
1.5.1 Función objetivo seleccionada.....	17
1.5.2 Selección del método de estimación de los parámetros.....	18
2. DESARROLLO DEL MODELO Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS.....	21
2.1 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.....	22
2.2 FORMULACIÓN DEL MODELO.....	23
2.2.1 Balance molar de la fase gaseosa.....	24
2.2.2 Balance molar para el coque en un elemento diferencial de volumen.....	25

2.2.3 Cálculo de la fracción vacía.....	26
2.2.4 Cálculo de la concentración de cada una de las especies.....	27
2.2.5 Expresiones para la velocidad de reacción.....	28
2.2.6 Modelo matemático planteado.....	28
2.3 REPARAMETRIZACIÓN.....	29
2.4 DATOS EXPERIMENTALES Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS.....	31
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	33
3.1 VALIDACIÓN.....	47
CONCLUSIONES.....	52
RECOMENDACIONES.....	53
BIBLIOGRAFÍA.....	54

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Parámetros cinéticos para un modelo cinético de cuatro seudocomponentes.	5
Tabla 2. Modelamiento Teórico versus Identificación de Procesos.	15
Tabla 3. Experiencia con algoritmos para mínimos cuadrados.	20
Tabla 4. Parámetros iniciales para la estimación de parámetros.	33
Tabla 5. Rendimientos experimentales para cada corrida [fracciones en peso].	34
Tabla 6. Parámetros estimados para el Modelo 1(utilizando pesos estadísticos experimentales).	35
Tabla 7. Errores relativos del ajuste del Modelo 1(usando pesos estadísticos experimentales).	35
Tabla 8. Parámetros estimados para el Modelo 1(utilizando pesos estadísticos de repetibilidad).	38
Tabla 9. Errores relativos del ajuste del Modelo 1(usando pesos estadísticos de repetibilidad).	38
Tabla 10. Parámetros estimados para el Modelo 2.	41
Tabla 11. Parámetros estimados para el Modelo 3	42
Tabla 12. Errores relativos del ajuste del Modelo 2.	43
Tabla 13. Errores relativos del ajuste del Modelo 3.	43
Tabla 14. Variación de las constantes cinéticas k_{ij} con el número de experimentos	47
Tabla 15. Condiciones de operación del riser industrial (Orthoflow Barranca).	48
Tabla 16. Error relativo entre los rendimientos calculados por el Modelo 1 y los rendimientos en planta industrial.	50

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Modelo cinético de dos seudocomponentes para el craqueo catalítico de gasóleos	4
Figura 2. Modelo cinético de tres seudocomponentes para el craqueo catalítico de gasóleos.	4
Figura 3. Modelo cinético de cuatro seudocomponentes.	5
Figura 4. Modelo cinético de cinco seudocomponentes propuesto por Zeinalov (1981).	6
Figura 5. Modelo cinético de cinco seudocomponentes propuesto por Ancheyta-Juárez, López Isunza y Aguilar-Rodríguez (1999).	7
Figura 6. Modelo cinético del craqueo catalítico de seis seudocomponentes.	7
Figura 7. Modelo cinético del craqueo catalítico de diez seudocomponentes.	9
Figura 8. Esquema de reacción para la formación de coque.	12
Figura 9. Metodología usada para el desarrollo del modelo de FCC.	21
Figura 10. Esquema de reacción para el modelo de cinco seudocomponentes seleccionado.	22
Figura 11. Balance molar de la fase gaseosa en un elemento diferencial de volumen.	24
Figura 12. Paridad entre los rendimientos experimentales y los predichos por el Modelo 1 (usando pesos estadísticos experimentales).	36
Figura 13. Perfil axial de rendimientos predichos por el Modelo 1	37
Figura 14. Paridad entre los rendimientos experimentales y los predichos por el Modelo 1 (usando pesos estadísticos de repetibilidad).	39
Figura 15. Modelo 2.	40
Figura 16. Modelo 3.	40
Figura 17. Paridad entre los rendimientos experimentales y los predichos por el Modelo 2 (usando pesos estadísticos experimentales).	44
Figura 18. Paridad entre los rendimientos experimentales y los predichos por el Modelo 2 (usando pesos estadísticos de repetibilidad).	45
Figura 19. Paridad entre los rendimientos experimentales y los predichos por el Modelo 3 (usando pesos estadísticos experimentales).	45
Figura 20. Paridad entre los rendimientos experimentales y los predichos por el Modelo 3 (usando pesos estadísticos de repetibilidad).	46
Figura 21. Simulación del craqueo catalítico desarrollado en un riser industrial.	49
Figura 22. Paridad entre los rendimientos experimentales de planta industrial y los predichos por el Modelo 1 (usando pesos estadísticos).	50

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. COEFICIENTES CINÉTICOS PARA LAS REACCIONES.	59
Anexo B. CARACTERÍSTICAS DEL CONJUNTO CARGA CATALIZADOR.	60
Anexo C. MÉTODO DE CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS.	63
Anexo D. CÁLCULO DE LAS LIMITACIONES POR TRANSPORTE EN REACTORES CATALÍTICOS.	66
Anexo E. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LAS CORRIDAS USADAS EN LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS.	70

RESUMEN

TÍTULO:

ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE UN MODELO DE 5-SEUDOCOMPONENTES PARA EL CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC) CON DATOS DE PLANTA PILOTO*

AUTORES:

OMAR JOSÉ GUERRA FERNÁNDEZ
SANDRA MILENA MONTAGUT RUEDA**

PALABRAS CLAVE:

FCC, estimación de parámetros, seudocomponentes, modelo cinético, riser, planta piloto.

DESCRIPCIÓN:

Se desarrolló un modelo cinético sencillo para el craqueo catalítico fluidizado (FCC) llevado a cabo en una unidad riser; este modelo se asocia con un código computacional que usa una metodología simplificada de estimación de parámetros a partir de datos experimentales provenientes de corridas de planta piloto ICP.

La subrutina computacional desarrollada permite estimar los quince parámetros cinéticos (factores preexponenciales de Arrhenius y Energías de activación así como la constante de velocidad de desactivación del catalizador) involucrados en un esquema de reacción de cinco seudocomponentes (gasóleo, gasolina, GLP, gas seco y coque) mediante la minimización de la función objetivo propuesta (suma ponderada de los errores al cuadrado), la herramienta también ofrece las opciones de simulación de una o un grupo de corridas experimentales en planta piloto y la predicción de los rendimientos de una corrida en planta industrial.

El presente trabajo se ofrece como un punto de partida para la optimización del proceso FCC industrial además de constituirse como base para la estimación de parámetros cinéticos en modelos petroquímicos complejos.

* Trabajo de Grado en Ingeniería Química

** Facultad de Ciencias Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química, PhD. Ramiro Martínez Rey.

ABSTRACT

TITLE:

PARAMETER ESTIMATION OF A 5-LUMP KINETIC MODEL FOR FLUIDIZED CATALYTIC CRACKING (FCC) BASED ON DATA FROM A RISER PILOT PLANT.

AUTHORS:

OMAR JOSÉ GUERRA FERNÁNDEZ

SANDRA MILENA MONTAGUT RUEDA

KEY WORDS:

FCC, parameter estimation, lumps, kinetic model, riser, pilot plant.

DESCRIPTION:

A simple kinetic model was developed for a fluidized catalytic cracking (FCC) that takes place in a riser unit. This model was implemented in a computer code that uses a simplified methodology for parameters estimation from experimental data obtained from a riser pilot plant.

The computational subroutine developed allows the estimation of the 15 kinetic parameters (Arrhenius pre-exponential factors and activation energies as well as the catalyst deactivation rate) using a 5-lump reaction scheme (gas oil, gasoline, LPG, dry gas and coke), through the minimization of an objective function (weighted-least-squares). The computational tool also allows the simulation of one or many experimental runs in a pilot plant, and estimating kinetic parameters based on the performance of an industrial cracking unit.

This project constitutes the foundation of a tool for optimizing commercial cracker units operation based on riser pilot plant data. The methodology used in this project can also be applicable for estimating other complex petroleum process kinetic models.

INTRODUCCIÓN

El craqueo catalítico fluidizado (Fluid Catalytic Cracking-FCC) es uno de los procesos más lucrativos en una refinería orientada hacia la máxima producción de gasolina y a su vez es un proceso de difícil manejo y control debido a su compleja cinética e hidrodinámica. Se ha notado que cambios pequeños en las variables de proceso inclinan la producción a mayores o menores rendimientos en los productos deseados (5). Por esta razón se hace necesario comprender internamente el proceso y para ello se debe modelar su cinética y su hidrodinámica a fin de poder simular el proceso y predecir su comportamiento ante diferentes condiciones de las variables de proceso.

En el proceso FCC se llevan a cabo un gran número de reacciones; además se pueden presentar diferentes fases y fenómenos de transferencia de masa, cantidad de movimiento y energía. La combinación de estos fenómenos hace que el modelamiento del proceso sea un trabajo extenso y complejo. La dificultad en el modelamiento se puede reducir al considerar sólo un cierto número de fases y fenómenos de transferencia en el desarrollo del modelo; sin embargo, ésta simplificación no es suficiente debido a la cinética involucrada en él.

Una segunda consideración puede hacerse al agrupar las especies reaccionantes en pseudocomponentes (lumps) de acuerdo con sus propiedades físicas, como por ejemplo el punto de ebullición. La técnica de agrupamiento permite plantear esquemas de reacción manejables que pueden representar de manera aproximada la cinética del proceso.

Partiendo de las bases teóricas de esta técnica se han desarrollado modelos cinéticos que difieren en el número de pseudocomponentes; para estos modelos el incremento en el número de pseudocomponentes busca predecir con mayor aproximación la composición y el rendimiento de los productos del proceso. Es por eso que se han planteado modelos más complejos (con mayor número de pseudocomponentes y mayor número de reacciones). Sin embargo, se ha notado que al incrementar el número de pseudocomponentes en el modelo cinético se aumenta notablemente la dificultad en la estimación de los parámetros cinéticos,

aunque se permite describir más detalladamente la composición de los productos del proceso FCC. Por esta razón al momento de seleccionar un modelo cinético para FCC es necesario evaluar si éste es adecuado, es decir que de respuesta al problema planteado y además que se disponga de la información experimental necesaria para su desarrollo.

El objetivo principal de este trabajo es estimar los parámetros cinéticos de un modelo de cinco pseudocomponentes para FCC con datos de planta piloto (riser existente en el Instituto Colombiano del Petróleo, ICP). Para ello se desarrolló una herramienta computacional que permite simular y estimar los parámetros cinéticos del proceso FCC. El desarrollo de este trabajo parte de un modelo inicialmente seleccionado y mediante la evaluación de los resultados obtenidos se plantean nuevos esquemas de reacción que consideren posibles reacciones que no hayan sido tenidas en cuenta en el modelo original. La estimación de los parámetros se realizó mediante mínimos cuadrados ponderados (con pesos estadísticos) usando el método de Levenberg-Marquardt (herramienta de optimización de MATLAB 6.5).

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

En este capítulo se realiza una revisión bibliográfica destinada a la consecución de herramientas de decisión para la selección de un modelo cinético de craqueo catalítico, de un método para la solución del modelo desarrollado y de una metodología para la estimación de los parámetros del modelo.

1.1 AGRUPAMIENTO Y CINÉTICA DEL CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO

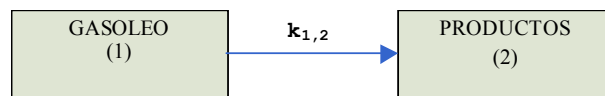
En el craqueo catalítico se ha utilizado la técnica de agrupamiento como una estrategia de simplificación cinética que permite proponer esquemas de reacción manejables, que con cierta aproximación predicen los rendimientos de los productos del proceso.

Los modelos cinéticos más comunes se han propuesto usando esta técnica y la validez del modelo radica primordialmente en que los grupos escogidos reflejen realmente la cinética de reacción. Inicialmente se plantearon esquemas de reacción sencillos que permitieran evaluar la conversión del gasóleo; estos modelos se modificaron considerando un número mayor de seudocomponentes o un esquema de reacción con mayor número de reacciones entre los seudocomponentes existentes. Estos nuevos modelos brindan un mejor ajuste a los datos experimentales.

1.1.1 Modelos cinéticos para el craqueo catalítico. A continuación se describen diferentes modelos cinéticos, clasificados de acuerdo al número de seudocomponentes en que se divide el sistema reaccionante, algunos de estos modelos subdividen la carga en subgrupos siendo estos aún más detallados.

a. Modelo de dos seudocomponentes. Este modelo tiene como objetivo principal proporcionar la conversión del gasóleo, para ello considera el sistema reaccionante formado por dos grupos a saber: carga y productos. Weekman en su trabajo desarrollado en 1945 (23) propuso un modelo de este tipo, en el cual la reacción de craqueo de la carga se consideraba de segundo orden e irreversible.

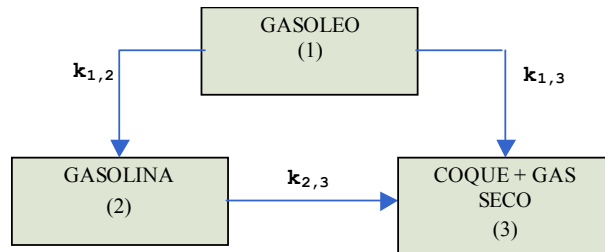
Figura 1. Modelo cinético de dos seudocomponentes para el craqueo catalítico de gasóleos.



Uno de los inconvenientes más críticos de este modelo es que no brinda información sobre la conversión del gasóleo a gasolina (producto de mayor importancia en el proceso FCC).

b. Modelo de tres seudocomponentes. Este modelo permite conocer la conversión a gasolina separándola de los demás productos. Weekman en 1970 (24) desarrolló uno de primeros modelos de este tipo, el esquema de reacción es el siguiente:

Figura 2. Modelo cinético de tres seudocomponentes para el craqueo catalítico de gasóleos.



Este modelo considera los siguientes seudocomponentes: gasóleo con punto de ebullición > 210 °C, gasolina $\geq C_5$ hasta un punto de ebullición ≤ 210 °C y el grupo restante formado por el coque y el llamado gas seco. En este esquema de reacción el craqueo del gasóleo se

comporta con una cinética de segundo orden, mientras que la reacción de gasolina a coque y a gas seco se considera de primer orden.

c. Modelo de cuatro seudocomponentes. La novedad de este modelo es la división del seudocomponente coque y el gas seco en dos grupos diferentes (coque y gas seco), La Figura 3 representa este modelo, brindando así la posibilidad de predecir la formación de coque y la deposición del mismo en el catalizador, con lo cual se facilita el estudio de la desactivación del catalizador. En el trabajo adelantado por A. Blasetti and H. Lasa (1997) (4) se ajustaron los parámetros cinéticos (coeficiente preexponencial de Arrhenius A y energía de activación E) de un modelo de cuatro seudocomponentes (ver Figura 3) a datos experimentales de una planta piloto MULTICRACKEX reportando los parámetros presentados en la Tabla 1

Figura 3. Modelo cinético de cuatro seudocomponentes.

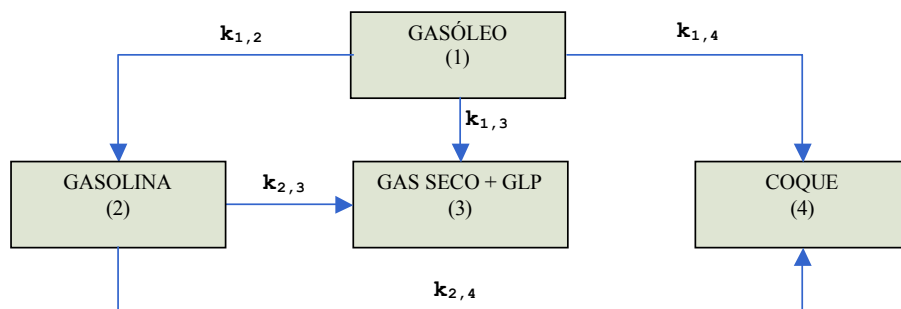


Tabla 1. Parámetros Cinéticos para un modelo cinético de cuatro seudocomponentes (4).

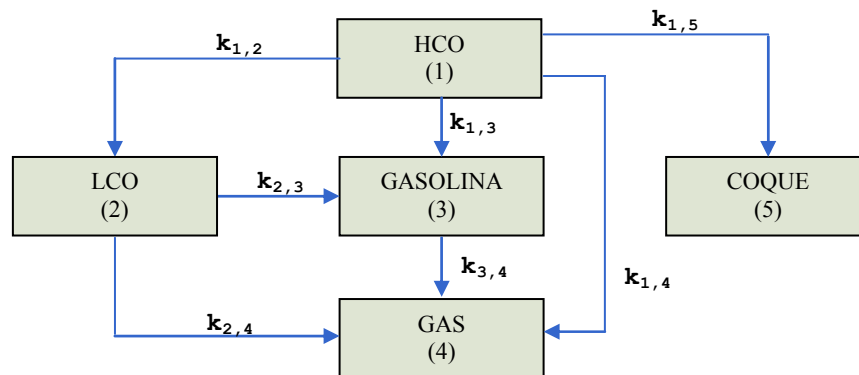
Constante de Reacción	$A_{i,j}^{\#}$	$E_{i,j}$ (kJ/kmol)
$k_{1,2}$	$0.3198 \cdot 10^6$	$80423.9 \pm 4.5\%$
$k_{1,3}$	$0.5017 \cdot 10^8$	$120824.3 \pm 3.8\%$
$k_{1,4}$	$0.1100 \cdot 10^4$	$55167.9 \pm 7.5\%$
$k_{2,3}$	$0.1299 \cdot 10^{16}$	$248766.4 \pm 9.8\%$
$k_{2,4}$	$0.1422 \cdot 10^7$	$105767.8 \pm 7.2\%$

$A_{1,2}$, $A_{1,3}$ y $A_{1,4}$ son expresadas en $m^6/(kg \cdot kgcat \cdot s)$, $A_{2,3}$ y $A_{2,4}$ son expresadas en $m^3/(kgcat \cdot s)$

Para la función de desactivación del catalizador $a = \exp(-\alpha C_c)$ la constante es: $\alpha = 406.4$ [kgcat/kg coque]

d. Modelo de cinco seudocomponentes. Se han propuesto en la literatura dos modelos de cinco seudocomponentes, uno de los cuales divide la carga en dos sub-grupos: HCO (gasóleo pesado de reciclado) punto de ebullición (p.eb.) $>350^{\circ}\text{C}$ y LCO (gasóleo liviano de reciclado) p.eb. $200^{\circ}\text{C} - 350^{\circ}\text{C}$ (25), ver Figura 4. El otro considera los gases formados básicamente por dos grupos: gas seco (hidrógeno + metano + etano + etileno), GLP (propano + propileno + iso-butano + n-butano + butilenos) (2).

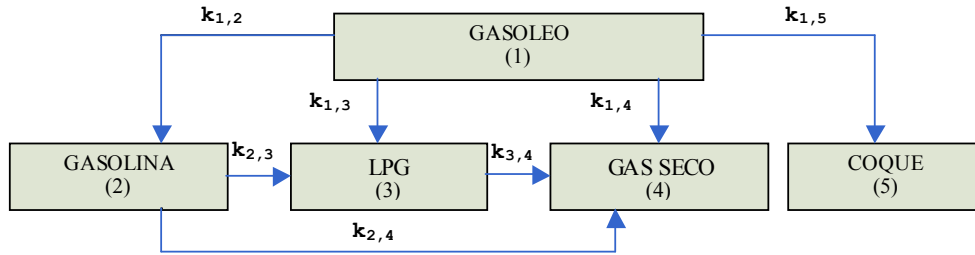
Figura 4. Modelo cinético de cinco seudocomponentes propuesto por Zeinalov (1981).



Las reacciones presentadas en el anterior esquema fueron consideradas de primer orden. El coque se considera resultante únicamente de la absorción de los componentes más pesados presentes en la carga.

ANCHEYTA et al. (1999) desarrollaron un modelo de siete reacciones que considera los gases formados básicamente por dos grupos: gas seco y GLP; el esquema de reacción se presenta en la Figura 5. Este modelo tiene la ventaja de describir, con más detalle, la composición de los gases (componentes más valiosos del proceso).

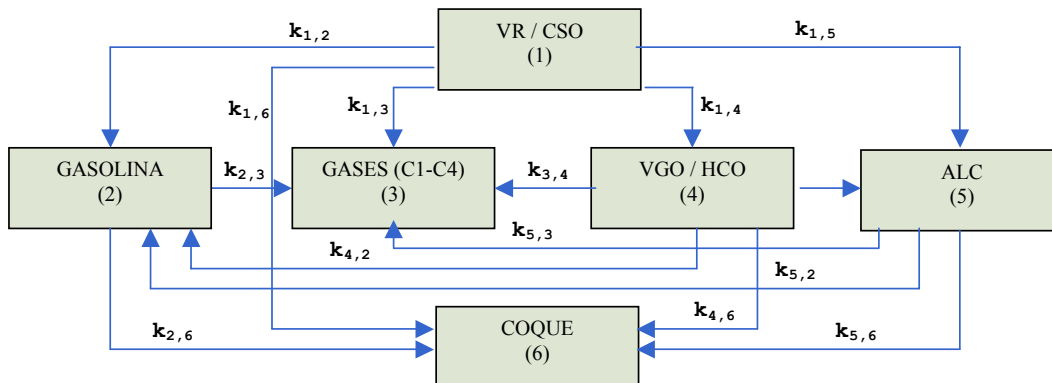
Figura 5. Modelo cinético de cinco seudocomponentes propuesto por Ancheyta-Juárez, López Isunza y Aguilar-Rodríguez (1999).



e. Modelo de seis seudocomponentes. Se han propuesto varios modelos de seis grupos entre ellos se encuentran: Takatsuka, Stangeland (1974), (21), y el de Nevicato, Pitaul (1994) (17); estos modelos pretenden detallar la composición de la carga (cargas pesadas) o la de los gases.

El modelo propuesto por TAKATSUKA y colaboradores, Figura 6, considera las reacciones de craqueo del gasóleo y del residuo con una cinética de segundo orden, y las demás reacciones de primer orden. Los modelos de este tipo tienen gran aplicación en el craqueo de cargas pesadas, situación que surge de la demanda creciente de combustible para transporte (gasolina y diesel).

Figura 6. Modelo cinético del craqueo catalítico de seis seudocomponentes .

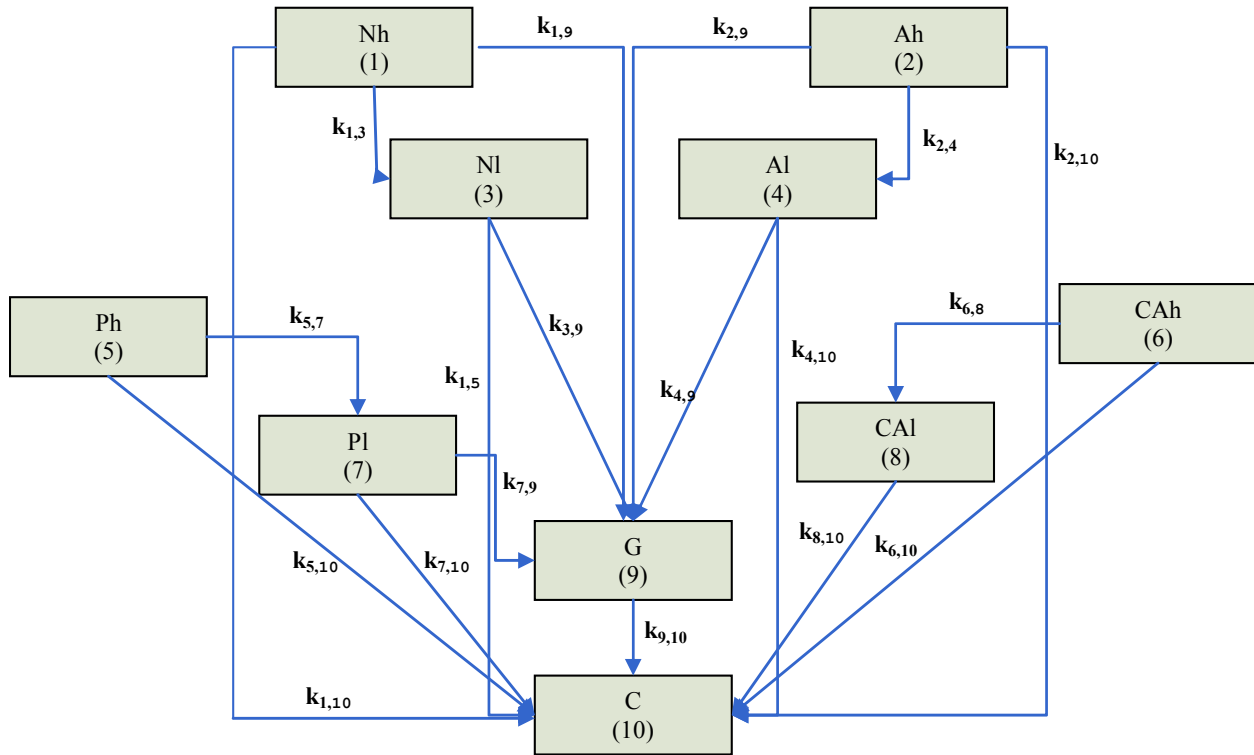


En el modelo anterior VGO/HCO son los productos destilables de 650 a 1000°F y VR/CSO el fondo sólo destilable a temperaturas mayores de 1000°F, ALC es el aceite cíclico ligero con temperatura de destilación entre 430 y 650°F.

f. Modelo de diez seudocomponentes. Los modelos presentados anteriormente tienen en común que sus parámetros cinéticos no sólo son función del tipo de catalizador sino también de la naturaleza de la carga, ya que la definición de los grupos que componen el sistema reaccionante llevan incluidas consideraciones químicas y por tanto, siempre que la composición química de la carga se altera, un nuevo conjunto de parámetros cinéticos debe ser determinado a partir de experimentos con la nueva carga. Con el fin de evitar este tipo de inconvenientes es clara la necesidad de incluir la composición química en la descripción de los grupos que componen el sistema reaccionante. Jacob. et al (12) proponen un modelo de diez seudocomponentes cuyos parámetros cinéticos para un tipo de catalizador dado, pueden ser correlacionados con las propiedades físico-químicas de la carga. Este modelo también incorpora el efecto del envenenamiento por nitrógeno, la adsorción de anillos aromáticos y la dependencia de la desactivación con el tiempo de contacto.

Los seudocomponentes que considera este modelo están definidos como: G (gasolina) desde C₅ hasta hidrocarburos con punto de ebullición igual a 430 °F, C constituido por H₂, H₂S, coque y compuestos desde C₁ hasta C₄, y los dos seudocomponentes constituyentes de la carga: LFO o aceite liviano de ciclo (compuestos con punto de ebullición entre 430°F y 650°F) y el HFO o aceite pesado de ciclo (compuestos con punto de ebullición mayor a 650°F). Tanto el LFO como el HFO se subdividen en moléculas parafínicas (Ph y Pl), nafténicas (Nh y Nl), aromáticos (Ah y Al) y los sustituyentes de los grupos aromáticos (CAh y CAI). El LFO queda definido como: Pl+Nl+Al +CAI y el HFO como: Ph +Nh+CAh +Ah.

Figura 7. Modelo cinético del craqueo catalítico de diez pseudocomponentes.



1.2 CINÉTICA DE LA DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

Uno de los problemas críticos del craqueo catalítico es la desactivación del catalizador; ésta puede causar grandes pérdidas económicas al proceso además de adicionar dificultad a su modelamiento. Por ello la desactivación catalítica es un fenómeno muy importante en el desarrollo de un modelo de FCC. El efecto directo que tiene la desactivación catalítica (disminución de la actividad catalítica) sobre el avance de las diferentes reacciones que se llevan a cabo en el proceso, es la disminución de la velocidad de reacción de cada una de ellas. Matemáticamente la desactivación catalítica es representada por un factor (una función decreciente) que multiplica a la expresión de la velocidad de reacción.

1.2.1 Modelos de desactivación del catalizador. La desactivación de catalizadores ha sido ampliamente estudiada y se cuenta con una gran variedad de modelos que describen este

fenómeno dependiendo de su causa. Tradicionalmente se han agrupado en tres grupos las diferentes causas de la desactivación catalítica, estos grupos son: sinterización o envejecimiento, ensuciamiento o coquización y envenenamiento. A continuación se describen cada una de estas causas y los modelos que se han propuesto para cada una de ellas.

a. Desactivación por envejecimiento. el envejecimiento es la pérdida de actividad catalítica debido a la pérdida de área superficial activa como resultado de la exposición prolongada a temperaturas elevadas de la fase gaseosa. Puede suceder por aglomeración de cristales y crecimiento de los metales depositados en el soporte, o por un angostamiento o cierre de los poros dentro del gránulo del catalizador. El modelo frecuentemente usado para describir este tipo de desactivación es:

$$a = \frac{1}{1 + k_d t} \quad 1.$$

Donde:

a es la actividad del catalizador ($0 \leq a \leq 1$), t es el tiempo [=] s y k_d es la constante de desactivación del catalizador expresada en k_d [=] s^{-1} . Esta constante de desactivación obedece a la expresión de Arrhenius:

$$k_d = k_{d(T_0)} \exp\left[\left(\frac{E_d}{R}\right)\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad 2.$$

b. Desactivación por coquización o ensuciamiento. Este tipo de desactivación es común en reacciones donde intervienen hidrocarburos y es el resultado de la deposición de coque en la superficie del catalizador. Se han propuesto diferentes modelos para describir este tipo de desactivación. Algunos de los cuales están en función del tiempo de reacción y otros en función de la concentración de coque en el catalizador, que a su vez es una función del tiempo. Algunos de estos modelos son los siguientes:

$$a = \frac{1}{1 + At^n} \quad \text{Parámetros: } A \text{ y } n \quad 3.$$

$$a = \exp(-\alpha C_c), \text{ expresión tipo Voorhies} \quad \text{Parámetro } \alpha \quad 4.$$

$$a = \frac{1}{1 + \beta C_c} \quad \text{Parámetro } \beta \quad 5.$$

En estas ecuaciones C_c es la concentración de coque en el catalizador en [kg coque/kg catalizador] y t es el tiempo en segundos. De estas tres expresiones, la segunda es la más comúnmente utilizada en el craqueo catalítico por su sencillez y buen ajuste a los datos experimentales.

En estudios más detallados se ha encontrado que las reacciones de formación de coque sobre la superficie del catalizador pueden ser de diversos tipos entre los que se encuentran la degradación, la polimerización, la condensación y la deshidrogenación entre otros; por otra parte los catalizadores pueden ser mono, bi, o poli-funcionales o bien pueden tener sitios activos con una amplia distribución de fuerza ácida; por todo ello los mecanismos de formación de coque puede ser muy variados.

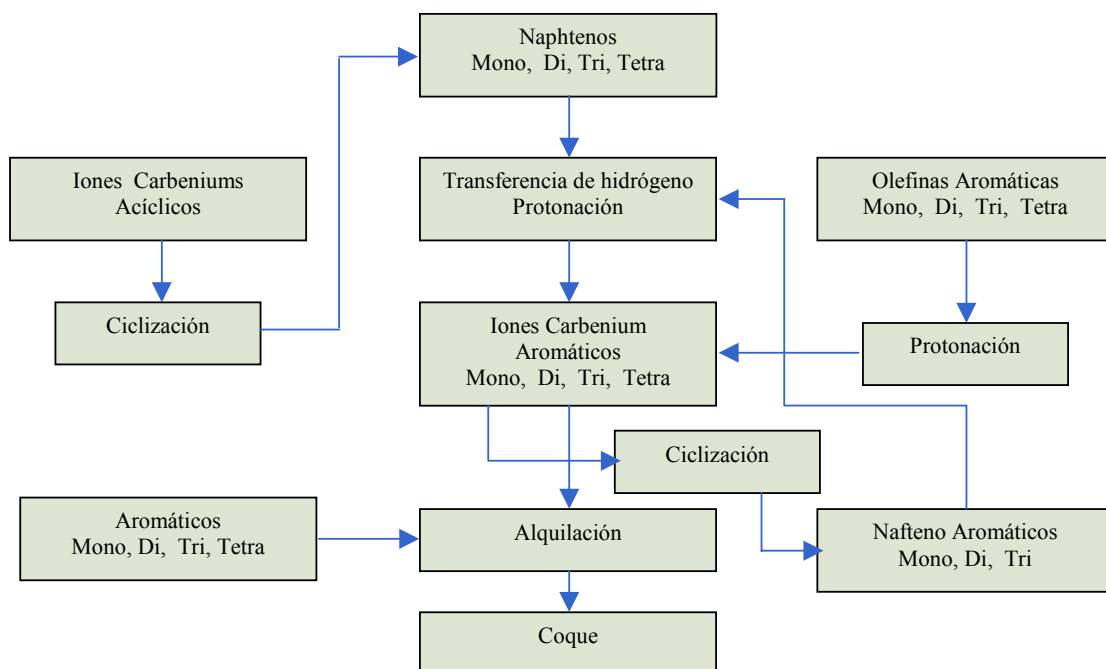
Moustafa y Froment en el 2003 (16) describen la cinética de formación de coque en el craqueo catalítico en términos de los pasos elementales: protonación (1), alquilación (2), y ciclización (3). Ellos definen una constante de desactivación diferente para cada uno de los tres pasos involucrados en la formación del coque. La función de desactivación para cada uno de los pasos elementales obedece a la expresión de Voorhies.

$$a_j = \exp(-\alpha_j C_c) \quad 6.$$

Donde el subíndice j indica cada uno de los pasos elementales ($j = 1, 2$ y 3)

El esquema de reacción para la formación de coque planteado por estos autores se muestra en la Figura 8.

Figura 8. Esquema de reacción para la formación de coque.



c. Desactivación por envenenamiento. Se dice que ocurre desactivación de este tipo cuando las moléculas que envenenan se adsorben químicamente e irreversiblemente en los sitios activos, reduciendo así el número de sitios disponibles para la reacción principal. La molécula envenenadora podría ser un reactivo y/o un producto de la reacción principal, o podría ser una impureza de la corriente de alimentación. Los modelos que se han planteado para describir este tipo de desactivación son generalmente complejos y dependen en gran parte de la concentración de las moléculas que envenenan el catalizador. Uno de los modelos más sencillos utilizado con frecuencia (8) es:

$$a = \exp(-\alpha C_e) \quad 7.$$

Donde: C_e es la concentración del compuesto que envenena.

1.3 ESQUEMA CINÉTICO SELECCIONADO

Para predecir el comportamiento del proceso FCC es necesario el uso de modelos cinéticos que detallen la distribución de productos. Sin embargo, si el modelo incluye un número

elevado de pseudocomponentes es necesario estimar más parámetros, y esto requiere más información experimental sobre los rendimientos de cada pseudocomponente y a la ejecución de un mayor número de experimentos; además el incremento en los parámetros desconocidos aumenta la carga computacional y por lo tanto el tiempo de cálculo para su estimación. En ocasiones no se posee información experimental detallada de cada uno de los pseudocomponentes; por lo tanto se debe limitar el modelo a los datos experimentales disponibles o recurrir a correlaciones encontradas en la literatura que relacionen el rendimiento de un pseudocomponente dado con el rendimiento detallado de cada uno de los diferentes compuestos que lo constituyen. Hacer uso de estas correlaciones puede conducir a la aplicación de una herramienta no diseñada para el caso particularmente estudiado, llevando a errores; por lo tanto en este trabajo se optó por la selección de un esquema de reacción para el cual se contara con los datos experimentales necesarios para la correcta estimación de parámetros.

El modelo seleccionado obedece al esquema propuesto por Ancheyta (2); éste consta de cinco pseudocomponentes: gasolina, gasóleo, gas seco, gas licuado del petróleo (GLP) y coque como se puede apreciar en la Figura 5. Este modelo tiene en cuenta sólo siete reacciones. Las reacciones que involucran al gasóleo se consideran de segundo orden y las demás de primer orden. La principal ventaja de este modelo es que puede predecir independientemente la producción de coque, dato necesario para el cálculo de los requerimientos energéticos del sistema Riser- Regenerador y además la producción de gas seco que brinda información importante para el diseño y funcionamiento de los equipos acoplados al sistema. Estas ventajas son más notorias cuando se trabaja con cargas pesadas, pues para el craqueo de las mismas la producción de coque y gas seco hace difícil el manejo operacional de la unidad de craqueo. Otra ventaja del modelo es el menor número de parámetros cinéticos a determinar comparado con otros modelos de cinco pseudocomponentes estudiados.

Entre las limitaciones del modelo seleccionado se encuentran: la no consideración de los productos más pesados que el gasóleo tales como el aceite liviano de ciclo (LCO) y el

aceite pesado de ciclo (HCO) como pseudocomponentes independientes y la dependencia de los parámetros estimados de las propiedades de la carga y el catalizador.

El modelo cinético considera que la desactivación del catalizador es función de la concentración de coque y que la producción del mismo ocurre en el catalizador pasando a ser parte del flujo másico de catalizador. La función de desactivación seleccionada obedece a la presentada en la ecuación (4), ésta función será utilizada indistintamente en las siete reacciones del modelo propuesto.

1.4 MODELAMIENTO Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

El objetivo principal del desarrollo de un modelo de proceso es obtener una relación funcional entre las diferentes variables del proceso que describa aproximadamente en el comportamiento observado del proceso. En el análisis y diseño de procesos así como también el control y la optimización de los mismos, existe una relación entre las variables de entrada, las variables de salida y el modelo del proceso que es una abstracción de lo que ocurre en él. La determinación de cuál es el modelo del proceso a partir de los datos de entrada y salida es el problema del modelamiento de procesos.

El desarrollo de modelos de procesos plantea la siguiente pregunta: ¿cómo encontrar un buen modelo del proceso?, a continuación se tratará de dar respuesta a este interrogante teniendo en cuenta que en el modelamiento de procesos existen cuatro actividades importantes a desarrollar: “la definición del problema, la formulación del modelo, la estimación de parámetros y la validación del modelo.” (18).

En general los modelos pueden ser clasificados de acuerdo a la metodología utilizada en su desarrollo. Esta clasificación establece dos tipos de modelos: el modelo empírico y el modelo teórico, la diferencia fundamental en el desarrollo de estos dos tipos de modelamientos es que el modelo teórico recurre al conocimiento detallado del proceso para formular mediante las ecuaciones de balance de masa, energía y cantidad de movimiento,

junto con las leyes fundamentales de la física y la química, una estructura del modelo; mientras que el modelo empírico recurre únicamente a los datos experimentales, para encontrar una función empírica que ajusta los datos de entrada y salida del proceso. En la Tabla 2 se presenta la comparación entre las características principales de un modelo teórico y uno empírico.

Tabla 2. Modelamiento Teórico versus Identificación de Procesos (18).

Modelamiento Teórico	Identificación de Proceso (modelamiento empírico)
1. Usualmente involucra mediciones, requiere experimentación sólo para la determinación de parámetros desconocidos del modelo.	Requiere mediciones extensas pues en éstas se basa el desarrollo del modelo.
2. Provee información acerca del estado interno del proceso.	Proporciona sólo información acerca de la porción de los procesos que pueden ser influenciados por la acción de control y la porción que pueda ser medida.
3. Promueve el conocimiento de cómo funciona internamente el proceso.	El tratamiento del proceso se comporta como una “caja negra”
4. Requiere un completo conocimiento del proceso.	No requiere un conocimiento detallado del proceso; sólo medir respuestas en las variables de salida a cambios efectuados en las variables de entrada.
5. No es exitoso particularmente cuando se tienen procesos pobremente conocidos y/o procesos complejos.	Muy a menudo es el único recurso para el modelamiento de un proceso complejo o pobremente entendido.
6. Produce modelos lineales y no-lineales	Requiere métodos especiales para producir modelos no-lineales.

1.4.1 Procedimiento para el desarrollo de un modelo teórico. Para la construcción de un modelo teórico de proceso, se sugiere la siguiente metodología:

a. **Definición del problema.** En esta etapa se definen claramente los alcances del problema que se desea solucionar; es la parte más importante del desarrollo de un modelo y en ella por medio de la interpretación matemática se determinan los aspectos más relevantes del proceso a manejar y el grado de complejidad del modelo; estos aspectos implícitamente pueden establecer la utilidad del mismo y direccionar su solución.

b. **Formulación del modelo.** Se basa esencialmente en los principios generales de las leyes de conservación de masa, cantidad de movimiento y energía. En esta etapa se realiza el planteamiento de los balances de masa, cantidad de movimiento y energía sobre el sistema completo (balances macroscópicos) o el balance de un diferencial del sistema (balances microscópicos), introduciendo luego expresiones explícitas e implícitas basadas en leyes físicas y químicas (Ecuaciones constitutivas).

c. **Estimación de Parámetros.** En el modelamiento empírico o teórico de un proceso aparecen ciertos parámetros cuyos valores se deben determinar; estos parámetros pueden encontrarse en algunos casos en la literatura o ser estimados a partir del desarrollo de experimentos independientes en una planta piloto o en laboratorio.

d. **Validación del modelo.** Antes de proceder al uso del modelo, es esencial evaluar la aplicabilidad de los parámetros estimados; esta etapa es llevada a cabo con datos experimentales diferentes a los usados para la estimación de los parámetros y tiene como objetivo principal determinar si los parámetros predicen de manera adecuada el comportamiento industrial del proceso.

1.5 METODOLOGÍA PARA LA ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS.

Teniendo en cuenta las características generales del problema de estimación de parámetros, se hace necesario desde el punto de vista matemático y numérico definir una función

objetivo (ψ). Esta función objetivo se caracteriza por el manejo de los parámetros como variables.

1.5.1 Función objetivo seleccionada. Uno de los criterios clásicos que da origen a la función objetivo es la “suma mínima de los residuos al cuadrado”, más conocido como los mínimos cuadrados ordinarios o ponderados. El uso de esta función objetivo tiene la ventaja de no compensar los errores positivos con los negativos además por su simplicidad es la función objetivo más utilizada en la práctica. El residuo se conoce como la diferencia entre los valores de las variables observadas y calculadas usando unos parámetros dados.

Comúnmente, cuando se trabaja con variables que tienen diferentes dimensiones físicas, la suma de los residuos al cuadrado se hace insatisfactoria para la optimización pues la diferencia entre las variables de mayor orden de magnitud controla la optimización, mientras la diferencia entre las variables de menor orden no son tenidas en cuenta. Otro problema práctico es la confiabilidad de los datos experimentales disponibles para la estimación de parámetros pues en ocasiones se puede cometer algún tipo de error (de medición, de manejo de datos, entre otros.) en su obtención.

La solución a estos dos inconvenientes es la multiplicación de los diferentes residuos por unos valores numéricos llamados factores de pesos, que permiten manejar las variables en un mismo orden de magnitud y además, penalizan los experimentos con menor confiabilidad, dando a éstos una participación en la minimización de acuerdo al grado de confiabilidad que posean.

En este caso la función objetivo a minimizar será:

8.

Donde: Y_j = vector de variables dependientes = $[y_1, y_2, y_3, y_4, y_5]$

W = vector de pesos para la variable dependiente = $[w_1, w_2, w_3, w_4, w_5]$

ψ = función objetivo a minimizar.

m = número de variables dependientes (fracción masa de cada pseudocomponente).

n = número de experimentos

$y_{j,i EXP}$ = Valor experimental de la variable dependiente i en el experimento j

$y_{j,i CAL}$ = Valor calculado de la variable dependiente i en el experimento j a partir del modelo desarrollado con unos datos de parámetros iniciales o corregidos según la etapa del programa de búsqueda de los parámetros.

El valor de peso para cada variable dependiente i esta dada por:

$$W_i = \frac{1/\sigma_i^2}{\sum_{i=1}^5 1/\sigma_i^2} \quad 9.$$

La varianza de la variable dependiente i en los datos experimentales esta dada por:

$$\sigma_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (y_{j,i EXP} - \mu_i)^2}{n-1} \quad 10.$$

El valor medio de la variable dependiente i en los datos experimentales esta dado por:

$$\mu_i = \frac{\sum_{j=1}^n y_{j,i EXP}}{n} \quad 11.$$

1.5.2 Selección del método de estimación de los parámetros. Muchos algoritmos para la estimación por mínimos cuadrados de parámetros no lineales se han centrado en dos aproximaciones. Una de estas aproximaciones es la expresión de la serie de Taylor expandida con correcciones de los diferentes parámetros calculados en cada iteración sobre una suposición de linealidad local y la otra aproximación se realiza usando modificaciones de los métodos del gradiente (Método de la pendiente descendente por ejemplo). Entre estos métodos del gradiente encontramos el Método de Marquardt (14) que hace una interpolación entre los métodos Gauss-Newton y el Steepest-Descent. Esta interpolación

logra corregir los problemas de convergencia por valor inicial del primer método y de lentitud del segundo cuando se acerca a la respuesta óptima.

En la búsqueda de un algoritmo de programación destinado a la optimización (minimización) de la función objetivo, se debe traer a consideración algunos criterios de selección de algoritmos para programación no lineal sin restricciones que evalúen la conveniencia de usar uno u otro método y que den respuesta a las siguientes preguntas:

¿Cuál es el mejor y el peor algoritmo?.

¿El algoritmo da solución adecuada a problemas de optimización de la naturaleza del problema (donde la naturaleza del problema se refiere a grado de no linealidad y número de variables dependientes, entre otros.)?.

¿Cómo se comporta el problema tratado con un algoritmo libre de derivadas comparado con uno que usa derivadas?.

Este tipo de preguntas ya fueron solucionadas para la función objetivo seleccionada. Himmelblau (10) referencia una investigación realizada por Bard sobre los algoritmos de estimación no-lineal, Bard probó con 5 modelos no lineales que contenían de 3 a 10 parámetros, clasificando el desarrollo de cada algoritmo para los diferentes problemas y presentando los resultados como sigue:

Clase I: El mejor resultado

Clase II: No tan bueno como clase I pero con resultados aceptables

Clase III: Otorga resultados inaceptables y/o de lenta convergencia.

Bard encontró que el método de Gauss y el de Marquardt parecen ser los mejores en la estimación de parámetros tanto para 3 como para 5 y 10 parámetros (la comparación fue realizada entre los métodos Davidson-Fletcher-Powell, Broyden, Marquardt y Gauss). Revisando la Tabla 3 presentada en el trabajo de Bard, podemos concluir que uno de los mejores algoritmos usado para la optimización de una función objetivo de mínimos cuadrados es el método de Marquardt. Este método será utilizado para la estimación de los parámetros en esta investigación.

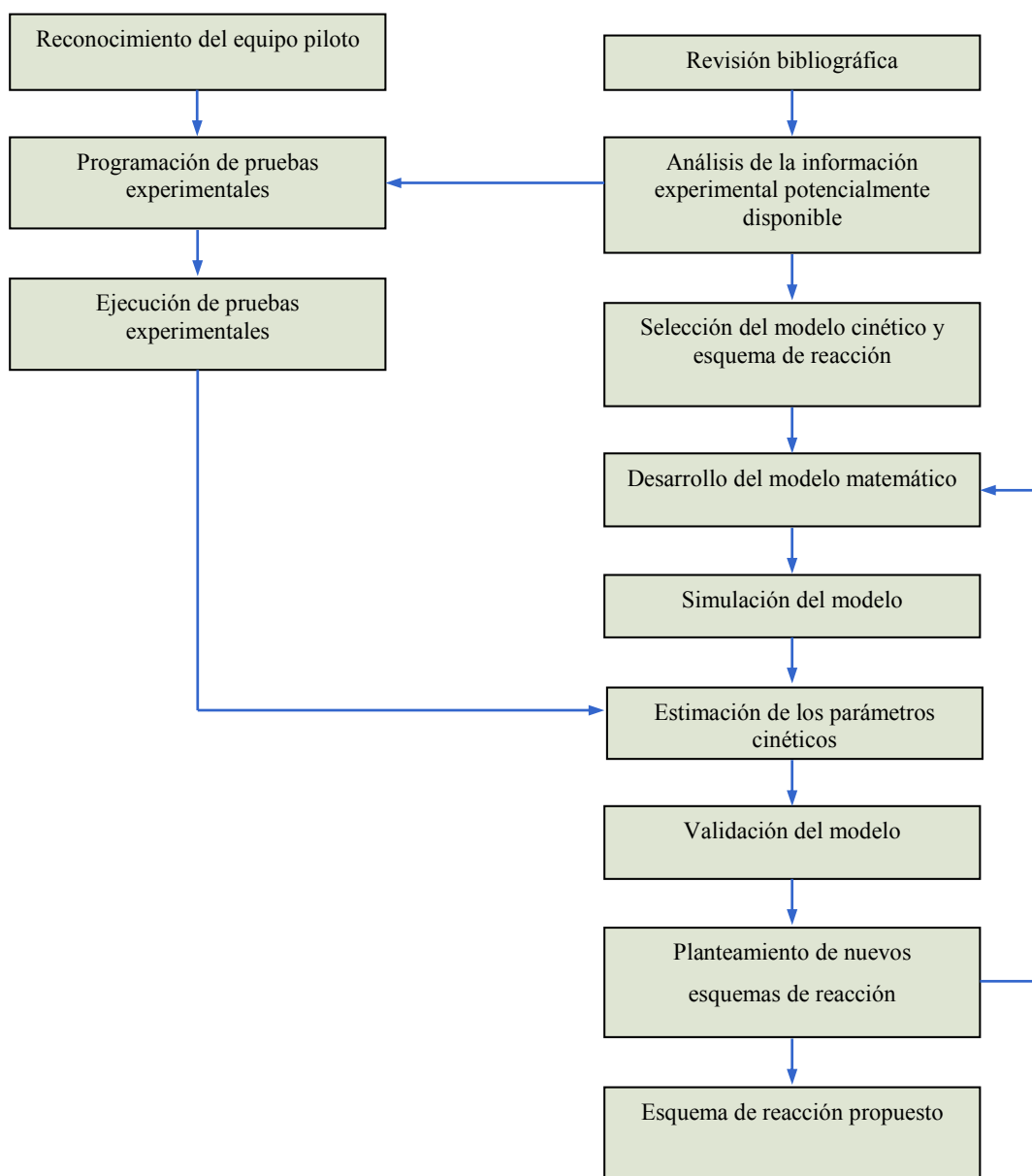
Tabla 3. Experiencia con algoritmos para mínimos cuadrados (10).

Algoritmo	Frecuencia de aparición en la clase	
	II	III
Gauss	0	0
Marquardt	0	0
Broyden (valores característicos ajustados)	2	2
Broyden	3	1
Davidson-Fletcher-Powell	3	3

2. DESARROLLO DEL MODELO Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

En la sección 1.4.1 se presentó la metodología para el desarrollo de un modelo teórico de un proceso. La Figura 9 muestra la adaptación de esta metodología que será usada para obtener un modelo del proceso FCC en este estudio.

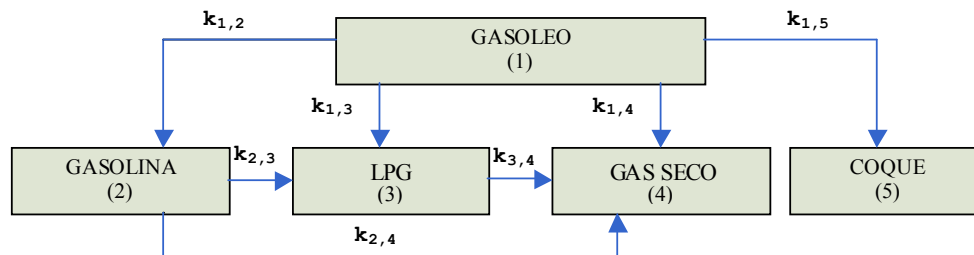
Figura 9. Metodología usada para el desarrollo del modelo de FCC.



2.1 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

Para modelar el craqueo llevado a cabo en la unidad piloto del FCC se parte del balance molar de cada uno de los seudocomponentes de la red de reacciones escogida presenta en la Figura 10. Para el planteamiento del balance es necesario hacer una serie de consideraciones orientadas hacia la simplificación del modelo a desarrollar. Las simplificaciones obtenidas permiten plantear un modelo matemático de fácil manejo.

Figura 10. Esquema de reacción para el modelo de cinco seudocomponentes seleccionado.



Las consideraciones iniciales para el planteamiento del modelo para FCC desarrollado este trabajo son las siguientes:

- El flujo de la mezcla gas-sólido se comporta como un flujo tapón; situación que permite asumir que la velocidad de las partículas en el seno del fluido es igual a la de las partículas que viajan vecinas a las paredes del reactor.
- La velocidad del gas es igual a la del sólido (factor de deslizamiento del sólido igual a 1).
- La mezcla gas-sólido en el reactor es homogénea (no existe dispersión axial), ver anexo D.
- El coque se forma en el catalizador y permanece en él haciendo parte del flujo de sólido.
- La densidad del catalizador es constante y no cambia apreciablemente con la deposición del coque.
- La presión a lo largo del Riser es aproximadamente constante.

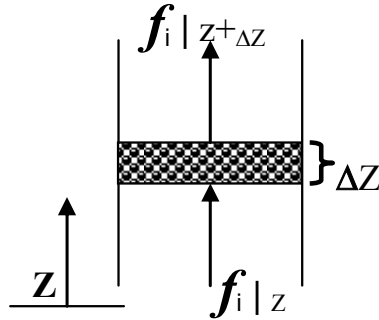
- Los pesos moleculares de cada una de las especies son aproximadamente constantes y en el caso de los pseudocomponentes, los pesos moleculares tomarán valores promedios.
- Se considera que las constantes de velocidad de reacción obedecen a la expresión de Arrhenius.
- La velocidad de reacción para las reacciones donde interviene el gasóleo es de segundo orden con respecto al gasóleo y todas las demás se considerarán de primer orden con respecto al reactivo.
- Todas las reacciones se consideran irreversibles.
- El área transversal del reactor es aproximadamente constante.
- La desactivación del catalizador afecta en igual proporción a todas las reacciones y obedece a una expresión tipo Voorhies.
- La fase gaseosa se comporta como una mezcla de gases ideales.
- El carbón Coradson que originalmente viene con el gasóleo alimentado se fija en el catalizador como coque una vez que las dos fases entran en contacto.
- El perfil de temperatura experimental es ajustado mediante un procedimiento de interpolación cúbica conocido como spline (herramienta de MATLAB) usando los datos experimentales reportados por las termocuplas posicionadas en el reactor a diferentes alturas.
- Los coeficientes estequiométricos para las diferentes reacciones se expresarán como una relación de pesos moleculares (ver anexo A): $\alpha_{i,j} = \frac{(MW)_i}{(MW)_j}$

2.2 FORMULACIÓN DEL MODELO

Para la formulación del modelo se planteó un balance molar para el coque y otro para la fase gaseosa en un elemento diferencial de volumen tal como se observa en la Figura 11. A continuación se muestra el desarrollo de los balances molares y el método de cálculo de las diferentes variables involucradas en cada uno de ellos.

2.2.1. Balance molar de la fase gaseosa

Figura 11. Balance molar de la fase gaseosa en un elemento diferencial de volumen.



Si se considera que no existe acumulación (estado estable) en ΔZ tenemos:

$$f_i|_z - f_i|_{z+\Delta z} + r_i(M_{CAT})|_{\Delta z} = 0 \quad 12.$$

Donde:

$$r_i [=] \frac{\text{kmol de } i}{\text{kg cat} \cdot \text{s}} \quad \text{Donde } i \text{ es un contador de pseudocomponentes; } i=1,2,\dots,5$$

$$f_i \text{ es el flujo molar de la especie } i \text{ expresado en } \left[\frac{\text{kmol de } i}{\text{s}} \right]$$

La masa del catalizador (M_{CAT}) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$(M_{CAT})|_{(\Delta z)} = \rho_B A \Delta Z = \rho_P (1 - \varepsilon) A \Delta Z \quad [\text{kg}] \quad 13.$$

Donde: ρ_B es la densidad aparente del catalizador (kg/m^3).

ρ_P Densidad de partícula del catalizador (kg/m^3).

ε Fracción vacía.

Reemplazando la ecuación 13 en la ecuación 12 se tiene:

$$f_i|_z - f_i|_{z+\Delta Z} + r_i \rho_p (1 - \varepsilon) A \Delta Z = 0 \quad 14.$$

Dividiendo por el elemento diferencial de altura, ΔZ , y tomando el límite cuando este tiende a cero tenemos:

$$\lim_{\Delta Z \rightarrow 0} \frac{f_i|_z - f_i|_{z+\Delta Z}}{\Delta Z} + r_i \rho_p (1 - \varepsilon) A = 0 \quad 15.$$

Recurriendo al concepto de diferencial para transformar este límite encontramos que:

$$\frac{df_i}{dZ} = \rho_p (1 - \varepsilon) A r_i \quad 16.$$

Para cambiar flujo molar a flujo másico se multiplica (16) por el peso molecular del pseudocomponente i (MW_i):

$$\frac{dF_i}{dZ} = \rho_p (1 - \varepsilon) A MW_i r_i \quad \text{donde } F_i = (f_i MW_i) [=] \frac{\text{kg del pseudocomponente } i}{s} \quad 17.$$

2.2.2 Balance molar para el coque en un elemento diferencial de volumen. Partiendo de las mismas consideraciones iniciales obtenemos las siguientes ecuaciones:

$$f_{Coq}|_z - f_{Coq}|_{z+\Delta Z} + r_{Coq} (M_{Cat})|_{\Delta Z} = 0 \quad 18.$$

$$f_{Coq}|_z - f_{Coq}|_{z+\Delta Z} + \rho_p (1 - \varepsilon) A r_{Coq} \Delta Z = 0 \quad 19.$$

$$\lim_{\Delta Z \rightarrow 0} \frac{f_{Coq}|_z - f_{Coq}|_{z+\Delta Z}}{\Delta Z} + \rho_p (1 - \varepsilon) A r_{Coq} = 0 \quad 20.$$

$$-\frac{d}{dZ}(f_{Coq}) + \rho_p (1 - \varepsilon) A r_{Coq} = 0 \quad 21.$$

Donde $f_{Coq} [=] \frac{\text{kmol de coque}}{s}$ y $r_{Coq} [=] \frac{\text{kmol coque}}{\text{kg catalizador} * s}$

$$\frac{d}{dZ}(f_{coq}) = \rho_P (1 - \varepsilon) A r_{Coq} \quad 22.$$

Transformando el flujo molar a un flujo másico:

$$\frac{d}{dZ}(f_{coq} MW_{coq}) = \rho_P (1 - \varepsilon) A r_{Coq} MW_{coq} \quad 23.$$

$$F_{coq} = (f_{coq} MW_{coq}) \quad [=] \quad \frac{\text{kg de coque}}{s} \quad 24.$$

$$F_{Coq} = C_{Coq} F_{cat} \quad \text{con : } C_{Coq} [=] \frac{\text{kg coque}}{\text{kg catalizador}} \quad \text{y } F_{cat} [=] \frac{\text{kg catalizador}}{s}$$

Considerando el flujo de catalizador constante tenemos:

$$\frac{dC_{Coq}}{dZ} = \frac{\rho_P (1 - \varepsilon) A (MW)_{Coq}}{F_{cat}} r_{Coq} \quad 25.$$

Para el cálculo de la fracción vacía se tendrá en cuenta las relaciones presentadas en la siguiente sección.

2.2.3. Cálculo de la fracción vacía. La fracción vacía dentro del reactor se calcula según la siguiente expresión:

$$\varepsilon = \frac{\frac{F_f}{\rho_f}}{\frac{F_f}{\rho_f} + \frac{F_s}{\rho_P}} \quad 26.$$

Donde F_s es el flujo másico de la fase sólida, y esta dada por : $F_s = F_{cat} (1 + C_{Coq})$

$F_f = \sum_i F_i$ donde F_f es el flujo másico total de la fase gaseosa y F_i es el flujo másico de cada especie presente en la fase gaseosa.

Las ecuaciones (17) y (25) representan la variación de flujo y concentración de cada uno de los seudocomponentes durante la reacción; para los cuatro seudocomponentes gaseosos

se utiliza la ecuación (17) con la única variación en la expresión de la velocidad de reacción del seudocomponente al que se está haciendo referencia.

$$r_i = \left[\frac{\text{kmol de } i}{\text{kg de catalizador} \cdot s} \right] \text{ Donde } i \text{ es un contador de seudocomponentes; } i = 1, 2, \dots, 5$$

El grupo de ecuaciones presentado a continuación representa cada una de las velocidades de reacción de los seudocomponentes del esquema cinético seleccionado.

2.2.4. Cálculo de la concentración de cada una de las especies

$$C_i = \frac{\omega_i \rho_f}{MW_i} \text{ donde } C_i \text{ es la concentración del seudocomponente } i \text{ en } \frac{\text{kmol de } i}{\text{m}^3} \quad 27.$$

La fracción másica de cada uno de los seudocomponentes que forman parte de la fase gaseosa (gasóleo, gasolina, GLP y gas seco) y también del Nitrógeno y el vapor de agua se calculará de la siguiente forma:

$$\text{Fracción másica de la especie } i : \quad \omega_i = \frac{F_i}{\sum_{i=1}^6 F_i} \quad 28.$$

$$\text{Densidad de la fase gaseosa :} \quad \rho_f = \frac{P_{riser} \overline{MW}}{RT} \quad 29.$$

$$\text{Peso molecular promedio molar para la fase gaseosa} \\ \text{donde } x_i \text{ es la fracción mol del seudocomponente } i : \quad \overline{MW} = \sum_{i=1}^6 x_i MW_i \quad 30.$$

$$\text{Coeficiente estequiométrico de las reacciones :} \quad \alpha_{i,j} = \frac{MW_i}{MW_j} \quad 31.$$

Función de desactivación del catalizador: $\varphi = \exp(-k_d C_c)$ 32.

$$k_d [=] \frac{\text{kg catalizador}}{\text{kg coque}}$$

2.2.5. Expresiones para la velocidad de reacción. Cada una de las ecuaciones para los diferentes pseudocomponentes es función de los parámetros cinéticos de la ecuación de Arrhenius, la temperatura, la velocidad de desactivación del catalizador y la concentración molar de los pseudocomponentes que intervienen en la reacción, así como también de sus pesos moleculares.

$$r_1 = -(k_{1,2} + k_{1,3} + k_{1,4} + k_{1,5}) C_1^2 \varphi \quad \text{donde } k_{1,i} \text{ está dado en } \left[\frac{m^6}{\text{kmol} * \text{kgcat} * s} \right] \quad 33.$$

$$r_2 = [\alpha_{1,2} k_{1,2} C_1^2 - (k_{2,3} + k_{2,4}) C_2] \varphi \quad \text{donde } k_{2,3} \text{ y } k_{2,4} \text{ estas dadas en } \left[\frac{m^3}{\text{kgcat} * s} \right] \quad 34.$$

$$r_3 = [\alpha_{1,3} k_{1,3} C_1^2 + \alpha_{2,3} k_{2,3} C_2 - k_{3,4} C_3] \varphi \quad \text{donde } k_{3,4} \text{ está dada en } \left[\frac{m^3}{\text{kgcat} * s} \right] \quad 35.$$

$$r_4 = [\alpha_{1,4} k_{1,4} C_1^2 + \alpha_{2,4} k_{2,4} C_2 + \alpha_{3,4} k_{3,4} C_3] \varphi \quad 36.$$

$$r_5 = [\alpha_{1,5} k_{1,5} C_1^2] \varphi \quad 37.$$

$$k_{i,j} = A_{i,j} \exp\left(-\frac{E_{i,j}}{RT}\right) \quad \text{donde T es la temperatura y es una función de la posición dentro del reactor.} \quad 38.$$

2.2.6. Modelo matemático planteado. La ecuación 17 modificada para cada uno de los cuatro componentes gaseosos (mediante las ecuaciones 33, 34, 35 y 36) y la ecuación 25 (combinada con la ecuación 37) para el coque forman un sistema de cinco ecuaciones diferenciales ordinarias que al integrarse simulan como varía la composición de cada pseudocomponente con el avance del catalizador desde la entrada del reactor hasta la salida de él, lugar donde se considera que la reacción termina.

$$\frac{dF_i}{dZ} = \rho_p (1 - \varepsilon) A MW_i r_i \text{ Para } i = 1, 2, 3, 4 \text{ (gasóleo, gasolina, GLP y gas} \quad 17.$$

seco)

$$\frac{dC_{Coq}}{dZ} = \frac{\rho_p (1 - \varepsilon) A (MW)_{Coq}}{F_{cat}} r_{Coq} \quad 25.$$

Partimos de un grupo de parámetros conocidos para la ecuación de Arrhenius y la función de desactivación, planteando un sistema de ecuaciones diferenciales constituido por las ecuaciones 17 y 25 de la siguiente forma:

$$\frac{dF_i}{dZ} = f(z, F_1, F_2, F_3, F_4, C_c, T \dots) \quad \text{Donde } i = 1, 2, \dots, 4$$

$$\frac{dC_c}{dZ} = f(z, F_1, F_2, F_3, F_4, C_c, T \dots) \quad \text{Para el coque.}$$

El método de solución de este sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODES) utilizado en este trabajo es el método de Runge-Kutta de 4º orden.

2.3 REPARAMETRIZACIÓN

Un problema crucial en la estimación de los parámetros cinéticos de un modelo a partir de datos experimentales es la alta correlación (dependencia) que puede existir entre los parámetros. Se ha demostrado que puede existir una alta correlación entre los estimados del factor preexponencial (A_0) y la energía de activación (E) de la expresión de Arrhenius para una constante de velocidad dada (k) (13). Para abordar este problema se han realizado diferentes estudios que buscan disminuir la correlación entre los parámetros del modelo. Pritchard et al (1975) (19) y Anil et al (1985) (1) demostraron que la técnica de reparametrización permite reducir la correlación entre los estimados. Anil et al compararon dos modelos para la velocidad de reacción de hidrogenación del etileno: Uno con los parámetros originales (1) y el otro con una reparametrización de los mismos (2). Ellos concluyeron que el modelo reparametrizado permitía estimar los parámetros con una menor

desviación (incertidumbre), además notaron que los parámetros del modelo reparametrizado convergían a un valor determinado cuando estos eran estimados secuencialmente, lo cual no ocurría con el modelo original.

Adicionalmente la reparametrización (en forma exponencial) permite asegurar valores no negativos para el factor preexponencial y la energía de activación de la expresión de Arrhenius. Nótese que la reparametrización sólo se efectúa sobre la magnitud de los parámetros originales sin alterar sus unidades. En este trabajo se ha decidido usar la técnica de reparametrización, bajo la premisa de que ésta reduce la correlación entre los parámetros del modelo y además disminuye la región de confianza de los estimados.

La reparametrización usada en este trabajo es representada por las siguientes ecuaciones:

$$A_{i,j} = \exp(a_{i,j}) \quad 44.$$

$$E_{i,j} = \exp(e_{i,j}) \quad 45.$$

Donde $a_{i,j}$ es el factor preexponencial adimensional de la expresión de Arrhenius y $e_{i,j}$ es la energía de activación adimensional de la constante de velocidad de reacción $k_{i,j}$. Haciendo uso de las anteriores ecuaciones, se obtiene las siguientes expresiones para las constantes de velocidad de reacción:

$$k_{1,2} = \exp(a_{1,2}) \exp\left(\frac{-\exp(e_{1,2})}{RT}\right) \quad 46.$$

$$k_{1,3} = \exp(a_{1,3}) \exp\left(\frac{-\exp(e_{1,3})}{RT}\right) \quad 47.$$

$$k_{1,4} = \exp(a_{1,4}) \exp\left(\frac{-\exp(e_{1,4})}{RT}\right) \quad 48.$$

$$k_{1,5} = \exp(a_{1,5}) \exp\left(\frac{-\exp(e_{1,5})}{RT}\right) \quad 49.$$

$$k_{2,3} = \exp(a_{2,3}) \exp\left(\frac{-\exp(e_{2,3})}{RT}\right) \quad 50.$$

$$k_{2,4} = \exp(a_{2,4}) \exp\left(\frac{-\exp(e_{2,4})}{RT}\right) \quad 51.$$

$$k_{3,4} = \exp(a_{3,4}) \exp\left(\frac{-\exp(e_{3,4})}{RT}\right) \quad 52.$$

$$\varphi = \exp(-\exp(\eta) C_c) \quad \text{Donde } k_d = \exp(\eta) \quad 53.$$

Estas ecuaciones sólo representan la magnitud de los parámetros originales ($k_{i,j}$ y k_d), las unidades de estos parámetros siguen siendo las definidas anteriormente; η es la constante de desactivación adimensional del catalizador

2.4 DATOS EXPERIMENTALES Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

La función objetivo, como se explicó en la sección 1.5.1, es la suma ponderada de los residuos al cuadrado, siendo éste residuo la suma de las diferencias entre los rendimientos observados experimentalmente y los calculados mediante el modelo desarrollado para cada una de las condiciones experimentales a la cual se efectuó cada experimento.

En la sección anterior se mencionó la utilización del método de Runge-Kutta de cuarto orden para la integración del sistema de ecuaciones diferenciales que definen el modelo. La solución del modelo se lleva a cabo usando las herramientas programadas en MATLAB 6.5 para el manejo de sistemas de Ecuaciones diferenciales ordinarias (ode45). La solución del modelo necesita como datos de entrada las condiciones experimentales a las que se realizaron las pruebas (ver anexo D) y los parámetros cinéticos. Permitiendo obtener una matriz de rendimientos a la salida del reactor utilizando para la solución del modelo un vector de parámetros iniciales, éste vector es el punto de partida de la optimización.

El método seleccionado para la estimación de parámetros (sección 1.5.2), es el de Levenberg-Marquardt según las recomendaciones dadas por Bard (10). El algoritmo de este método de optimización es presentado en el anexo C.

Para la estimación de parámetros es necesario contar con un grupo de datos experimentales a los cuales se busca ajustar el modelo. El grupo de datos experimentales limita la

aplicabilidad de los parámetros estimados, pues la confiabilidad de los mismos permite su cálculo aceptable. El rango operacional en que se mueven las condiciones de las pruebas experimentales permite también definir el rango de operación en donde los parámetros son válidos. Por estas razones se programó un grupo de pruebas experimentales donde se manejara los medios y extremos de las condiciones operacionales permitidas en el equipo piloto.

Las variables independientes en la operación del “riser” de la planta piloto son el flujo de carga, la relación catalizador-aceite (C/O), el flujo de inertes (Nitrógeno) y la temperatura a la salida del reactor. La relación catalizador/aceite se manejó en el rango 6 a 26 kg de catalizador / kg de gasóleo, el flujo de carga (gasóleo) se varió de 500 a 1500 gramos por hora, y el flujo de inertes se varió de 240 a 340 SLPH (litros por hora medidos a condiciones estándar). Las características de la carga y el catalizador usados en las pruebas experimentales se presentan en el anexo B. La temperatura a la salida del reactor se trató de mantener en dos puntos: 533 y 525 °C aproximadamente. La temperatura de entrada del catalizador se encuentra en un rango de 620 y 720 °C. Detalles acerca de los datos experimentales se presentan en el Anexo E. En este anexo se presentan también algunas características del “riser” piloto.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Para la estimación de los parámetros del modelo (en total 15 parámetros cinéticos) se seleccionaron 17 pruebas en la planta piloto (riser), dichas pruebas brindaron la información experimental de los rendimientos de cadaseudocomponente a la salida del reactor para un conjunto de variables independientes del proceso (condiciones experimentales).

Para la optimización de la función objetivo seleccionada (mínima diferencia ponderada entre los rendimientos experimentales y los rendimientos calculados al cuadrado) es necesario el uso de las condiciones experimentales y los rendimientos finales así como de un conjunto de parámetros iniciales que servirán de punto de partida para efectuar el ajuste. Éste conjunto de parámetros iniciales se tomó de la literatura (BLASETTI A. and DE LASA H (4) y ANCHEYTA J. et al (2)), y se referencia en la Tabla 4. Los rendimientos experimentales se presentan en la Tabla 5 (la columna titulada corrida denota un número arbitrario asignado a cada corrida).

Tabla 4. Parámetros Iniciales para la estimación de parámetros.

REACCIÓN	PARÁMETRO	PARÁMETROS REPARAMETRIZADOS	PARÁMETROS SIN REPARAMETRIZACIÓN
1----2	$A_{1,2} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	24.6704	$5,18 \cdot 10^{10}$
	$E_{1,2} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	10.4397	$1.43 \cdot 10^5$
1----3	$A_{1,3} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	24.2183	$3.29 \cdot 10^{10}$
	$E_{1,3} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	10.4640	$1.46 \cdot 10^5$
1----4	$A_{1,4} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	21.0529	$1.39 \cdot 10^9$
	$E_{1,4} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	10.3810	$1.35 \cdot 10^5$
1----5	$A_{1,5} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	17.6486	$4.62 \cdot 10^7$
	$E_{1,5} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	10.1416	$1.06 \cdot 10^5$
2-----3	$A_{2,3} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	9.3620	$1.16 \cdot 10^4$
	$E_{2,3} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	9.9845	$9.07 \cdot 10^4$
2-----4	$A_{2,4} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	0.1271	1.1355
	$E_{2,4} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	10.2257	$1.15 \cdot 10^5$
3-----4	$A_{3,4} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	19.8207	$4.05 \cdot 10^8$
	$E_{3,4} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	10.6024	$1.68 \cdot 10^5$
Para todas las reacciones	$K_d [=] [\text{kg cat}/\text{kg coque}]$	5.6590	286.8745

Cada elemento de la columna titulada “corrida” identifica a un conjunto particular de condiciones experimentales de las variables independientes a las que se realizó el experimento y cada una de las siguientes columnas muestran los rendimientos de los diferentes pseudocomponentes a la salida del reactor para cada corrida. Los detalles de las condiciones experimentales utilizadas en cada corrida se muestra en el anexo E.

Tabla 5. Rendimientos experimentales para cada corrida [fracciones en peso].

CORRIDA	RENDIMIENTOS				
	GASÓLEO	GASOLINA	GLP	GAS SECO	COQUE
1	0.2140	0.4170	0.2470	0.0360	0.0860
2	0.1950	0.4130	0.2770	0.0320	0.0820
3	0.1660	0.3810	0.3060	0.0380	0.1080
4	0.1500	0.3600	0.3140	0.0440	0.1300
5	0.1430	0.3590	0.3030	0.0470	0.1460
6	0.2430	0.4570	0.2100	0.0340	0.0550
7	0.2450	0.4400	0.2090	0.0340	0.0720
8	0.1930	0.4250	0.2390	0.0380	0.1030
9	0.1820	0.4170	0.2480	0.0410	0.1110
10	0.2460	0.4570	0.1830	0.0290	0.0840
11	0.2190	0.4580	0.2210	0.0340	0.0670
12	0.2790	0.4110	0.2110	0.0390	0.0600
13	0.1920	0.4290	0.2360	0.0390	0.1030
14	0.1690	0.4030	0.2620	0.0440	0.1210
15	0.2390	0.4760	0.1960	0.0400	0.0490
16	0.2430	0.4680	0.1820	0.0310	0.0750
17	0.2060	0.4380	0.2240	0.0390	0.0930

Entonces como datos de partida se tienen: el vector de parámetros iniciales (Tabla 4), las condiciones experimentales de cada uno de los 17 experimentos (Anexo E), los rendimientos experimentales de los productos (Tabla 5) y a partir de estos datos, utilizando las ecuaciones 9, 10 y 11 se obtuvo el vector de pesos: $W = [0.01196, 0.02496, 0.01264, 0.91943, 0.03099]$; este conjunto total de datos permite iniciar la rutina de optimización y estimar los parámetros más adecuados que ajusten el modelo cinético elegido (Modelo 1 ver Figura 10) a los datos experimentales.

Mediante el procedimiento descrito en el capítulo anterior se encontró un vector de parámetros estimados que se presenta en la Tabla 6; para estos parámetros la función objetivo es $\psi_{\min.} = 9.28 \cdot 10^{-4}$.

Tabla 6. Parámetros estimados para el Modelo 1 (utilizando pesos estadísticos experimentales).

REACCIÓN	PARÁMETRO	VALOR	*k = Constante de velocidad de reacción a 823 K
1----2	$A_{1,2} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	$1,062 \cdot 10^8$	141.125
	$E_{1,2} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	$2,213 \cdot 10^4$	
1----3	$A_{1,3} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	$9,366 \cdot 10^8$	49.874
	$E_{1,3} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	$2,739 \cdot 10^4$	
1----4	$A_{1,4} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	$7,708 \cdot 10^7$	9.668
	$E_{1,4} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	$2,599 \cdot 10^4$	
1----5	$A_{1,5} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	$1,368 \cdot 10^{11}$	18.412
	$E_{1,5} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	$3,717 \cdot 10^4$	
2-----3	$A_{2,3} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	8,784	0.0263
	$E_{2,3} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	$9,503 \cdot 10^3$	
2-----4	$A_{2,4} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	$4,053 \cdot 10^3$	0
	$E_{2,4} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	$1,425 \cdot 10^6$	
3-----4	$A_{3,4} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	1,932	0.0020
	$E_{3,4} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	$1,124 \cdot 10^4$	
Para todas las reacciones	$K_d [=] [\text{kg cat}/\text{kg coque}]$	255,47	-----

* Las unidades de las diferentes constantes cinéticas, son las del factor de frecuencia correspondiente.

El error relativo máximo, promedio y mínimo entre los rendimientos experimentales y los calculados por el modelo (utilizando los parámetros estimados, ver Tabla 6) son los siguientes:

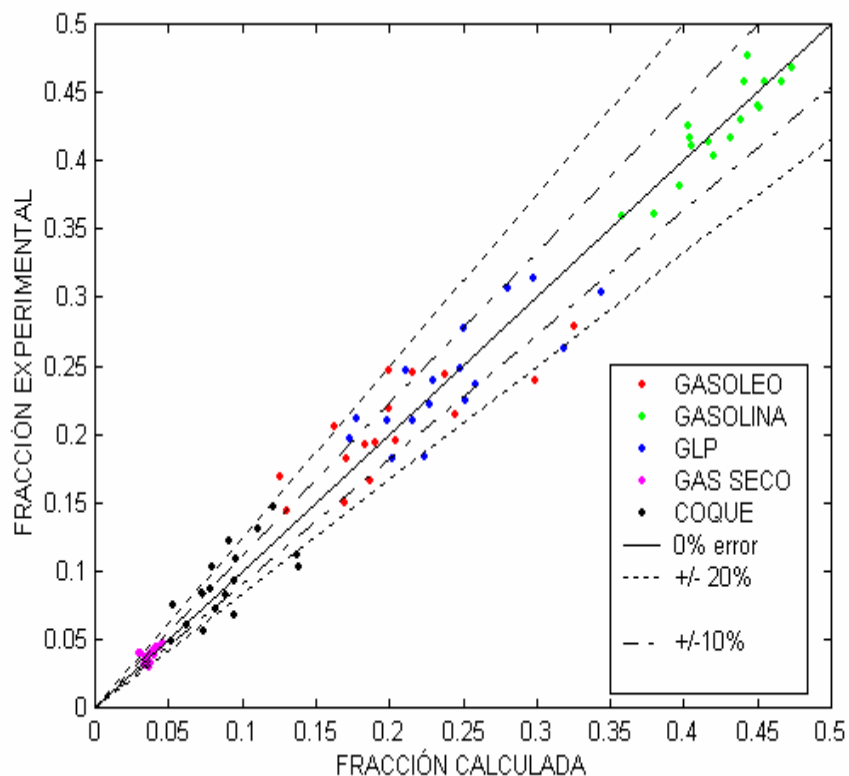
Tabla 7. Errores relativos del ajuste del Modelo 1 (usando pesos estadísticos experimentales).

% ERROR RELATIVO	GASOLEO	GASOLINA	GLP	GAS SECO	COQUE
MÁXIMO	25.7	6.77	22.48	26.12	40.67
PROMEDIO	11.7	2.98	10.06	8.27	18.32
MINIMO	1.24	0.30	0.08	0.20	1.76

Observando los resultados anteriores, se aprecia que el modelo predice con buena precisión el rendimiento de la gasolina y que por el contrario la predicción del rendimiento del coque

es lejana a los valores medidos experimentalmente. Para una clara visualización del ajuste del modelo a los rendimientos experimentales se construyó una Figura de paridad (ver Figura 12) entre los rendimientos experimentales y los calculados por el modelo donde se muestran líneas de diferentes porcentajes de error. En esta Figura se puede observar la poca dispersión en la predicción de la gasolina (todos los puntos en el rango del $\pm 10\%$ de error relativo) y del gas seco comparada con la dispersión en la predicción del gasóleo, GLP, y coque (41.18 % de los puntos por fuera del $\pm 20\%$ de error relativo)

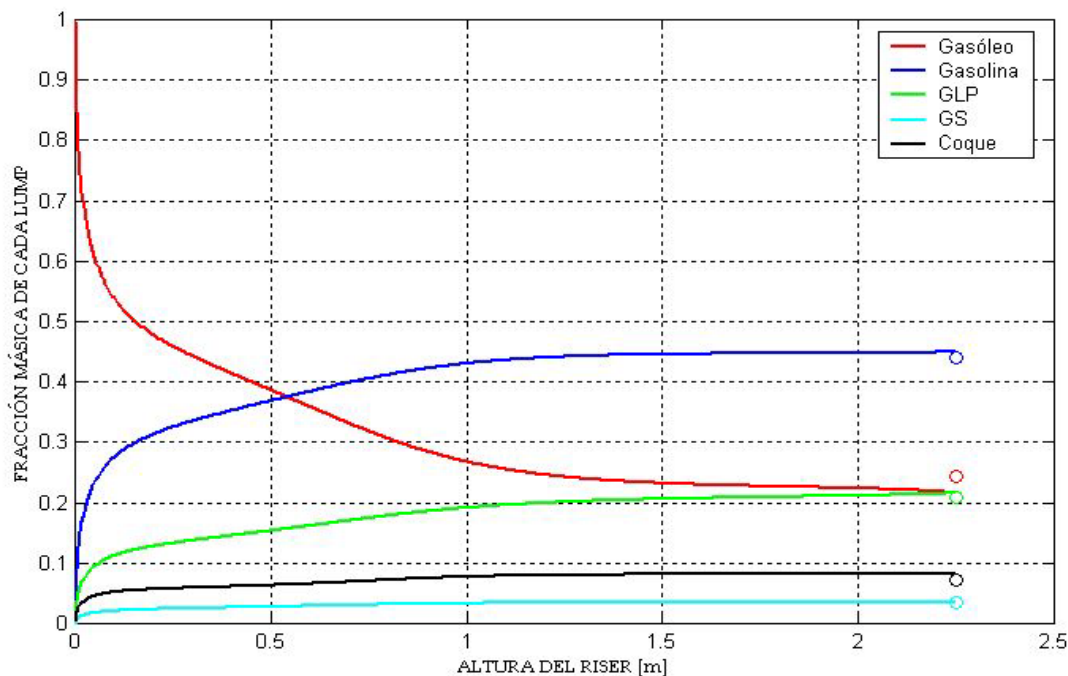
Figura 12: Paridad entre los rendimientos experimentales y los predichos por el Modelo 1 (usando pesos estadísticos experimentales).



En la Figura 13 se presenta la variación de los rendimientos de los diferentes pseudocomponentes con la altura del reactor para la corrida 5. No existen datos experimentales que permitan comprobar este perfil axial (predicho por el modelo) de los rendimientos, sin embargo estos perfiles muestran la misma tendencias que se observa en la literatura (13). También se puede observar que el modelo predice en forma aceptable los rendimientos a la salida del reactor (representados por los círculos a color).

Con el fin de determinar la dependencia del ajuste del modelo respecto al vector de pesos utilizado en la estimación de los parámetros, se calculó un nuevo vector de pesos a partir de los datos de repetibilidad de la planta piloto de los últimos tres años (2002, 2003 y 2004). Estos datos son réplicas de un único experimento (usando la misma carga y el mismo catalizador) efectuadas en diferentes épocas del año y tienen como objetivo determinar el buen o mal funcionamiento de la planta piloto además de brindar información acerca del error experimental. El vector de pesos utilizando estos datos (pesos estadísticos de repetibilidad) se estimó mediante la ecuación 9 y los valores encontrados fueron: $W = [0.02191, 0.02153, 0.0894, 0.6318, 0.2354]$.

Figura 13. Perfil axial de rendimientos calculado por el Modelo 1.



Los parámetros estimados utilizando este vector de pesos se presentan en la Tabla 8 obteniéndose para ellos un valor mínimo de la función objetivo de: $\psi_{\min.} = 3.02 \cdot 10^{-3}$. Los errores relativos y la gráfica de paridad del ajuste del modelo se presentan en la Tabla 9 y la Figura 14 respectivamente.

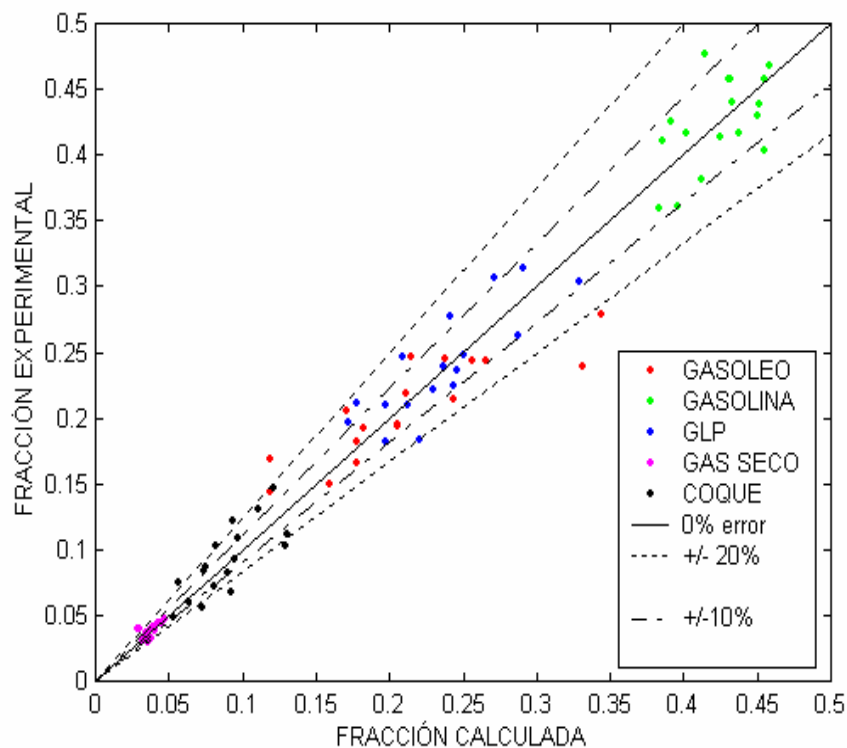
Tabla 8. Parámetros estimados para el Modelo 1(utilizando pesos estadísticos de repetibilidad).

REACCIÓN	PARÁMETRO	VALOR	*k =Constante de velocidad de reacción a 823 K
1----2	$A_{1,2} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	$6.907 \cdot 10^7$	201.3728
	$E_{1,2} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	$2.0843 \cdot 10^4$	
1----3	$A_{1,3} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	$7.7773 \cdot 10^8$	84.0534
	$E_{1,3} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	$2.6231 \cdot 10^4$	
1----4	$A_{1,4} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	$6.1874 \cdot 10^7$	14.3643
	$E_{1,4} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	$2.4981 \cdot 10^4$	
1----5	$A_{1,5} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	$3.8100 \cdot 10^{10}$	28.8421
	$E_{1,5} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	$3.4344 \cdot 10^4$	
2----3	$A_{2,3} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	$1.9545 \cdot 10^{-2}$	0.0178
	$E_{2,3} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	$1.5197 \cdot 10^2$	
2----4	$A_{2,4} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	$4.0537 \cdot 10^3$	0
	$E_{2,4} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	$1.4249 \cdot 10^6$	
3----4	$A_{3,4} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	$2.7394 \cdot 10^2$	0.0034
	$E_{3,4} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	$1.8479 \cdot 10^4$	
Para todas las reacciones	$K_d [=] [\text{kg cat}/\text{kg coque}]$	325.64	-----

Tabla 9. Errores Relativos del ajuste del Modelo 1(usando pesos estadísticos de repetibilidad).

% ERROR RELATIVO	GASOLEO	GASOLINA	GLP	GAS SECO	COQUE
MÁXIMO	38.49	12.97	20.77	27.24	38.31
PROMEDIO	12.03	5.91	8.74	7.85	16.80
MINIMO	2.56	0.50	1.02	0.11	1.65

Figura 14: Paridad entre los rendimientos experimentales y los predichos por el Modelo 1 (usando pesos estadísticos de repetibilidad).



Al comparar las Tablas 7 y 9 se puede observar que el ajuste del modelo utilizando pesos estadísticos de repetibilidad permite mejorar la predicción del coque y el GLP, pero los errores relativos en la predicción del gasóleo, gasolina y gas seco aumentan respecto al ajuste del modelo utilizando pesos estadísticos experimentales. Por tanto no se puede recomendar el uso preferencial de uno u otro vector de pesos estadísticos. Luego la elección del vector de pesos dependerá de la importancia que el usuario de a la predicción del rendimiento de los diferentes pseudocomponentes.

El modelo seleccionado (Modelo 1), sólo considera la producción de coque a partir del gasóleo. Sin embargo el coque puede producirse además por el craqueo de la gasolina y el GLP. Se observa en las Tablas 6 y 8 que la constante de velocidad de reacción para la producción de gas seco a partir de gasolina, evaluada a 550 °C es cero (esto también se cumple para una temperatura de 600 °C). Estas situaciones permiten proponer dos nuevos esquemas de reacción para el modelo seleccionado (sin alterar el número de parámetros a determinar) que permitan considerar el craqueo de la gasolina y el GLP a coque sin tener

en cuenta el craqueo de la gasolina a gas seco. Estos nuevos esquemas de reacción se muestran en las Figuras 15 y 16. La diferencia entre estos esquemas de reacción es que en el Modelo 2 el coque es producido a partir del craqueo del gasóleo y la gasolina, mientras que en el Modelo 3 el coque se produce a partir del craqueo del gasóleo y el GLP.

Figura 15. Modelo 2.

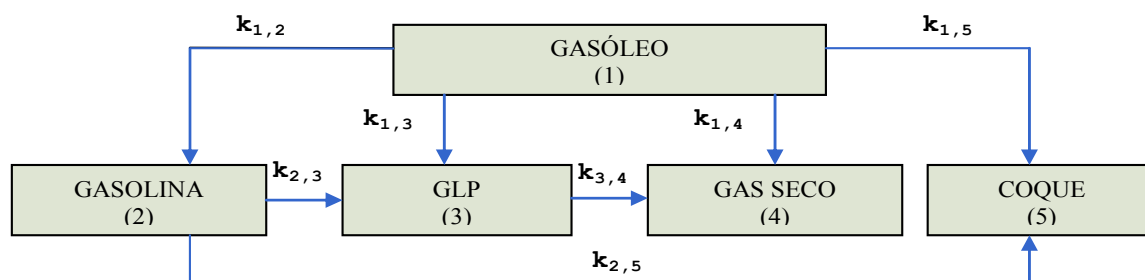
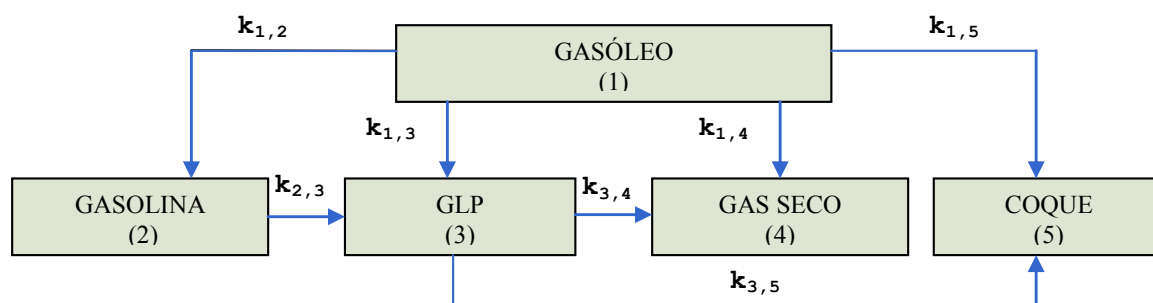


Figura 16. Modelo 3.



Estos nuevos modelos se ajustaron a los datos experimentales utilizando tanto el vector de pesos experimentales como el de pesos estadísticos de repetibilidad. Los parámetros estimados para los modelos 2 y 3 se presentan en las Tablas 10 y 11 respectivamente.

Tabla 10. Parámetros estimados para el Modelo 2.

REACCIÓN	PARÁMETRO	VALOR	k =Constante de velocidad de reacción a 823 K
1----2	A _{1,2} [=] m ⁶ /(kmol*kg cat*s)	2.69*10 ⁵ a	328.30*
		3.14*10 ⁵ b	
1----2	E _{1,2} [=]kJ/(kmol)	1.097*10 ⁴ a	277.13
		3.03*10 ⁴ b	
1----3	A _{1,3} [=] m ⁶ /(kmol*kg cat*s)	2.03*10 ⁵ a	108.08*
		6.165*10 ⁹ b	
1----3	E _{1,3} [=]kJ/(kmol)	1.23*10 ⁴ a	81.04
		2.97*10 ⁴ b	
1----4	A _{1,4} [=] m ⁶ /(kmol*kg cat*s)	1.83*10 ⁴ a	19.35*
		8.13*10 ⁷ b	
1----4	E _{1,4} [=]kJ/(kmol)	1.12*10 ⁴ a	15.54
		2.53*10 ⁴ b	
1----5	A _{1,5} [=] m ⁶ /(kmol*kg cat*s)	4.44*10 ³ a	0.65*
		5.79*10 ⁷ b	
1----5	E _{1,5} [=]kJ/(kmol)	1.45*10 ⁴ a	1.25
		2.88*10 ⁴ b	
2-----3	A _{2,3} [=] m ³ /(kg cat*s)	4.19 a	0.06*
		1.68*10 ⁴ b	
2-----3	E _{2,3} [=]kJ/(kmol)	7.03*10 ³ a	0.07
		2.04*10 ⁴ b	
2-----5	A _{2,5} [=] m ³ /(kg cat*s)	2.28*10 ⁵ a	0.09*
		1.272 b	
2-----5	E _{2,5} [=]kJ/(kmol)	9.10*10 ³ a	0.07
		8.424*10 ³ b	
3-----4	A _{3,4} [=] m ³ /(kg cat*s)	1.87*10 ⁴ a	0.01*
		3.24*10 ⁷ b	
3-----4	E _{3,4} [=]kJ/(kmol)	2.39*10 ⁴ a	0.01
		3.539*10 ⁴ b	
Para todas las reacciones	kd [=][kg cat/kg coque]	552.8 a	-----
		522.91 b	

a parámetro estimado utilizando pesos estadísticos experimentales.

b parámetro estimado utilizando pesos estadísticos de repetibilidad;

* k calculada con pesos estadísticos experimentales(las unidades de las diferentes constantes de velocidades de reacción son las mismas del factor de frecuencia correspondiente); las otras constantes fueron estimadas usando pesos estadísticos de repetibilidad.

Tabla 11. Parámetros estimados para el Modelo 3.

REACCIÓN	PARÁMETRO	VALOR	k =Constante de velocidad de reacción a 823 K
1----2	$A_{1,2} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	8.21*10 ⁴ a	293.45*
		3.776*10 ⁴ b	
	$E_{1,2} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	9.21*10 ³ a	209.29
		8.496*10 ³ b	
1----3	$A_{1,3} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	7.26*10 ⁵ a	99.32*
		1.37*10 ⁵ b	
	$E_{1,3} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	1.46*10 ⁴ a	73.97
		1.23*10 ⁴ b	
1----4	$A_{1,4} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	1.66*10 ⁴ a	18.52*
		1.52*10 ⁴ b	
	$E_{1,4} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	1.11*10 ⁴ a	13.97
		1.144*10 ⁴ b	
1----5	$A_{1,5} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	6.1707 a	19.69*
		9.81*10 ⁶ b	
	$E_{1,5} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	2.45*10 ⁴ a	19.85
		2.14*10 ⁴ b	
2-----3	$A_{2,3} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	8.39 a	1.07*
		7.98 b	
	$E_{2,3} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	7.13*10 ³ a	0.64
		7.90*10 ³ b	
3-----4	$A_{2,5} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	9.54*10 ⁴ a	0.005*
		3.95*10 ³ b	
	$E_{2,5} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	2.75*10 ⁴ a	0.002
		2.36*10 ⁴ b	
3-----5	$A_{3,4} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	7.79 a	0.13*
		9.98 b	
	$E_{3,4} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	1.05*10 ⁴ a	0.066
		1.20*10 ⁴ b	
Para todas las reacciones	kd [=][kg cat/kg coque]	552.8 a	-----
		522.91 b	

a parámetro estimado utilizando pesos estadísticos experimentales.

b parámetro estimado utilizando pesos estadísticos de repetibilidad.

* k calculada con pesos estadísticos experimentales; las otras constantes fueron estimadas usando pesos estadísticos de repetibilidad.

Los diferentes errores relativos (máximo, medio y mínimo) entre los rendimientos experimentales y los predichos por los modelo 2 y 3 utilizando cada vector de pesos se muestran en las Tabla 12 y 13.

Tabla 12. Errores relativos del ajuste del Modelo 2.

% ERROR RELATIVO	GASOLEO	GASOLINA	GLP	GAS SECO	COQUE
MAXIMO	28.28 ^a	5.79 ^a	27.19 ^a	23.24 ^a	32.55 ^a
	36.67 ^b	9.57 ^b	16.68 ^b	22.63 ^b	32.28 ^b
PROMEDIO	11.82 ^a	2.24 ^a	9.38 ^a	8.59 ^a	12.91 ^a
	16.54 ^b	4.74 ^b	8.98 ^b	9.04 ^b	12.78 ^b
MINIMO	0.39 ^a	0.15 ^a	1.45 ^a	0.15 ^a	1.92 ^a
	0.797 ^b	0.63 ^b	0.15 ^b	0.15 ^b	1.42 ^b

a parámetros estimados utilizando pesos estadísticos experimentales.

b parámetros estimados utilizando pesos estadísticos de repetibilidad.

Tabla 13. Errores relativos del ajuste del Modelo 3.

% ERROR RELATIVO	GASÓLEO	GASOLINA	GLP	GAS SECO	COQUE
MAXIMO	23.66 ^a	4.65 ^a	29.20 ^a	26.50 ^a	36.61 ^a
	26.33 ^b	6.86 ^b	25.85 ^b	27.50 ^b	30.25 ^b
PROMEDIO	10.39 ^a	1.97 ^a	9.17 ^a	7.98 ^a	13.01 ^a
	11.82 ^b	2.60 ^b	9.27 ^b	8.33 ^b	10.23 ^b
MINIMO	0.27 ^a	0.16 ^a	0.72 ^a	0.08 ^a	0.13 ^a
	0.16 ^b	0.44 ^b	2.12 ^b	0.50 ^b	0.42 ^b

a parámetros estimados utilizando pesos estadísticos experimentales.

b parámetros estimados utilizando pesos estadísticos de repetibilidad.

En las Tablas 10 y 11 se nota que algunos parámetros cinéticos cambian considerablemente al modificar el vector de pesos utilizado en el ajuste; sin embargo otros parámetros cambian muy poco. Por lo tanto no hay una dependencia clara de los parámetros con el vector de pesos. Las Tablas 12 y 13 muestran la misma tendencia observada en el ajuste del Modelo 1 en cuanto a la dependencia del ajuste con el vector de pesos utilizado para la estimación de los parámetros. En las Figuras 17, 18, 19 y 20 se muestra la dispersión de los

rendimientos calculados respecto a los experimentales, para cada modelo y para cada vector de pesos utilizados en el ajuste.

Figura 17. Paridad entre los rendimientos experimentales y los predichos por el Modelo 2 (usando pesos estadísticos experimentales).

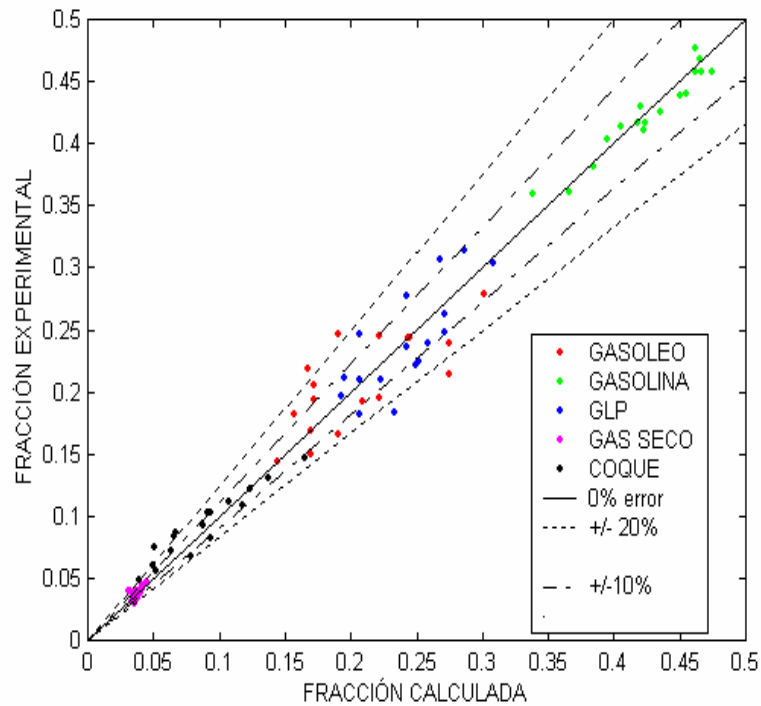


Figura 18. Paridad entre los rendimientos experimentales y los predichos por el Modelo 2 (usando pesos estadísticos de repetibilidad).

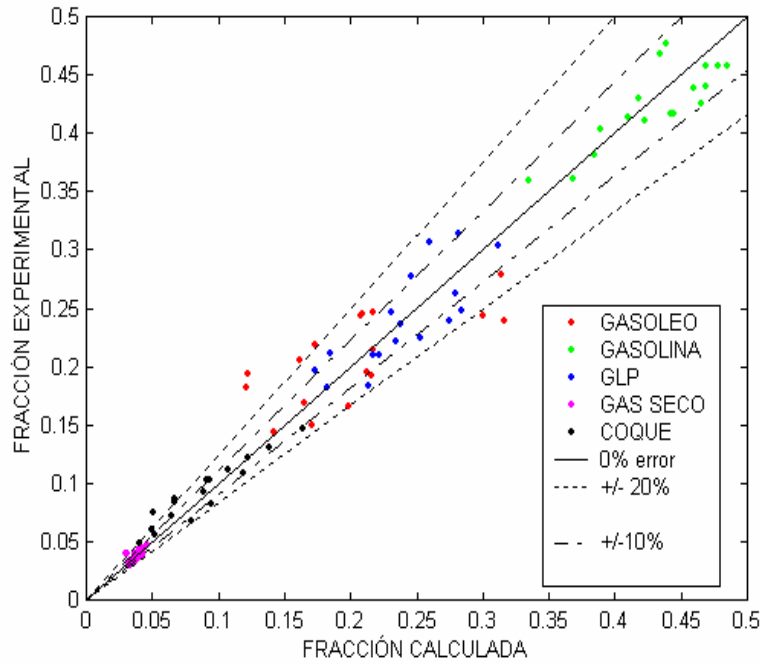


Figura 19. Paridad entre los rendimientos experimentales y los predichos por el Modelo 3 (usando pesos estadísticos experimentales).

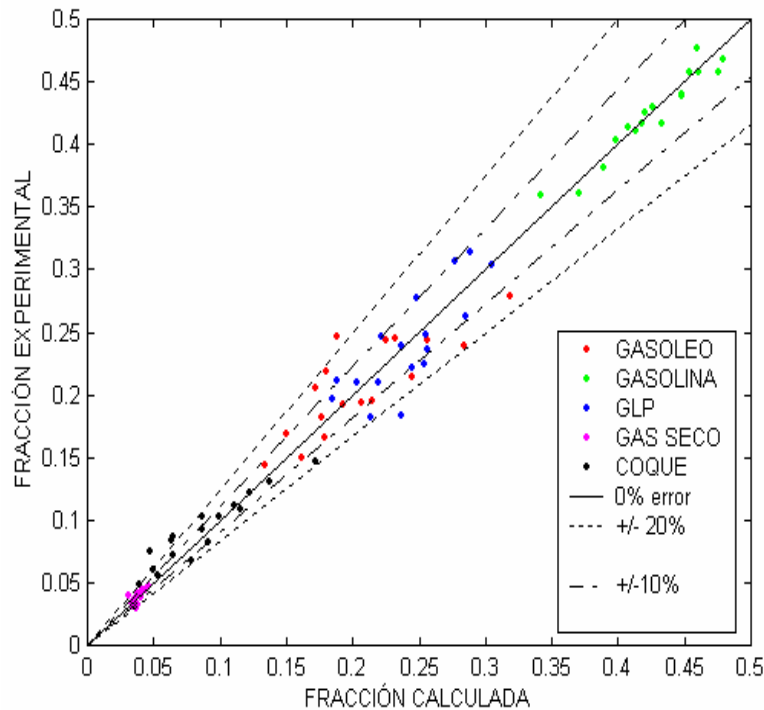
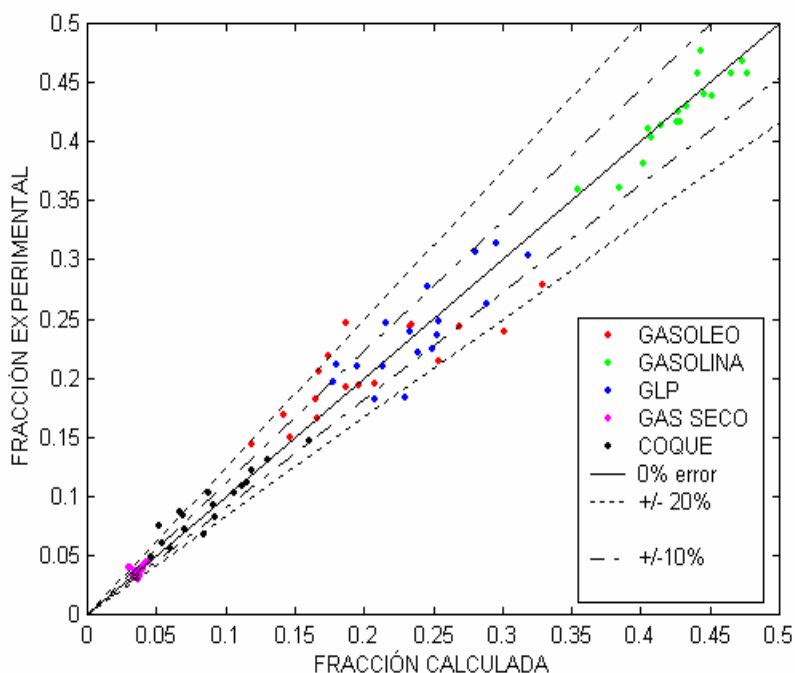


Figura 20. Paridad entre los rendimientos experimentales y los predichos por el Modelo 3 (usando pesos estadísticos de repetibilidad).



En las gráficas anteriores se puede observar que no existe una diferencia apreciable en cuanto a la dispersión de los rendimientos calculados respecto a los experimentales al cambiar el vector de pesos utilizados en el ajuste. También se observa que para el Modelo 3 se presenta menor desviación de los rendimientos calculados respecto a los experimentales (Figuras 19 y 20).

Con el fin de determinar la dependencia de los parámetros estimados con el número de experimentos utilizados en la regresión, se estimaron las constantes cinéticas con 16, 18, 19 y 20 experimentos para el Modelo 1 usando el vector de pesos experimentales. Los resultados se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14. Variación de las constantes cinéticas k_{ij} (a 550°C) con el número de experimentos.

k constante de velocidad de reacción a 823K	Número de corridas experimentales utilizadas para la estimación de parámetros					Media	Desviación Estándar
	16	17	18	19	20		
$k_{1,2}$	141,19	141,13	142,6324	136,26947	136,25143	139.4946	3,013
$k_{2,4}$	0	0	0	0	0	0	0
$k_{1,3}$	49,721	49,873	50,5263	47,76252	47,19361	49.0156	1,450
$k_{1,4}$	9,788	9,669	9,7812	9,33658	9,20801	9.5565	0,268
$k_{1,5}$	18,537	18,412	18,7533	18,19625	18,30679	18.4411	0,215
$k_{2,3}$	0,0260	0,0263	0,0263	0,02581	0,02622	0.0261	$2.1 \cdot 10^{-4}$
$k_{3,4}$	0,0020	0,0020	0,0020	0,00204	0,00222	0.00206	$9 \cdot 10^{-5}$
kd	254,99	255,47	254,2252	246,02583	246,29951	251.4020	4,804

En la Tabla anterior se puede observar que las constantes de velocidades de reacción no varían apreciablemente con el número de experimentos; una muestra de ello son las bajas desviación es estándar de las constantes cinéticas.

3.1 VALIDACIÓN

Partiendo del conjunto de parámetros estimado para el Modelo 1 y usando los pesos estadísticos experimentales (Tabla 6), se evaluó la aplicabilidad del modelo y de los parámetros estimados en el cálculo de los rendimientos de corridas en planta industrial (Tabla 15).

Tabla 15. Condiciones de operación del riser industrial (Orthoflow Barrancabermeja).

Corrida	Flujo de Nitrógeno [kg/s]	Flujo de gasóleo [kg/s]	Flujo de catalizador [kg/s]	Presión en el riser [atm]	Peso Molecular del Gasóleo [kg/kmol]	Temperatura del catalizador [K]	Temperatura del gasóleo [K]	Temperatura del Nitrógeno [K]	Cc [kgcoque/kg catalizador]
1	0.2735	37.31	259.47	1.759	468	982.54	454.88	305.22	0.0022
2	0.2958	35.58	257.92	1.743	461	982.54	454.9	305.22	0.0027
3	0.2965	34.17	248.03	1.758	486	982.54	449.26	305.22	0.0031
4	0.2953	29.63	257.86	1.78	482	982.54	447.3	305.22	0.0024
5	0.2941	39.15	259.06	1.86	479	982.54	454.85	305.22	0.0042
6	0.2907	31.08	255.55	1.83	454	982.54	447.58	305.22	0.0024
7	0.2583	36.15	257.01	1.84	477	982.54	452.11	305.22	0.0034
8	0.0328	41.19	293.49	1.96	486	990.15	456.07	305.22	0.0023
9	0.3661	35.66	274.65	1.81	497	1008.9	450.67	305.22	0.0020
10	0.3663	35.56	274.59	1.86	499	1007.2	452.25	305.22	0.0026

Se consideró que la reacción ocurre a condiciones adiabáticas y se añadió una nueva ecuación diferencial al modelo, correspondiente al balance de energía, para calcular la temperatura de la mezcla reaccionante a lo largo del reactor.

Se considera:

- Una fase homogénea que viaja a la misma velocidad.
- La temperatura de la superficie del catalizador es igual a la del seno de la fase gas.
- La carga sufre vaporización instantánea cuando hace contacto con el catalizador regenerado a la entrada del riser.

Mediante un procedimiento similar al realizado en el capítulo dos, durante el balance de masa se encuentra la siguiente ecuación diferencial que resume el balance de energía del sistema riser:

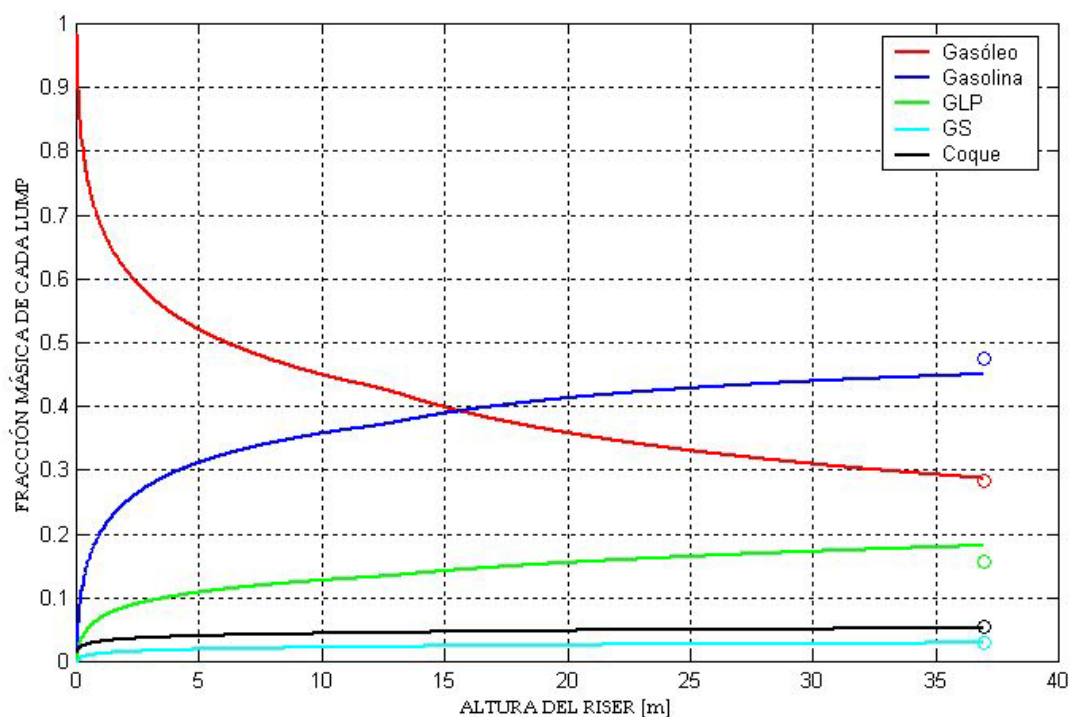
$$\frac{dT}{dz} = \frac{\sum_{j=1}^7 r_j \rho_p (1-\varepsilon) (-\Delta H_j) A}{\sum_{i=1}^4 F_i C_{p_i}} \quad 54.$$

Donde: $(-\Delta H_j)$ es el calor de reacción de cada una de las reacciones de craqueo involucradas, en total seis reacciones (no se incluye la reacción gasolina a gas seco). Los calores de reacción así como las capacidades caloríficas C_{p_i} de los diferentes componentes

son considerados constantes con la temperatura y los valores usados para éstos son reportados en la literatura (4). El modelo se simuló para cada uno de los 10 conjuntos de condiciones experimentales mostradas en la Tabla 15.

En la Figura 21 se observa el perfil del craqueo a lo largo del reactor para la corrida 1, notando un perfil similar a los de literatura (13, 23 y 24), los errores relativos máximos, medios y mínimos de los datos predichos por el modelo son mostrados en la Tabla 16.

Figura 21. Simulación del craqueo catalítico desarrollado en un riser industrial.



La Figura 21 permite observar la coincidencia de los datos de rendimiento experimental (círculos) con los calculados a la salida del reactor para el coque, GLP, gas seco y gasolina (corrida industrial condiciones 1), concluyendo que la predicción de las fracciones másicas de los productos es cercana.

En cuanto a los rendimientos calculados por el modelo comparados con los rendimientos experimentales, se puede concluir mediante la observación de la Figura 22 y la Tabla 16 que el modelo y los parámetros estimados brindan un dato cercano de aquello que podría

ocurrir en planta industrial en cuanto a la producción de gasolina, pero el rendimiento de GLP predicho por el modelo puede encontrarse alejado del valor experimental.

Figura 22. Paridad entre los rendimientos experimentales de planta industrial y los calculados por el Modelo 1 (usando pesos estadísticos).

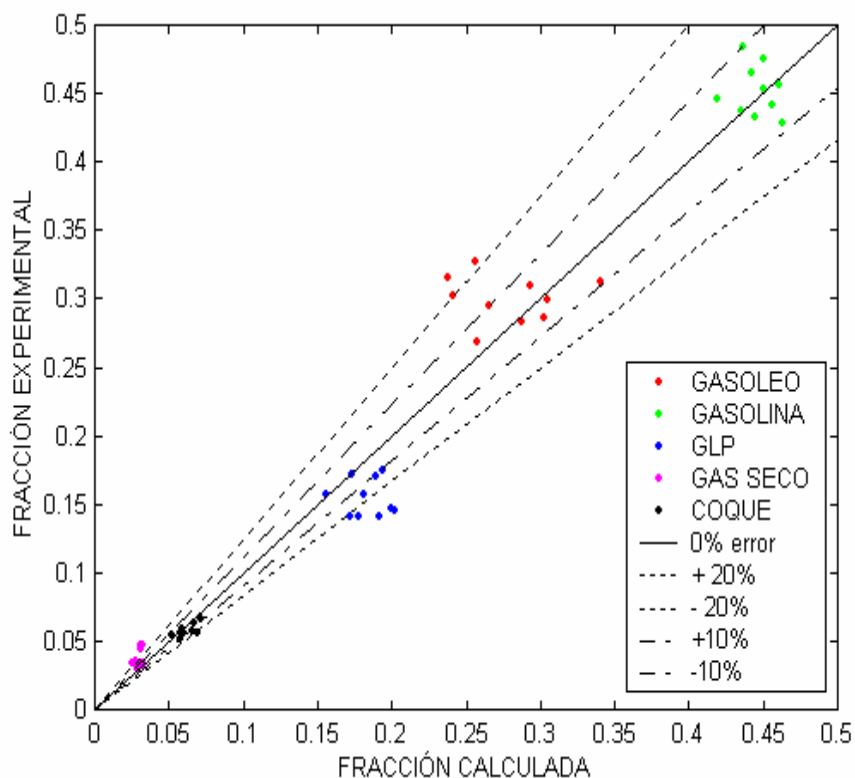


Tabla 16. Error relativo entre los rendimientos calculados por el modelo y los rendimientos en planta industrial.

% ERROR RELATIVO	GASÓLEO	GASOLINA	GLP	GAS SECO	COQUE
MÁXIMO	24,27	9,81	39,15	32,6	24,25
PROMEDIO	10,33	4,22	20,15	17	8,7
MÍNIMO	1,22	0,63	0,2	0,8	0,17

Comparando la Tabla 16 con la 7, se puede observar que la predicción de los rendimientos de gasóleo y coque en planta industrial es cercana a la experimental, mientras que la predicción de gasolina, GLP y gas seco tiene una desviación mayor a la presentada en planta piloto. Aunque existe diferencias en el conjunto catalizador-carga utilizados para la

estimación de parámetros y el de la simulación en planta industrial, se puede notar que el ajuste en los rendimientos no es alejado; es difícil atribuir a un factor específico la razón del buen ajuste pues la complejidad del proceso lo impide, aún así, el tener en cuenta la variación en el peso molecular de la carga y el anexar un grupo de parámetros nuevo (calores de reacción) al ya existente (factores preexponenciales y energías de activación) pueden ser la razón del resultado obtenido.

CONCLUSIONES

- El desarrollo de modelos matemáticos usando datos experimentales obtenidos en planta piloto permite estimar un conjunto de parámetros cinéticos que reproducen de manera aproximada el desarrollo del proceso FCC en planta piloto y en planta industrial a diferentes condiciones de operación para un conjunto catalizador/carga estudiado. Ello permite reducir el número de pruebas experimentales usadas en la evaluación de catalizadores y por consiguiente los gastos operacionales, pues parte del conjunto de datos necesarios para una evaluación de un catalizador puede ser reemplazado por corridas simuladas usando el modelo desarrollado en este estudio.
- La reacción de craqueo gasolina a gas seco en el modelo cinético de cinco pseudocomponentes propuesto por Ancheyta para el conjunto catalizador / carga estudiados puede ser despreciada pues a partir del ajuste del modelo a los datos experimentales se encontró que la constante de velocidad de esta reacción evaluada a 823 K es nula. Por otra parte se encontró que el coque puede ser producido por el craqueo del GLP y la gasolina además del craqueo de la carga (gasóleo). También se notó que el modelo que considera el craqueo de GLP a coque (Modelo 3) presenta un mejor ajuste a los datos experimentales.
- La constante de velocidad de reacción a una temperatura dada es poco dependiente del número de corridas experimentales usadas para la estimación de parámetros; también se notó que el ajuste del modelo a los datos experimentales depende del vector de pesos usado para definir la función objetivo. Pero la elección de un vector u otro está influenciada por el requerimiento de precisión en la predicción del rendimiento de un pseudocomponente en particular.

RECOMENDACIONES

- Se plantea el ajuste de un nuevo esquema de reacción para un modelo de cinco pseudocomponentes en el cual se considere simultáneamente el craqueo de la gasolina y el GLP a coque.
- Para obtener un modelo más detallado de la planta piloto, sería recomendable modelar el regenerador (equipo adjunto al riser) y acoplar los dos equipos con un macromodelo que tenga en cuenta los dos equipos en conjunto.
- Con el objetivo de poder determinar el error experimental asociado a las diferentes variables del proceso, sería provechoso realizar réplicas de los experimentos y hacer un diseño secuencial de experimentos para la estimación de parámetros.
- Los parámetros estimados permiten reproducir los rendimientos experimentales en un rango confiable de precisión, más es importante hacer notar que la respuesta que puede brindar el método de optimización utilizado depende enormemente del conjunto de parámetros iniciales, es por ello que se sugiere realizar la estimación de parámetros usando otro método de optimización como Branch and Bound que realiza optimización global, garantizando así que los valores de los parámetros estimados se encuentran en el mínimo global de la función objetivo.

BIBLIOGRAFÍA

1. AGARWAI Anil and BRISK Michael L. Sequential experimental design for precise parameter estimation. 1. Use of Reparameterization. and 2. Design Criteria. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. Vol. 24 (1985); p. 203-210.
2. ANCHEYTA- Juarez, Jorge₂; LÓPEZ Isunza₃, Felipe and AGUILAR Rodríguez, Enrique. 5-Lump kinetic model for gas oil catalytic cracking. Applied Catalysis A: General 177, (1999); p. 227-235.
3. BARD Yonathan. Nonlinear parameter estimation. Academic Press. San Diego California. (1974); p. 55-104.
4. BLASETTI A. and DE LASA H. FCC Riser unit operated in the heat-transfer mode: kinetic modeling. American Chemical Society. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 36, N° 8, June 15 de (1997); p. 3223-3229.
5. CASTILLO, Edgar Fernando. Simulación y Control del Sistema Reactor-Regenerador del Cracking Catalítico Fluidizado. Tesis (Maestría en Ingeniería Química). Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga Colombia. (1990).
6. CONSTANTINIDES, Alkis and MOSTOUFI, Navid. Numerical methods for chemical engineers with MATLAB applications. Prentice Hall, New Jersey. (1999); p. 449-529.
7. DULESIA, H. New correlations predict FCC feed characterizing parameters. Oil and Gas Journal. (January 13, 1986); p. 51-54.

8. FOGLER, H. Scott. Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas. Tercera Edición. Prentice Hall. México (2001). 3ª Edición; p. 525 – 807.
9. FROMENT, Gilbert. F. and BISCHOFF, Kenneth B. Chemical reactor analysis and design. Second Edition. John Wiley and Sons. New York. (1990); p. 92-101 and p. 567-602.
10. HIMMELBLAU, David. M. Applied nonlinear programming. McGRAW – HILL. New York. (1972); p. 213-217.
11. HIMMELBLAU, David M. Process analysis by statistical methods. Wiley. New York. (1970); p. 190-195.
12. JACOB, M; GROSS, Benjamín and VOLTZ, Sterling et al. A lumping and reaction scheme for catalytic cracking. AIChE Journal. Vol. 22, N° 4. July (1976); p. 701 – 713.
13. LOPES DE OLIVEIRA, Laura. Estimación de parâmetros e avaliação de modelos de craqueamento catalítico. Rio de Janeiro. TESE (M. Sc. Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Coordenação dos programas de Pós-Graduação de Engenharia da Univeridade Universidade Federal do Rio de Janeiro. (Março 1987); p. 1-224.
14. MARQUARDT, Donald W. An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters. Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics Vol. 11. No. 2 (June 1963); p. 431 - 441.
15. MEARS, David E. Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. Vol. 10, N° 4 (1971); p. 541-547.

16. MOUSTAFA, Tarek M. and FROMENT, Gilbert F. Kinetic modeling of coke formation and deactivation in the catalytic cracking of vacuum gas oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 42. (2003); p. 14-25.
17. NEVICATO, D.; PITAULT, I. and FORISSIER, M. Kinetic model based on a molecular description for catalytic cracking of vacuum gas oil. *Chem. Eng. Sci.* Vol. 49 (1994); p. 4249.
18. OGUNNAIKE, Babatunde. and HARMON RAY, W. *Process dynamics, modeling, and control.* Oxford University Press, New York, 1994; p 363-366.
19. PRITCHARD D. J. and BACON D. W. Statistical assessment of chemical kinetic models. *Chem. Eng. Sci.* Vol. 30 (1975); p.567-574.
20. QUIROGA, D. O. y GOTTIFREDI, J. C. Avances en la determinación de parámetros cinéticos en sistemas de reacciones químicas complejas. Fundación para la educación, la ciencia y la cultura. Buenos Aires: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. (1982); p. 5 – 53.
21. TAKATSUKA, T. and SATO, S. Residuum FCC reaction model. *AIChE Winter Natl. Meet. Prepr.* N° 11C (1984); p. 26.
22. VOORHIES, Alexis. Carbon formation in catalytic cracking. *Industrial and Engineering Chemistry.* Vol. 37, N° 4 (April 1945); p. 318 – 322.
23. WEEKMAN, Vern. A model of catalytic cracking conversions in fixed, moving and fluid-bed reactors. *Industrial Eng. Chem. Process Design and Development.* Vol. 7, No. 4. April (1945); p. 318 – 322.

24. WEEKMAN, Vern and NACE, Donald. Kinetic and catalytic cracking selectivity in fixed, moving and fluid bed reactors. *AIChE Journal*. Vol. 16, No. 3. (1970); p. 397-404.

25. ZEINALOV, R. I.; RUSTAMOV, M.I. and SEID-RZAEVA, E.M. Study and mathematical modelling of the catalytic cracking of hydrorefined vacuum gasoil from Arlansk petroleum carried out in reactors with rising flow of a zeolite-containing aluminosilicate catalyst. *Azerb. Khim. Zh.* (1981). № 1; p. 22-27.

ANEXOS

A. ANEXO

COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS PARA LAS REACCIONES

La expresión de los coeficientes estequiométricos para las diferentes reacciones se deduce a continuación:

Para una reacción sencilla $aA \longrightarrow bB$ se puede reescribir la reacción de la siguiente forma $A \longrightarrow \frac{b}{a}B$ partiendo del principio de conservación de la masa:

La masa de A que reacciona m_A es igual a la masa de B que se genera en la reacción m_B .

$$m_A = m_B$$

Teniendo en cuenta que : $m_A = aMW_A$ donde a es el coeficiente estequiométrico y MW_A es el peso molecular de A.

De la misma forma para B tenemos: $m_B = bMW_B$ Reescribiendo la igualdad $m_A = m_B$ en término de los pesos moleculares encontramos $aMW_A = bMW_B$ y transformándola a la expresión $A \longrightarrow \frac{b}{a}B$ queda demostrado que:

$$\frac{b}{a} = \frac{MW_A}{MW_B} \text{ donde } \frac{MW_A}{MW_B} = \alpha_{AB} \text{ siendo } \alpha_{AB} \text{ el coeficiente estequiométrico de la reacción}$$

de A para producir B.

En general para reacciones sencillas del tipo $A \longrightarrow \alpha_{AB}B$ tenemos que el coeficiente

estequiométrico del producto B es: $\frac{MW_A}{MW_B} = \alpha_{A,B}$, para el reactivo A tenemos un

coeficiente $\alpha_{A,A} = 1$, pues la velocidad de reacción se expresa con base en el reactivo.

B. ANEXO

CARACTERÍSTICAS DEL CONJUNTO CARGA CATALIZADOR

Las pruebas experimentales destinadas a obtener los datos necesarios para la estimación de parámetros fueron realizadas utilizando la carga ECAR03-8 y el catalizador C03-12. Éste conjunto carga catalizador es cargado en las Unidades de Craqueo Catalítico de la refinería de ECOPETROL en Cartagena.

Para la caracterización adecuada de una carga FCC, se deben determinar las propiedades químicas y físicas de ésta. Algunas técnicas analíticas sofisticadas como espectrometría de masas, no son prácticas en la determinación de la composición química de la misma, es por eso que se hace uso de propiedades físicas que suministran mediciones cualitativas de la composición de la carga, algunas de estas propiedades son: la gravedad °API, la destilación simulada, el punto de refracción, el número de bromo e índice de bromo, el punto de anilina, la viscosidad, el carbón Conradson, el contenido de nitrógeno básico, nitrógeno total, níquel, vanadio y el contenido de azufre.

I. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL GASÓLEO

En las Tablas B1, B2 y B3 se presenta un resumen de las propiedades físicas y químicas del gasóleo; la información presentada en estas fue suministrada por el ICP.

Tabla B1. Propiedades físicas de la carga de gasóleo.

PROPIEDAD	VALOR
Viscosidad a 80 °C [=] cSt	7,11
Viscosidad a 50 °C [=] cSt	17,34
Gravedad °API 60°F	23.8
Densidad a 15°C, kg/m ³	910,4
Índice de Refracción 70 °C	1,4872

Tabla B2. Destilación de la carga de gasóleo.

DESTILACIÓN ASTM D-1160	°F
IBP	371
5 VOL%	505
10 VOL%	562
20 VOL%	632
30 VOL%	684
40 VOL%	727
50 VOL%	765
60 VOL%	802
70 VOL%	839
80 VOL%	880
90 VOL%	936

Tabla B3. Propiedades químicas de la carga.

Propiedad	Valor
Contenido de Azufre (ppm)	210
Contenido de Nitrógeno Básico (ppm)	326
Contenido de Nitrógeno Total (ppm)	1070
Contenido de Níquel (ppm)	0.5
Contenido de Vanadio (ppm)	1.2
Contenido de Sodio (ppm)	2.3
Carbón Conradson (%w)	0.21

II. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL CATALIZADOR

El catalizador utilizado en las pruebas experimentales ECAR03-8 posee las propiedades presentadas en a continuación.

Tabla B4. Características del catalizador ECAR03-8.

Propiedad	Valor
Tamaño Partícula Promedio	80.94 micrómetros
Rango de tamaños	20 - 150 micrómetros
Esfericidad	cercana a 1
Angulo de fricción interno	79 °
Angulo de reposo	32 °
Densidad real	2500 kg /m ³
Densidad de Partícula	1200-1700 kg /m ³
Densidad de Bulto	750 - 1000 kg /m ³
Velocidad mínima de fluidización típica	0.001 m/s
Velocidad Terminal típica	0.1 m/s
% Al ₂ O ₃	43,1829

Tabla B5. Metales en el Catalizador.

METALES, ppm		
Ni	V	Ni+V
963	1790,5	2753,6

C. ANEXO
MÉTODO DE CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS
(Método de Marquardt)

En este anexo se presenta el método Marquardt de optimización y la forma como puede aplicarse a una función objetivo igual a la suma de las diferencias al cuadrado.

Para optimizar por el método Marquardt una función objetivo de este tipo se parte del planteamiento de la siguiente igualdad:

$$\Psi(\theta) = \sum_{j=1}^n \Phi_j^2 = \Phi^T(\theta)\Phi(\theta) \quad (C1)$$

Debe recordarse que $\theta = [\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{15}]$ es el vector de parámetros reparametrizados:

El gradiente de esta función objetivo puede ser estimado como: $\nabla\Psi(\theta) = 2 J^T(\theta)\Phi(\theta)$ donde

$J(\theta)$ es la matriz jacobiana 5*15 (5 pseudocomponentes y 15 parámetros a determinar):

$$J(\theta) = \begin{bmatrix} \frac{\partial\Phi_1}{\partial\theta_1} & \dots & \frac{\partial\Phi_1}{\partial\theta_{15}} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial\Phi_5}{\partial\theta_1} & \dots & \frac{\partial\Phi_5}{\partial\theta_{15}} \end{bmatrix} \quad (C2)$$

Y para el gradiente en $\theta^{(k+1)}$ (los parámetros a estimar) se define en función del estimado inicial utilizando la aproximación:

$$\theta^{(k+1)} = \theta^{(k)} - [J^T(\theta^{(k)})J(\theta^{(k)})]^{-1} J^T(\theta^{(k)})\Phi(\theta^{(k)}) \quad (C3)$$

Si se puede encontrar fácilmente el jacobiano de la función objetivo con respecto a la variación en los parámetros, el problema de estimar el nuevo valor de $\theta^{(k+1)}$ que minimice los residuos se soluciona fácilmente, será entonces un problema iterativo sencillo, más esta

sencillez se ve limitada por la posible singularidad de la matriz $J^T(\theta^{(k)}) * J(\theta^{(k)})$ cuya expresión debe ser invertible para el cálculo de un nuevo grupo de parámetros. Para evitar este tipo de problemas el Método de Marquardt transforma la expresión (C3) en:

$$\theta^{(k+1)} = \theta^{(k)} - [J^T(\theta^{(k)}) * J(\theta^{(k)}) + \beta * I]^{-1} J^T(\theta^{(k)}) * \Phi(\theta^{(k)}) \quad (C4)$$

Donde $\theta^{(k+1)}$ es el vector de parámetros en la iteración k+1 y β es un valor constante que generalmente es del orden de 10^4 , este valor se multiplica por la matriz identidad I.

Esta variación además de ampliar la invertibilidad de la matriz $J^T(\theta^{(k)}) * J(\theta^{(k)})$ también tiene la particular característica de acelerar el método en busca del valor de los parámetros óptimos.

Descripción del Método de Marquardt.

El método de Marquardt fue desarrollado como una técnica de interpolación entre los métodos de Gauss-Newton y Steepest Descent. Esta interpolación es alcanzada por la adición de la matriz diagonal $\beta * I$ a la matriz $J^T(\theta^{(k)}) * J(\theta^{(k)})$.

El valor de β es escogido en cada iteración, de tal forma que el vector de parámetros encontrado permita evaluar una suma de cuadrados menor que en la iteración anterior. El método de Marquardt se aproxima al método Gauss-Newton cuando β es pequeño y al método de steepest descent cuando β es grande o tiende al infinito; β es un factor de escala que no afecta la dirección del vector de corrección de parámetros pero define el tamaño del paso.

De acuerdo con Marquardt se desea minimizar ψ en la vecindad donde la función linealizada pueda dar una adecuada representación de la función no lineal.

Marquardt modifica el valor del vector de los parámetros θ utilizando la ecuación (C4), y mediante la realización de los siguientes pasos encuentra el valor óptimo de los parámetros :

1. Encontrar un vector de parámetros $\theta^{(0)}$ como dato inicial par solucionar la función objetivo.
2. Definir el valor de $\beta=10^4$.
3. Evaluar el jacobiano de la función objetivo.
4. Calcular el valor de corrección de los parámetros mediante la ecuación:

$$\Delta\theta = -\left[J^T(\theta^{(k)}) * J(\theta^{(k)}) + \beta * I\right]^{-1} J^T(\theta^{(k)}) * \Phi(\theta^{(k)}) \quad (C5)$$

5. Encontrar el nuevo valor de los parámetros $\theta^{(k+1)} = \theta^{(k)} + (\Delta\theta)$
6. Evaluar la función objetivo ψ y revisar si $\Phi^{k+1} < \Phi^k$ entonces reducir el valor de β dividiéndolo en 4 (factor ejemplo). Pero si por el contrario $\Phi^{k+1} > \Phi^k$ se transforma $\theta^{(k+1)} = \theta^{(k)}$ y β se multiplica por un factor como 2.
7. Revisar las siguientes condiciones:
 - a. Cambio de ψ es apreciable o mayor que la tolerancia ir al paso 2.
 - b. $\Delta\theta$ es mayor que la tolerancia en la diferencia de los parámetros ir al paso 2.
 - c. Si por el contrario el cambio de ψ es menor que el valor de tolerancia o la tolerancia en el valor de la variación de los parámetros es alcanzada entonces terminar.

Y el valor de los parámetros será el calculado con

$$\theta^{(k+1)} = \theta^{(k)} + (\Delta\theta) \quad (C6)$$

D. ANEXO

CÁLCULO DE LAS LIMITACIONES POR TRANSPORTE EN REACTORES CATALÍTICOS

El objetivo de éste procedimiento es evaluar las condiciones de idealidad que se tuvieron en cuenta en el desarrollo del modelo. Para ello se validará el sistema experimental utilizando algunos criterios propuestos por MEARS (15). Es bueno aclarar que la aplicabilidad de los criterios usados puede ser cuestionable, debido a que las propiedades de la compleja mezcla reaccionante sólo pueden obtenerse de forma aproximada.

En estudios experimentales de reacciones catalíticas heterogéneas, uno de los primeros objetivos debe ser determinar si la investigación es afectada por limitaciones difusionales. Debido a que la intrusión de gradientes de concentración y de temperatura pueden conducir a desviaciones severas en el desarrollo catalítico y en muchos casos disfrazar completamente la cinética de la reacción.

Para garantizar que los datos cinéticos obtenidos en un reactor experimental reflejen únicamente los eventos químicos, los gradientes deben ser virtualmente eliminados desde tres frentes:

- Intrapartícula en las partículas de catalizador individual.
- Interfase entre la superficie externa de la partícula y el fluido adyacente a ella.
- Interpartícula entre las regiones de fluidización local o partículas catalíticas; son también llamados gradientes en el reactor y pueden ser radiales o axiales.

Gradientes en el interior de la partícula. Cuando se presentan simultáneamente gradientes de temperatura y de concentración, un criterio que permite verificar si las tasas de reacción difieren en menos del 5% en relación a aquellas que se obtendrían en

condiciones isotérmicas y en ausencia de resistencia a la transferencia de masa en el interior de la partícula está dado por :

$$\frac{d_p^2(-r)}{4D_{eff}C_S} < \frac{1}{n - n_1n_2}$$

Donde:

$(-r)$ es la tasa de reacción.

C_S representa la concentración molar de la especie reaccionante en la superficie del catalizador.

D_{eff} es la difusividad efectiva a través de la partícula del catalizador.

d_p diámetro de la partícula de catalizador.

n : orden de la reacción considerado de grado dos.

$n_1 = \frac{E}{RT_S}$ Donde E es la energía de activación y T_S la temperatura absoluta de la superficie

del catalizador cuyo valor es 899.6 K.

La energía de activación obedece a la suma de las energías de activación de las reacciones individuales del gasóleo que se craquea a gasolina, GLP, gas seco y coque, los valores usados fueron calculados en el presente proyecto.

$n_2 = \frac{C_S(-\Delta H)D_{eff}}{k_e T_S}$ Donde $(-\Delta H)$ es la variación de la entalpía durante la reacción.

k_e es la conductividad térmica efectiva de las partículas de catalizador.

Para que el criterio se evalúe a unas condiciones realmente críticas, se empleará la difusividad efectiva del n-C₃₈, uno de los compuestos pesados del gasóleo. Y C_S y T_S se consideran iguales a la concentración molar y la temperatura en el seno del fluido.

$$\frac{d_p^2(-r)}{4D_{eff}C_S} = 0.000563 \quad ; \quad \frac{1}{n - n_1n_2} = 0.5051$$

Por lo tanto, el criterio se cumple y podemos asumir que no existen gradientes de temperatura y concentración en el interior de la partícula.

Gradientes en la Interfaz. Para que la tasa de reacción observada no varíe más de un 5% debido a una diferencia de temperatura entre la partícula y el seno del fluido el siguiente criterio debe obedecerse.

$$\frac{(-\Delta H)(-r)d_p}{2hT_b} < \frac{0.15RT_b}{E}$$

Donde:

h es el coeficiente de transferencia de calor del seno del fluido con la superficie externa de la partícula de catalizador.

T_b Es la temperatura absoluta del fluido.

Los términos de esta desigualdad son calculados aquí abajo:

$$\frac{(-\Delta H)(-r)d_p}{2hT_b} = 1.1789 * 10^{-7}$$

$$\frac{0.15RT_b}{E} = 0.002698$$

Gradientes en el reactor (gradiente radial de Temperatura). Para que la tasa de reacción observada no se desvíe más de un 5% de la obtenida en condiciones isotérmicas y que no ocurran gradientes de concentración y temperatura en la interfaz partícula-fluido.

$$\frac{(-\Delta H)(-r)r_R^2}{k_{re}T_w} < 0.4 \frac{RT_w}{E}$$

k_{re} es la conductividad térmica radial efectiva a través del lecho.

T_w temperatura (absoluta) en la pared del reactor, considerada igual a la del seno del fluido.

$$\frac{(-\Delta H)(-r)r_R^2}{k_{re}T_w} = 0.3441$$

$$0.4 \frac{RT_w}{E} = 0.0171$$

Se satisfacen 2 de los tres criterios evaluados concluyendo que:

- Las resistencias a la transferencia de calor y de masa en el interior de la partícula pueden ser despreciadas.
- Las resistencias a la transferencia de calor y masa del seno del fluido para con la superficie externa de la partícula de catalizador pueden ser despreciadas.
- Pueden existir gradientes radiales de Temperatura en el reactor.

El cálculo de las propiedades del gasóleo y el catalizador se realizó mediante los procedimientos descritos en el AMERICAM PETROLEUM INSTITUTE, API Technical Data Book- Petroleum Refining 1983.

E. ANEXO

TABLA E1. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LAS CORRIDAS USADAS EN LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

Condiciones experimentales							Perfil de temperatura				
Corrida	F _{gasóleo}	Relación catalizador/ aceite C/O	F _{N₂}	F _{H₂O}	Presión	Carbón Conradson Cc(0)	T105	T104	T103	T102	T101
	kg/s *10 ³	kg cat/ kg gasóleo	kg/s *10 ⁵	kg/s *10 ⁶	Atm	kg coque/kg catalizador *10 ⁸	Altura del reactor				
							0.10 m	0.26 m	0.80 m	1,50 m	2,19 m
1	0,146	10,11	8,332	8,33	2.26	3,035	554	624	552	493	548
2	0,148	14,27	8,332	8,33	2.28	2,183	571	541	568	508	524
3	0,148	18,74	8,332	8,33	2.26	1,662	569	516	518	497	540
4	0,149	22,13	8,332	8,33	2.26	1,418	570	502	519	500	512
5	0,149	26,67	8,332	8,33	2.32	1,172	571	503	525	508	484
6	0,262	6,75	6,597	8,33	2.36	8,158	559	587	610	522	537
7	0,262	8,66	6,597	8,33	2.26	6,345	549	526	604	517	553
8	0,264	12,91	6,597	8,33	2.28	4,293	560	474	623	514	523
9	0,264	15,2	6,597	8,33	2.25	3,646	566	482	587	512	516
10	0,375	8,91	4,861	8,33	2.26	8,838	549	523	507	484	590
11	0,381	10,59	4,861	8,33	2.32	7,546	555	499	517	489	566
12	0,204	7,46	9,721	8,33	2.28	5,755	552	532	558	550	526
13	0,207	13,77	9,721	8,33	2.34	3,152	565	546	531	536	526
14	0,207	19,05	9,721	8,33	2.29	2,284	573	557	534	546	525
15	0,334	5,31	6,944	8,33	2.34	13,205	529	523	540	543	526
16	0,332	6,98	6,944	8,33	2.28	9,979	525	516	521	533	527
17	0,334	12,21	6,944	8,33	2.27	5,743	576	549	530	543	526

TABLA E2. RENDIMIENTOS DE LAS CORRIDAS EXPERIMENTALES.

PP04-205-206-207-208-209 (Aprox 1000 g de carga) Temperatura de reacción 533°C----- ECAR03-08 (FEB 13/03) Y C03-12 (FEB 28/03)

CASO	ECAR03-8 & C03-12		ECAR03-8 & C03-12		ECAR03-8 & C03-12		ECAR03-8 & C03-12		ECAR03-8 & C03-12	
Corrida N°.	24 – 205		24 – 206		24 - 207		24 – 208		24 - 209	
	%Peso	%Vol.	%Peso	%Vol.	%Peso	%Vol.	%Peso	%Vol.	%Peso	%Vol.
Conversión	75.7	77.3	75.6	77.2	78.9	80.3	80.7	82	81.8	83
Relación C/O	6.7		8.7		10.3		13		15.2	
Gas seco %peso	3.4		3.4		3.4		3.8		4.1	
GLP % peso	21		20.9		21.8		23.9		24.8	
Gasolina	45.7		44		44.3		42.5		41.7	
ALC	16.2		16.3		14.4		13.3		12.6	
Slurry	8.1		8.2		6.7		6		5.6	
Coque w%	5.5		7.2		9.2		10.3		11.1	

PP04-198-199-200-201-202 (Aprox 500 g de carga) Temperatura de reacción 526°C ECAR03-08 (FEB 13/03) Y C03-12 (FEB 28/03)

CASO	ECAR03-8 & C03-12		ECAR03-8 & C03-12		ECAR03-8 & C03-12		ECAR03-8 & C03-12		ECAR03-8 & C03-12	
Corrida N°.	24 - 0198		24 – 0199		24 - 0200		24 – 0201		24 - 0202	
	%Peso	%Vol.	%Peso	%Vol.	%Peso	%Vol.	%Peso	%Vol.	%Peso	%Vol.
Conversión	78.6	80	80.4	81.7	83.4	84.5	85	86	85.7	86.6
Relación C/O	10.1		14.2		18.7		22		26.5	
Gas seco %peso	3.6		3.2		3.8		4.4		4.7	
GLP % peso	24.7		27.7		30.6		31.4		30.3	
Gasolina	41.7		41.3		38.1		36		35.9	
ALC	14.6		13.3		11.5		10.6		10.1	
Slurry	6.8		6.2		5.1		4.4		4.2	
Coque w%	8.6		8.2		10.8		13		14.6	

PP04-210-211-212-213-214 (Aprox 1500 g de carga) Temperatura de reacción 526°C ECAR03-08 (FEB 13/03) Y C03-12

CASO	ECAR03-8 & C03-12		ECAR03-8 & C03-12		ECAR03-8 & C03-12		ECAR03-8 & C03-12		ECAR03-8 & C03-12	
Corrida N°.	24 - 0210		24 – 0211		24 - 0212		24 – 0213		24 - 0214	
	%Peso	%Vol.	%Peso	%Vol.	%Peso	%Vol.	%Peso	%Vol.	%Peso	%Vol.
Conversión	72.1	74.1	72.4	74.4	66.3	68.9	75.5	77.2	78.1	79.6
Relación C/O	4.7		6.4		7.9		8.9		10.6	
Gas seco %peso	3.2		3.9		3.5		2.9		3.4	
GLP % peso	18.5		20.2		15.3		18.3		22.1	
Gasolina	46.1		45.6		37.4		45.7		45.8	
ALC	17.8		18.2		20.3		16.5		14.9	
Slurry	10.1		9.4		13.4		8.1		7	
Coque w%	4.2		2.6		10		8.4		6.7	