

PUESTA EN MARCHA DE UNA UNIDAD DE LECHO FLUIDIZADO FFB, PARA EL  
ESTUDIO CINÉTICO DE CARGAS USADAS EN FCC.

**DIRECTOR DE PROYECTO.**

Ingeniero Químico Ph. D. RAMIRO MARTÍNEZ REY.

**AUTORES.**

NANCY MAGALI ARCINIEGAS BARÓN.

TANIA MIREYA CHANAGÁ QUIROZ.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2005

**PUESTA EN MARCHA DE UNA UNIDAD DE LECHO FLUIDIZADO FFB, PARA  
EL ESTUDIO CINÉTICO DE CARGAS USADAS EN FCC.**

**AUTORES.**

NANCY MAGALI ARCINIEGAS BARÓN.

TANIA MIREYA CHANAGÁ QUIROZ.

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de:  
INGENIERO QUÍMICO.

**DIRECTOR DE PROYECTO.**

Ingeniero Químico Ph. D. RAMIRO MARTÍNEZ REY.

## RESUMEN

TITULO: PUESTA EN MARCHA DE UNA UNIDAD DE LECHO FIJO FLUIDIZADO FFB PARA EL ESTUDIO CINÉTICO DE CARGAS USADAS EN FCC \*

AUTORES: Nancy Magali Arciniegas Barón y Tania Mireya Chanagá Quiroz. \*\*

PALABRAS CLAVES: Ruptura, Catálisis, Marcha, FFB, FCC, Fluidización, Gasóleos, MAT.

DESCRIPCIÓN: En el siguiente trabajo se describe la puesta en marcha de la unidad para ruptura catalítica FFB, lo que implica las calibraciones de rotámetros, sintonización de los lazos de control, pruebas para determinar la zona de temperatura uniforme en el horno y pruebas de fluidización del catalizador. Además se realiza la comparación entre las unidades de laboratorio MAT y FFB utilizando para ello un catalizador de equilibrio y cinco gasóleos de diferentes características fisicoquímicas, obteniéndose que para las mismas condiciones de operación, el MAT reporta mejores rendimientos de gasolina y conversiones. Para las mismas conversiones en el FFB se obtienen mejores rendimientos de Gasolina y menores rendimientos de coque; también se obtuvo que para el gasóleo hidrotratado se obtuvieron los mejores rendimientos de gasolina debido a que dicho gasóleo presentaba las mejores características químicas en cuanto a precursores de gasolina, como lo son los saturados y los monoaromáticos, éste gasóleo también presentaba los menores rendimientos de coque, debido a su bajo contenido de aromáticos.

Se realizaron pruebas en la unidad FFB para determinar las condiciones de operación requeridas para la obtención de conversiones mayores al 75%; dichas condiciones son: temperatura de reacción de 538°C, 7 g de catalizador, WHSV entre 2 y 15 h<sup>-1</sup>.

Finalmente se realizó un estudio cinético de las cargas usadas, utilizando un modelo cinético de tres lumps propuesto por Weekman, concluyendo que dicho modelo no predice correctamente las constantes cinéticas envueltas en el proceso de ruptura catalítica.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Ingeniería Química, Director del proyecto: Ramiro Martínez Rey, Ph, D.

## ABSTRACT

TITLE: Starting up of a fluidized fixed bed (FFB) unit for a kinetic study of feeds using in FCC. \*

AUTORS: Nancy Magali Arciniegas Barón and Tania Mireya Chanagá Quiroz. \*\*

DESCRIPTION: The next work describes the starting up of catalytic cracking unit FFB, that involves calibrating, tuning control loops, general tests in order to determine the zone of uniform temperature and catalyst fluidization. Moreover comparison between both laboratory units MAT and FFB using an equilibrium catalyst and five gasoils of different chemical properties, obtaining better gasoline yields and conversion in MAT for the same operation conditions, and for the same conversions better gasoline yield and lower coke yield was obtained in FFB, also to hydrotreated gasoil, better gasoline yield was obtained because this presented the bests chemical properties, as saturated and monoaromatics, this presents the lowest coke yields due to a low aromatics contains.

Tests in the FFB unit to determinate the required operational conditions for a conversion higher than 75%, these conditions are: reaction temperature of 538°C, 7 g of catalyst and WHSV between 2-15 h<sup>-1</sup>.

Finally, a kinetic study was carried out for the gasoils work during the project, using a kinetic model of 3 lumps proposed by Weekman, concluding that the model doesn't predict correctly the kinetic constant involved in such a process of catalytic cracking.

---

\* Trabajo de grado \*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Ingeniería Química, Director del proyecto: Ramiro Martínez Rey, Ph, D.

## CONTENIDO

<b>1</b>	<b>MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>3</b>
1.1	CATALIZADOR DE RUPTURA CATALÍTICA.....	4
1.2	UNIDADES A PEQUEÑA ESCALA PARA LA EVALUACIÓN DEL PROCESO DE FCC .....	5
1.2.1	Unidad de planta piloto .....	5
1.2.2	Unidades de laboratorio usadas para el estudio del FCC.....	7
1.3	RENDIMIENTOS DE PRODUCTOS Y PROPIEDADES .....	10
1.4	FLUIDIZACIÓN .....	11
1.4.1	Condiciones para la fluidización.....	12
1.5	MODELOS DE REACCIÓN DE RUPTURA .....	15
<b>2</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>19</b>
2.1	PUESTA EN MARCHA DE LA UNIDAD .....	20
2.1.1	Calibraciones.....	20
2.1.2	Sintonización de los lazos de control.....	21
2.1.3	Determinación de la zona de temperatura uniforme .....	22
2.2	PRUEBAS PRELIMINARES.....	22
2.2.1	Pruebas de fluidización .....	22
2.2.2	Efecto de la posición del inyector dentro del lecho del catalizador.....	23
2.3	PRUEBAS COMPARATIVAS ENTRE MAT Y FBB .....	24
2.4	ENSAYOS EXPLORATORIOS DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN .	26
<b>3</b>	<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS.....</b>	<b>29</b>
3.1	PUESTA EN MARCHA .....	29
3.1.1	Calibración de rotámetros .....	29
3.1.2	Calibración de la bomba dosificadora de carga .....	30
3.1.3	Sintonización de los lazos de control.....	31
3.1.4	Determinación de la zona de temperatura uniforme .....	32

3.1.5	Pruebas de repetibilidad .....	33
3.2	PRUEBAS PRELIMINARES.....	34
3.2.1	Pruebas de fluidización .....	34
3.2.2	Efecto de la posición del inyector dentro del lecho del catalizador.....	35
3.3	PRUEBAS COMPARATIVAS ENTRE MAT Y FFB .....	36
3.4	ENSAYOS EXPLORATORIOS DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN .	39
3.4.1	Experimentos tipo 1 .....	39
3.4.2	Experimentos tipo 2 .....	41
3.4.3	Experimentos tipo 3 .....	43
3.4.4	Experimentos tipo 4 .....	44
3.5	DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS .....	47
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>49</b>
<b>5</b>	<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>50</b>
<b>6</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>51</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> DIAGRAMA DE FLUJO DEL MAT .....	8
<b>FIGURA 2.</b> DIAGRAMA DE FLUJO DE LA UNIDAD FFB.....	10
<b>FIGURA 3.</b> CAÍDA DE PRESIÓN Y ALTURA DE LECHO FRENTE A VELOCIDAD SUPERFICIAL PARA UN LECHO DE SÓLIDOS. ....	12
<b>FIGURA 4.</b> DIAGRAMA DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	19
<b>FIGURA 5.</b> LONGITUD DE LOS INYECTORES.....	23
<b>FIGURA 6.</b> CALIBRACIÓN DEL ROTÁMETRO 1.....	29
<b>FIGURA 7.</b> CALIBRACIÓN DEL ROTÁMETRO 2.....	30
<b>FIGURA 8.</b> CALIBRACIÓN DE LA BOMBA DE INYECCIÓN.....	31
<b>FIGURA 9.</b> ZONA DE TEMPERATURA UNIFORME EN EL HORNO .....	32
<b>FIGURA 10.</b> CONVERSIONES ALCANZADAS CON LOS DIFERENTES INYECTORES. ....	35
<b>FIGURA 11.</b> CONVERSIÓN CONTRA WHSV PARA LAS DIFERENTES CARGAS EN LA UNIDAD MAT Y FFB.....	36
<b>FIGURA 12.</b> COQUE CONTRA WHSV PARA COMPARACIÓN ENTRE EL MAT Y EL FFB.....	37
<b>FIGURA 13.</b> RENDIMIENTO DE GASOLINA CONTRA WHSV PARA COMPARACIÓN ENTRE EL MAT Y EL FFB .....	38
<b>FIGURA 14.</b> CONVERSIÓN CONTRA RELACIÓN CATALIZADOR/ACEITE A WHSV CONSTANTE, VARIANDO LA TEMPERATURA DE REACCIÓN Y LA RELACIÓN CATALIZADOR/ACEITE .....	40
<b>FIGURA 15.</b> RENDIMIENTO DE GASOLINA CONTRA RELACIÓN CATALIZADOR/ACEITE A WHSV CONSTANTE, VARIANDO LA TEMPERATURA DE REACCIÓN Y LA RELACIÓN CATALIZADOR/ACEITE.....	41
<b>FIGURA 16.</b> CONVERSIÓN CONTRA WHSV A TIEMPO DE INYECCIÓN DE 90 s.....	42
<b>FIGURA 17.</b> RENDIMIENTO DE GASOLINA CONTRA WHSV A TIEMPO DE INYECCIÓN DE 90 s. .....	42
<b>FIGURA 18.</b> CONVERSIÓN CONTRA RELACIÓN CATALIZADOR/ACEITE PARA DIFERENTES CANTIDADES DE CATALIZADOR. ....	43
<b>FIGURA 19.</b> RENDIMIENTOS DE GASOLINA CONTRA RELACIÓN CATALIZADOR/ACEITE PARA DIFERENTES CANTIDADES DE CATALIZADOR. ....	44

<b>FIGURA 20.</b> CONVERSIÓN CONTRA WHSV CON 7 G DE CATALIZADOR A 538 °C. ....	45
<b>FIGURA 21.</b> RENDIMIENTO A GASOLINA CONTRA WHSV CON 7 G DE CATALIZADOR. ....	45

## LISTA DE TABLAS

<b>TABLA 1.</b>	RENDIMIENTOS TÍPICOS EN UNA UNIDAD DE RUPTURA CATALÍTICA .....	11
<b>TABLA 2.</b>	CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	24
<b>TABLA 3.</b>	DESCRIPCIÓN DE LOS GASÓLEOS USADOS .....	25
<b>TABLA 4.</b>	CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LAS DOS UNIDADES.....	25
<b>TABLA 5.</b>	CONDICIONES DE OPERACIÓN EXPERIMENTO 1. ....	27
<b>TABLA 6.</b>	CONDICIONES DE OPERACIÓN EXPERIMENTO 2.....	27
<b>TABLA 7.</b>	CONDICIONES DE OPERACIÓN EXPERIMENTO 3. ....	27
<b>TABLA 8.</b>	CONDICIONES DE OPERACIÓN EXPERIMENTO 4. ....	28
<b>TABLA 9.</b>	PARÁMETROS DE CONTROL DEL HORNO .....	31
<b>TABLA 10.</b>	PARÁMETROS DE CONTROL DE LAS MANTAS DE CALENTAMIENTO.....	32
<b>TABLA 11.</b>	DATOS OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS DE REPETIBILIDAD. ....	33
<b>TABLA 12.</b>	PARÁMETROS DE LOS DATOS DE CONVERSIÓN Y RENDIMIENTOS DE COQUE Y GASOLINA EN LA PRUEBA DE REPETIBILIDAD.....	33
<b>TABLA 13.</b>	FLUJO DE N <sub>2</sub> PARA DIFERENTES CANTIDADES DE CATALIZADOR .....	34
<b>TABLA 14.</b>	RENDIMIENTOS OBTENIDOS A IGUALES CONVERSIONES EN EL FFB Y EN EL MAT, CON LOS GASÓLEOS 2, 3 Y 5. ....	39
<b>TABLA 15.</b>	CONDICIONES DE OPERACIÓN RECOMENDADAS PARA LA UNIDAD FFB. ....	46
<b>TABLA 16.</b>	CONSTANTES CINÉTICAS DETERMINADAS A 515 °C PARA CADA UNO DE LOS GASÓLEOS UTILIZADOS.....	48

## **LISTA DE ANEXOS**

- ANEXO A. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO
- ANEXO B. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS
- ANEXO C. MÉTODOS DE ANÁLISIS DE EFLUENTES

## INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles son un recurso que se agota cerca de  $10^6$  veces más rápido de lo que se forman, lo cual ha llevado a una crisis energética en donde las nuevas fuentes de energía como la solar, geotérmica y nuclear, no han compensado la demanda incesante de combustibles líquidos en especial gasolina y diesel. El proceso de ruptura catalítica es uno de los más importantes en la industria de la refinación del petróleo, ya que por medio de él se produce gasolina de alto octanaje y compuestos aromáticos.

La correcta evaluación de los catalizadores y cargas para ruptura catalítica fluidizada FCC, es importante porque pequeños cambios en la actividad o rendimientos pueden ejercer un gran impacto en la operación y rentabilidad de una refinería. Con este objetivo se han construido diferentes tipos de unidades a nivel de planta piloto y de laboratorio.

Las unidades de planta piloto proveen la mejor simulación a pequeña escala de las unidades comerciales, sin embargo estas unidades tienen un alto costo de operación y requieren grandes cantidades de catalizador, por lo cual no son convenientes para el seguimiento rutinario de catalizadores y cargas. Es por esto que las unidades de laboratorio juegan un papel importante en la evaluación de catalizadores y cargas para FCC, siendo las más utilizadas la unidad de microactividad MAT (de lecho fijo) y la unidad de lecho fijo fluidizado FFB (el ICP cuenta con estas dos unidades). Dichas unidades poseen semejanzas tanto operacionales como estructurales por lo que se requiere realizar un estudio que permita identificar las diferencias en cuanto a rendimiento y conversión se refiere.

Dado que el Instituto Colombiano del Petróleo ICP realiza los seguimientos de catalizadores y cargas de los complejos de Barrancabermeja y Cartagena, en una unidad de microactividad MAT y que recientemente se ha implementado la modificación de una unidad de lecho fijo fluidizado FFB con el mismo fin, es por esto que se hace necesaria la puesta en marcha de la unidad de lecho fijo fluidizado FFB, que se encuentra en el ICP. En

la etapa de la puesta en marcha se observaron los efectos ocasionados en la conversión y rendimientos por la posición del inyector de alimentación de carga dentro del lecho del catalizador, se determinaron los flujos necesarios para la fluidización del catalizador. También se realizaron pruebas para determinar la zona en la que la temperatura era uniforme en el reactor esto con la finalidad de ubicar en esta zona el catalizador para asegurar una reacción semejante a la isotérmica.

Después de poner en marcha la unidad y asegurar que provea datos confiables, se realizaron comparaciones en cuanto a conversión y rendimientos se refiere entre la unidad de microactividad MAT y la unidad de lecho fijo fluidizado FFB, en las cuales se puede observar que en el MAT los rendimientos y conversiones son mayores que los del FFB a iguales condiciones de operación (temperatura de reacción, relación catalizador/aceite, tiempo de inyección de carga y velocidad espacial). Por esta razón se hizo necesario un estudio que permitiera identificar las condiciones bajo las cuales en el FFB se obtienen conversiones parecidas a las del MAT. Se pudo establecer que en el FFB se requiere aumentar la severidad de la reacción, es decir, disminuir la velocidad espacial para aumentar las conversiones. Bajo estas condiciones se comparan las unidades y se concluye que se obtiene mayores rendimientos de gasolina y ALC en el FFB, mientras que en el MAT son mayores los rendimientos de GLP, slurry y coque. La mayor producción de coque obtenido en el MAT, reitera lo encontrado en la literatura, y esto se atribuye a que el lecho del catalizador se encuentra fluidizado por lo que la deposición de coque es homogénea.

Para finalizar se realiza una pequeña introducción al tema del modelamiento matemático de la ruptura catalítica fluidizada; en este trabajo se considera de manera general, los aspectos considerados esenciales en el modelamiento matemático del proceso, utilizando un modelo de tres lumps.

## 1 MARCO TEÓRICO

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

Los combustibles fósiles son un recurso que se agota cerca de  $10^6$  veces más rápido de lo que se forman, lo cual ha llevado a una crisis energética en donde las nuevas fuentes de energía como la solar, geotérmica y nuclear, no han compensado la demanda, incesante de combustibles líquidos en especial gasolina y diesel.

Debido a que las naftas de bajo punto de ebullición presentes en el crudo no satisfacen las necesidades de combustible líquido en el mundo las refinerías se han visto forzadas a utilizar cortes pesados de petróleo con gran cantidad de impurezas e insuficiencia de hidrógeno para convertirlos en productos livianos como la gasolina, el queroseno y el diesel. Esto ha implicado un gran desarrollo tecnológico que dio como resultado, alrededor de 1915, de la creación de unidades de ruptura térmica en donde se llevaba a cabo un proceso químico por el cual un compuesto orgánico se descompone o fracciona en compuestos más simples por la aplicación de calor y alta presión. Estas unidades fueron reemplazadas desde 1936 por unidades que combinan calor y catalizadores; de allí precisamente deriva el nombre del segundo proceso: la ruptura catalítica. <sup>(9)</sup>.

El proceso de ruptura térmica difiere del proceso de ruptura catalítica en que en éste último se obtiene mayor producción de gasolina y de mejor calidad; también se obtiene menor cantidad de gases no condensables, mayor producción de gas licuado del petróleo (GLP), menor producción de coque para la misma carga; lo cual indica una mejor selectividad del catalizador; también se obtienen pocas oleofinas, muchas estructuras isomerizadas y un alto contenido de aromáticos. Por otro lado en el proceso de ruptura catalítica es necesario un contenido bajo de metales presentes en la alimentación, ya que envenenan el catalizador; Por esto las alimentaciones son usualmente productos de la destilación del crudo, productos de unidades de conversión y fondos de vacío.

En el proceso de ruptura catalítica fluidizada, la corriente de alimentación entra al reactor en donde se pone en contacto con una fuente de calor donde se vaporizan y rompen los hidrocarburos. Esa reacción deposita coque en el catalizador por lo que éste es desactivado. El catalizador se puede regenerar poniéndolo en contacto con aire caliente que contiene oxígeno para eliminar el coque que se ha depositado sobre el catalizador. El catalizador regenerado puede entonces emplearse de nuevo en el proceso de ruptura. <sup>(15)</sup>

## **1.1 CATALIZADOR DE RUPTURA CATALÍTICA**

Actualmente el catalizador de FCC (Fluid Catalytic Cracking) es un sólido conformado por partículas entre 20 y 150 micras con un tamaño promedio entre 65-70 micras. El componente principal y el que aporta la mayor actividad del catalizador es la zeolita, la cual, se encuentra entre 20 y 50 % másico y tiene un área superficial alrededor de 900 m<sup>2</sup>/g. El catalizador contiene una matriz de alúmina o sílica-alúmina, cuya área está alrededor de 150 m<sup>2</sup>/g. El balance es un inerte, típicamente una arcilla, una sílica o una sílica-alúmina amorfa de baja área superficial que actúa como ligante para mantener unidos todos los componentes y conformar la partícula del catalizador <sup>(7)</sup>.

Sin importar su formulación y el objetivo en la unidad, el catalizador debe tener las siguientes propiedades: actividad, selectividad y estabilidad; además de las propiedades

esenciales del catalizador, también intervienen otras propiedades, incluidas la estabilidad, la regenerabilidad, propiedades mecánicas y térmicas y el tamaño del grano, los cuales juegan un papel importante para la operación apropiada del proceso.

## **1.2 UNIDADES A PEQUEÑA ESCALA PARA LA EVALUACIÓN DEL PROCESO DE FCC**

La evaluación precisa de cargas y catalizadores para ruptura catalítica es importante porque pequeños cambios en la actividad o en el rendimiento pueden tener un gran impacto en la operación y ganancia de la refinería. En la actualidad se cuenta con unidades de planta piloto y de laboratorio en las cuales se llevan a cabo dichos estudios a diferentes condiciones de operación simulando de esta manera las unidades comerciales.

### **1.2.1 Unidad de planta piloto**

Las unidades de planta piloto proveen la mejor simulación a pequeña escala de una unidad comercial. Sin embargo estas unidades tienen un costo de operación alto, requieren grandes cargas de catalizador y por lo tanto no son útiles para el seguimiento rutinario de un catalizador. Este tipo de unidad está dividido en dos secciones: la sección catalítica y la sección de fraccionamiento. La operación de estas dos secciones se describe a continuación:

#### **Sección catalítica**

**Sección de ruptura:** La alimentación a la unidad es precalentada en la base del reactor. La carga entra en contacto con el catalizador, el cual sale del regenerador a 700 °C aproximadamente. La temperatura del reactor es alrededor de los 500°C.

A la salida del reactor hay un ciclón que separa los vapores del catalizador. Los efluentes del reactor ya separados del catalizador son enviados a la torre estabilizadora,

**Despojo:** El tope del reactor es el despojador. Los hidrocarburos adsorbidos por el catalizador desactivado son parcialmente removidos por inyección de vapor. El catalizador fluye por una tubería que conecta el tope del despojador con el regenerador.

**Regeneración:** La acción del regenerador es la de restaurar la actividad perdida durante la reacción. debida a la deposición del coque durante su paso a través del reactor. Esto se realiza al quemar los depósitos de coque sobre el catalizador junto con los hidrocarburos que no fueron separados en el despojador, mediante la inyección de aire como promotor de combustión.

La regeneración se lleva a cabo a más o menos 700°C. En las nuevas unidades comerciales se garantiza la combustión total del coque a CO<sub>2</sub> (En la unidad comercial un catalizador queda con más o menos un 0.06% de coque después de la regeneración).

**Circulación del catalizador:** Para mantener el catalizador en un estado fluidizado es necesario inyectar aire, gas, vapor en las tuberías por donde fluye el catalizador. El aire de combustión en el regenerador asegura la fluidización; la misma función cumple los gases que se producen en la reacción dentro del reactor y el vapor en el despojo.

#### **Sección de fraccionamiento**

**Torre estabilizadora:** La función de la torre estabilizadora es separar los productos líquidos de los gaseosos. En la cima de la torre se pueden encontrar temperaturas de -28 °C garantizando que los gases de hidrocarburos más pesados condensen.

Las unidades de planta piloto proveen la mejor simulación a pequeña escala de una unidad comercial. Sin embargo estas unidades tienen un costo de operación alto, requieren grandes cargas de catalizador y por lo tanto no son útiles para el seguimiento rutinario de un catalizador. Por esta razón la evaluación de catalizadores y cargas se realiza de manera más frecuente en unidades de laboratorio, en las cuales el costo de operación y la cantidad de catalizador es menor<sup>(14)</sup>.

### 1.2.2 Unidades de laboratorio usadas para el estudio del FCC

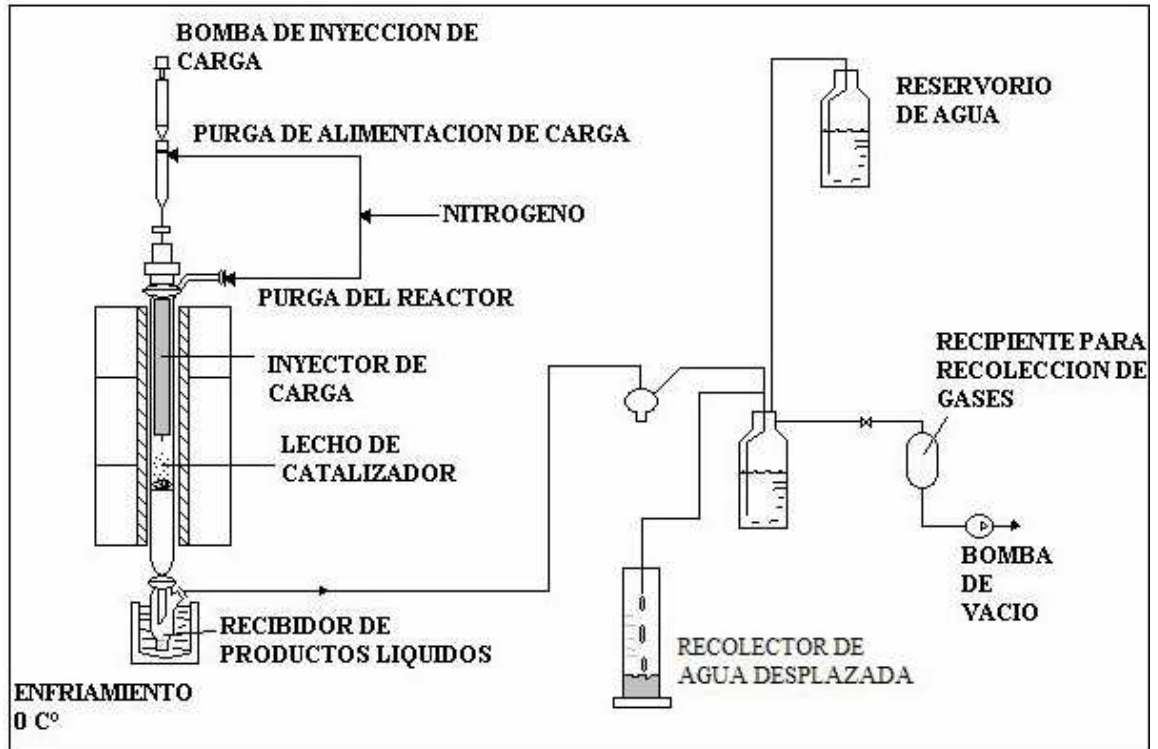
Las pequeñas unidades de laboratorio juegan un papel importante en la evaluación de catalizadores para ruptura catalítica. En la actualidad se cuenta en el ICP con dos tipos de unidades: el MAT (microactivity test) que es el más común y otro tipo de MAT conocido como FFB.

#### ➤ MAT

La unidad de Microactividad MAT (ver Figura 1), es el equipo más utilizado en todos los laboratorios para determinar el comportamiento de catalizadores provenientes de las unidades comerciales (conocidos como catalizadores de equilibrio, ECAT) y catalizadores desactivados por diferentes métodos a nivel de laboratorio. Este equipo permite medir la actividad, la estabilidad del catalizador frente a diferentes tratamientos y la selectividad a cada uno de los productos de reacción y en la evaluación de diferentes tipos de cargas. Existe un método ASTM (D3907) que usa las siguientes condiciones: una temperatura de reacción de 482 °C, 4 g de catalizador, 1.33 g de carga, relación catalizador/aceite (C/O) de 3.0, tiempo de inyección de carga ( $t_{iny}$ ) de 75 s y una velocidad espacial (definida como  $WHSV = 3600 / (C/O * t_{iny})$ ) de 16 s<sup>-1</sup> y con un tiempo de despojo (definido como el tiempo en el cual se le pasa N<sub>2</sub> al sistema para asegurar la completa recolección de productos) de 12 s<sup>(6)</sup>. Sin embargo, cada laboratorio tiene sus propias condiciones<sup>(6)</sup>.

La unidad que se encuentra en el ICP consta de un reactor en lecho fijo que puede cargar entre 5 y 10 gramos de catalizador de FCC. El flujo de carga se ajusta con una bomba tipo jeringa buscando variar la velocidad espacial (WHSV) entre 5 y 100 s<sup>-1</sup>, la inyección de carga se lleva a cabo entre 20 y 120 s, y el arrastre de la carga se hace con N<sub>2</sub>. Los gases de reacción salen por la parte inferior del reactor en donde se separa el producto líquido por condensación a 0°C.

**Figura 1.** Diagrama de flujo del MAT



La temperatura de reacción se puede ajustar entre 460 y 600 °C. La unidad opera en estado no estacionario debido a la desactivación del catalizador por deposición de coque, que es muy rápida en los catalizadores de FCC.

### ➤ FFB

Al igual que el MAT, el FFB permite medir la actividad, la estabilidad del catalizador y la selectividad a cada uno de los productos de reacción. Esta unidad consta de un reactor que tiene fondo cónico y conectado a él se encuentra una boquilla de alimentación de  $N_2$  que permite fluidizar el lecho del catalizador, el catalizador debe estar soportado por un material poroso que permita que el  $N_2$  entre y lo fluidice. La alimentación de carga al reactor se realiza por medio de una bomba de jeringa, la carga es arrastrada con  $N_2$  y entra en contacto directamente con el lecho del catalizador, el cual está fluidizado <sup>(7)</sup>.

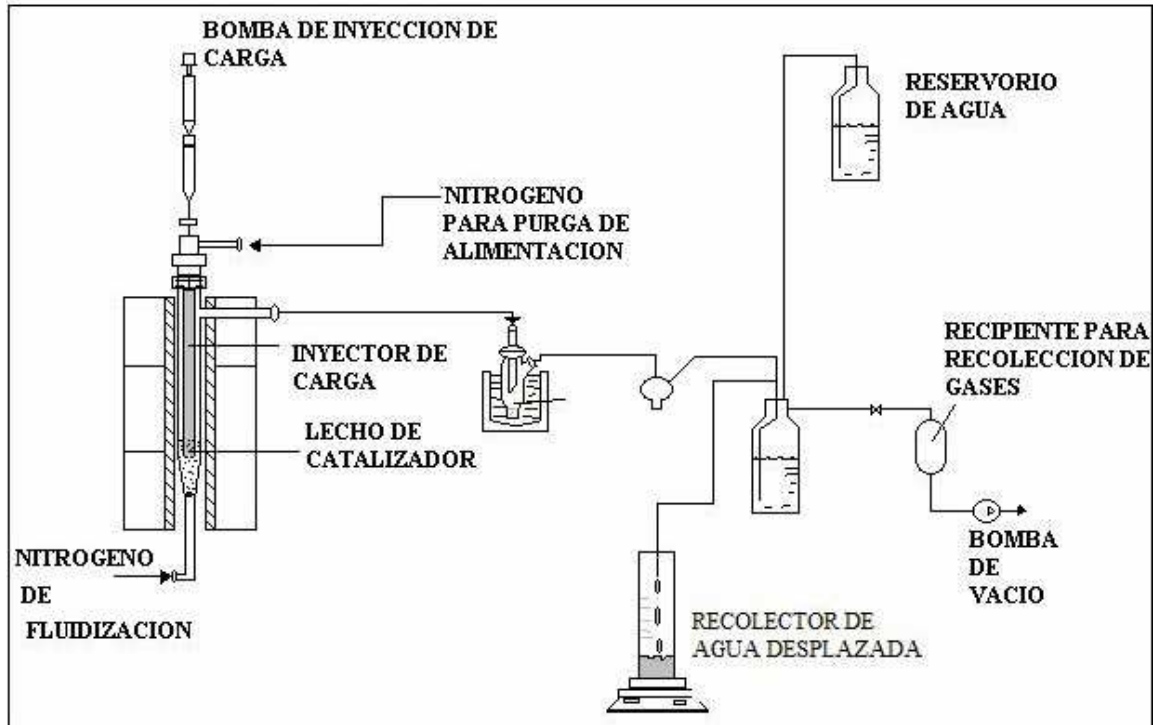
La temperatura de reacción se puede ajustar entre 450 y 600 °C. Los productos de reacción son separados en un condensador que se encuentra sumergido en un baño termostático que alcanza temperaturas de -20 °C. Los productos líquidos son recogidos y analizados y los productos gaseosos siguen su recorrido hasta llegar al sistema de desplazamiento de agua en donde se mide el volumen de gases producidos en la reacción. Finalmente estos gases son analizados por cromatografía.

Esta unidad permite modificar el tiempo que los hidrocarburos están en contacto con el catalizador el cual es uno de los parámetros más importantes en la ruptura catalítica, debido a que esto afecta drásticamente los rendimientos y el desempeño de la reacción. Normalmente en una unidad comercial se requiere aumentar la relación catalizador / aceite para disminuir el tiempo de contacto. Según lo planteado por Kayser<sup>(3)</sup>, existen diferentes maneras de variar el tiempo de contacto en una unidad FFB, tales como alterar la velocidad de inyección de carga y la cantidad de catalizador; sin embargo esto no es consistente con las experiencias comerciales. Por lo cual planteó alterar el tiempo de contacto en una unidad de laboratorio modificando la localización del inyector de carga. La posición axial del inyector de alimentación puede cambiarse para variar la distancia que recorrerán los reactantes y productos antes de su salida del lecho del catalizador. La unidad de lecho fijo fluidizado FFB permite variar el tiempo de contacto y simultáneamente operar a altas relaciones catalizador/aceite.

Las unidades de lecho fijo fluidizado FFB presentan varias ventajas sobre las unidades de lecho fijo, entre ellas se encuentran, el fácil manejo de grandes cantidades de catalizador, excelente transferencia de calor, condiciones cercanas a la isothermicidad, deposición de coque y desactivación del catalizador uniforme y similitudes con las unidades comerciales.

Las semejanzas existentes entre el MAT y el FFB hacen necesaria la realización de un estudio que permita identificar las diferencias en cuanto a conversión y rendimientos a productos se refiere. Sin embargo de manera preliminar se debe hacer la puesta en marcha de la unidad de lecho fijo fluidizado FFB existente en el ICP.

**Figura 2.** Diagrama de flujo de la unidad FFB



### 1.3 RENDIMIENTOS DE PRODUCTOS Y PROPIEDADES

Los productos resultantes de la reacción de ruptura catalítica tienen una alta cantidad de componentes no saturados, como en la ruptura térmica, pero ellos contienen pocas diolefinas inestables. La Tabla 1 muestra los rendimientos estándar y las principales propiedades para los productos obtenidos en la ruptura catalítica.

Los productos livianos como el gas, GLP y las gasolinas, contienen un contenido alto de olefinas y productos pesados; por otro lado las gasolinas muestran un alto carácter aromático.

La fracción resultante de diesel es llamada ALC (aceite liviano de ciclo) por su alto contenido de aromáticos; similarmente, HCO (aceite pesado de ciclo) es el nombre para una de las fracciones más pesadas producidas por la unidad <sup>(2)</sup>.

**Tabla 1.** Rendimientos típicos en una unidad de ruptura catalítica

<b>PRODUCTOS</b>	<b>RENDIMIENTOS (% masa)</b>	<b>CARACTERISTICAS Y POSIBLE SERVICIO</b>
Gas y H <sub>2</sub> S	3-5	Un alto contenido de H <sub>2</sub> S implica su purificación antes de ser usado como combustible.
GLP Propano Propileno  Butanos Butenos	7-20	70% de propileno en el corte C <sub>3</sub>  50 al 60 % de butenos en el corte de C <sub>4</sub>
GASOLINA	40-60	El producto de mayor importancia Número de octano alto a medio Buena estabilidad Contiene mercaptanos
GASOLEO (LCO)	10-20	Altamente aromático Generalmente alto porcentaje de azufre Buen diluyente para combustible
CORTES PESADOS (HCO+SLURRY)	10-16	Productos altamente aromáticos Componentes altamente combustibles
COQUE	3-6	Combustible que se autoconsume en el regenerador

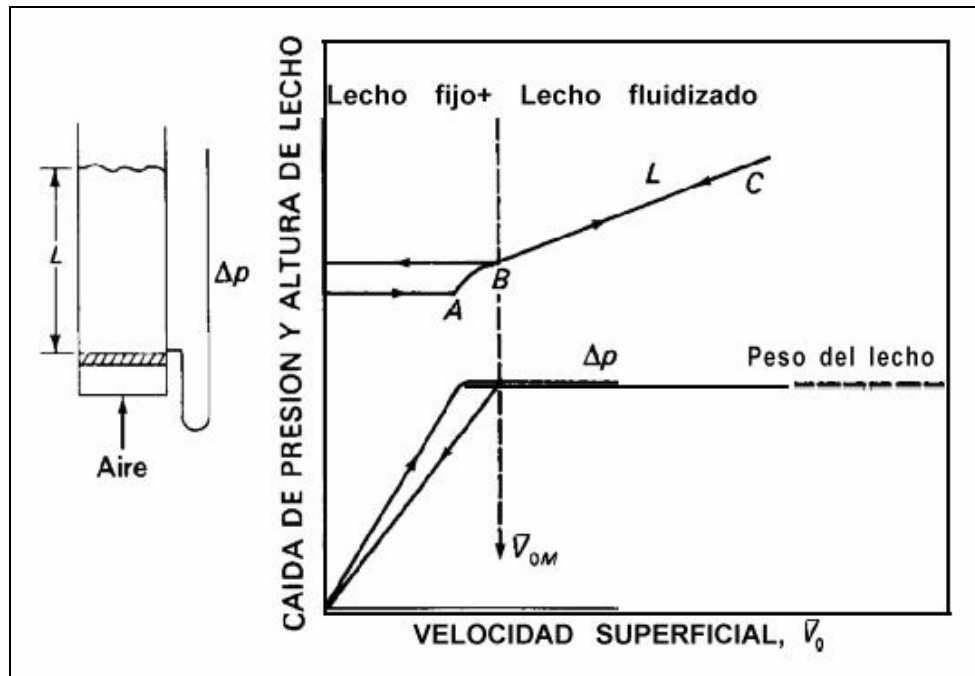
#### 1.4 FLUIDIZACIÓN

Los lechos fluidizados han sido empleados en varias operaciones industriales, como la combustión de coque, gasificación y licuefacción, ruptura catalítica, producción de polímeros entre otros. Las principales ventajas de la fluidización consisten en que el sólido está vigorosamente agitado por el fluido que circula a través del lecho, y la mezcla de los sólidos asegura que no existen prácticamente gradientes de temperatura en el lecho aun con reacciones fuertemente exotérmicas o endotérmicas <sup>(8)</sup>.

### 1.4.1 Condiciones para la fluidización.

Si se considera un tubo vertical parcialmente lleno con un fino material granular tal como un catalizador de ruptura catalítica en el cual entra aire con una baja velocidad de flujo y asciende a través del lecho sin dar lugar a ningún movimiento de las partículas. Si las partículas son muy pequeñas el flujo en los canalillos existentes entre ellas será laminar y la caída de presión a través del lecho será proporcional a la velocidad superficial  $V_0$ . A medida que aumenta gradualmente la velocidad, aumenta la caída de presión, pero las partículas no se mueven y la altura del lecho permanece invariable. Para una cierta velocidad, la caída de presión a través del lecho equilibra la fuerza de gravedad sobre las partículas, o peso del lecho, y un posterior aumento de la velocidad provoca el movimiento de las partículas. Esto corresponde al punto A de la Figura 3.

**Figura 3.** Caída de presión y altura de lecho frente a velocidad superficial para un lecho de sólidos.



A veces el lecho se expande ligeramente manteniendo las partículas todavía en contacto; esto se debe a que un ligero aumento en la fracción de espacios vacíos  $\varepsilon$ , puede contrarrestar el incremento de  $V_0$  y mantener una caída de presión constante. Al aumentar más la velocidad, las partículas están suficientemente separadas entre sí como para moverse en el lecho y comienza la verdadera fluidización (punto B).

Una vez que el lecho está fluidizado, la caída de presión a través del lecho permanece constante pero la altura del lecho continúa aumentando al aumentar el flujo. El lecho puede operar con grandes velocidades y con muy poca o ninguna pérdida de sólidos, toda vez que la velocidad superficial que se requiere para soportar el lecho de partículas es mucho menor que la velocidad límite para las partículas individuales. Si se reduce gradualmente la velocidad de flujo en el lecho fluidizado, la caída de presión permanece constante y la altura de lecho disminuye siguiendo la línea  $BC$ . Sin embargo, la altura final del lecho puede ser mayor que la inicial para el lecho fijo, debido a que los sólidos vertidos en un lecho tienden a empaquetarse mejor que los sólidos que sedimentan lentamente a partir de un estado fluidizado. La caída de presión para bajas velocidades es menor que en el lecho fijo original. Arrancando de nuevo, la caída de presión contrarresta el peso del lecho en un punto  $B$ , y este punto en vez del  $A$  deberá considerarse como el correspondiente a la velocidad mínima de fluidización,  $\bar{V}_{OM}$ .

**Tipos de fluidización:** Por encima de  $\bar{V}_{OM}$ , la apariencia de los lechos fluidizados difiere bastante para líquidos o gases. Cuando se fluidiza arena con agua, las partículas se encuentran más separadas y su movimiento es más vigoroso a medida que aumenta la velocidad de fluidización, pero la densidad media del lecho a una velocidad dada es la misma en todas sus secciones. Esta se denomina fluidización particulada y se caracteriza por una expansión grande pero uniforme del lecho a velocidades elevadas.

Los lechos de sólidos fluidizados con aire presentan lo que se denomina fluidización agregativa o de burbujeo. A velocidades superficiales mucho mayores que  $\bar{V}_{OM}$  la mayor

parte del gas pasa a través del lecho en forma de burbujas o huecos que están casi exentos de sólidos, y solamente una pequeña fracción del gas fluye por los canales existentes entre las partículas. Las partículas se mueven erráticamente y están soportadas por el fluido, pero en el espacio entre las burbujas la fracción de huecos es aproximadamente la misma que en la fluidización incipiente.

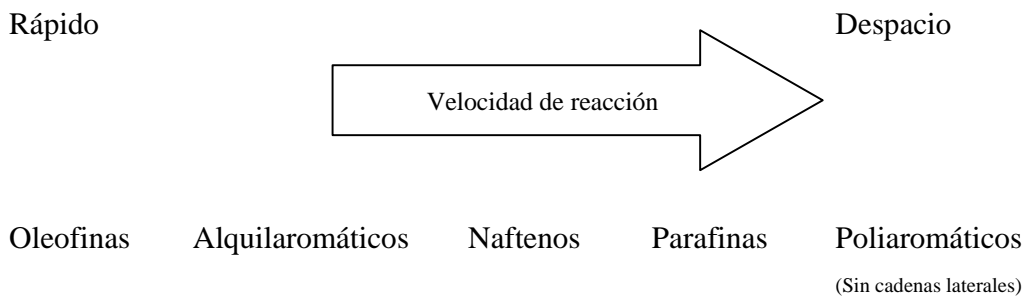
El comportamiento de un lecho fluidizado de burbujeo depende gradualmente del número y tamaño de las burbujas del gas, que con frecuencia son difíciles de predecir. El tamaño medio de las burbujas depende de la naturaleza y distribución de tamaños de las partículas, del tipo de la placa distribuidora, de la velocidad superficial y del espesor del lecho. Las burbujas tienden a coalescer y crecer a medida que ascienden por el lecho fluidizado. Si se utiliza una columna de pequeño diámetro con un lecho profundo de sólidos, las burbujas pueden crecer hasta que ocupen toda la sección transversal. Las burbujas se desplazan entonces a través de la columna en forma de masas separadas de los sólidos. Este hecho recibe el nombre de segregación y generalmente es indeseable debido a las fluctuaciones de presión en el lecho, el aumento del arrastre y las dificultades que se presentan para el cambio de escala en unidades mayores.

La generalización de que los líquidos dan fluidización particulada de sólidos, mientras que los gases producen fluidización de burbujeo no es completamente válida. La diferencia de densidad es un parámetro importante, y los sólidos muy pesados pueden presentar fluidización de burbujeo con agua, mientras que los gases a presiones elevadas pueden producir fluidización particulada de sólidos finos. Por otra parte, los sólidos finos de moderada densidad, tales como catalizadores de ruptura, pueden presentar fluidización particulada para un intervalo limitado de velocidades y después fluidización de burbujeo a velocidades elevadas <sup>(5,8)</sup>.

## 1.5 MODELOS DE REACCIÓN DE RUPTURA

La cinética de la ruptura catalítica va a depender del tipo de alimentación a procesar que puede ser muy variada, desde fracciones relativamente ligeras como naftas hasta residuos de la destilación de vacío del crudo. Así mismo, el porcentaje de las distintas familias de hidrocarburos en una fracción va a variar según la naturaleza del crudo de procedencia.

La velocidad de reacción es función del tipo de hidrocarburos y del tamaño de su molécula. Así disminuye en el siguiente orden:



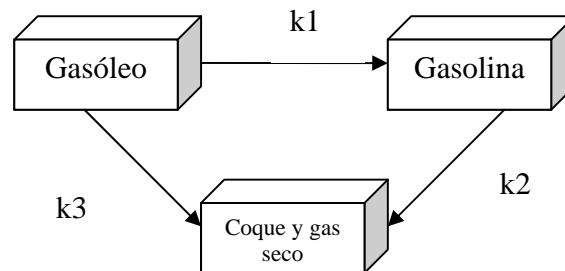
La variedad de alimentaciones a procesar, el gran número de reactantes presentes en cada alimentación y los muy diferentes productos que se forman hacen que resulte muy complejo el realizar un estudio cinético completo de la ruptura. La ruptura catalítica de hidrocarburos puros sigue una cinética de primer orden. El cálculo de la ecuación cinética de ruptura catalítica de cada uno de los reactantes existentes en las cargas y de los productos que se obtienen sería muy tedioso y acaso imposible.

En los procesos en los que la alimentación está formada por un gran número de especies o reactantes, un método que permite simplificar y racionalizar su estudio cinético consiste en agrupar las especies individuales en pseudoespecies o lumps y desarrollar cinéticas basadas en modelos de reacción simplificados.

En general, al proponer un modelo de reacción, un aumento en el número de lumps, lleva consigo un acercamiento a la realidad, si bien presenta una mayor complejidad tanto en el cálculo de las ecuaciones cinéticas como en su posterior aplicación.

- **Modelo de 3 lumps.**

En este modelo el amplio espectro de reaccionantes y productos se agrupan en tres grandes bloques: Gasóleo (O) P. eb.  $> 210$  °C; Gasolina (G) ( $\geq C_5$  hasta P. eb.  $=210$  °C) y el conjunto (D) formado por el coque y el llamado Gas Seco ( $\leq C_4$ ), con el siguiente esquema de reacción:



Como se ha mencionado anteriormente, el craqueo de hidrocarburos puros sigue una cinética de primer orden, sin embargo, el orden global de la cinética de la reacción de la ruptura del gasóleo puede ser variable dependiendo de las características del catalizador y del gasóleo, debido a que cada uno de los diversos hidrocarburos que existen en la alimentación se craquea de un modo lineal, pero con velocidades intrínsecas muy distintas.

Pachovsky y colaboradores<sup>(2)</sup>, tienen en cuenta la distinta craqueabilidad de los hidrocarburos presentes en la alimentación considerando un orden de reacción de ruptura variable y utilizando un parámetro N. las ecuaciones cinéticas, a tiempo cero, propuestas por estos autores son:

$$(-r_0)_0 = (k_1 + k_3) \left[ \frac{1-X}{1+\epsilon X} \right]^{1+N} \quad (1)$$

$$(r_G)_0 = k_1 \left[ \frac{1-X}{1+\epsilon X} \right]^{1+N} - k_2 \left[ \frac{\phi}{1+\epsilon X} \right] \quad (2)$$

$$(r_D)_0 = k_3 \left[ \frac{1-X}{1+\epsilon X} \right]^{1+N} + k_2 \left[ \frac{\phi}{1+\epsilon X} \right] \quad (3)$$

Donde:  $\epsilon$  es el factor de expansión,

$\phi$  el rendimiento en peso a gasolinas y

$X$  la conversión del gasóleo en peso.

Estas ecuaciones, aparte de contener cinco parámetros desconocidos, presentan el gran inconveniente de que implican una variación lineal del volumen de reaccionante con la conversión, y por lo tanto,  $\epsilon$  puede ser un valor difícil de conocer a lo largo del transcurso de la reacción.

Weekman <sup>(2)</sup> engloba el efecto de la distinta craqueabilidad de los hidrocarburos y de la expansión molar producida en el craqueo. Observó que estos efectos hacen que la reacción de ruptura de gasóleo se comporte con una cinética de segundo orden y propone las siguientes ecuaciones cinéticas a tiempo cero aplicables a reactores de lecho fijo, fluidizado y lecho de flujo pistón:

$$(-r_0)_0 = (k_1 + k_3)(1-X)^2 = k_0(1-X)^2 \quad (4)$$

$$(r_G)_0 = k_1(1-X)^2 - k_2\phi \quad (5)$$

$$(r_D)_0 = k_3(1-X)^2 + k_2\phi \quad (6)$$

Estas ecuaciones propuestas por Weekman han sido utilizadas posteriormente, entre otros, por Paraskos <sup>(2)</sup> y colaboradores para reactores tipo raiser tanto en el nivel planta piloto como comercial, comprobando su validez.

El modelo de tres lumps consta de tres reacciones, por lo que el estudio cinético implica calcular solo tres constantes cinéticas:  $k_0 = k_1 + k_3$ ,  $k_1$  y  $k_2$ . Esto hace que tenga la ventaja de su sencillez tanto para el cálculo de estas constantes como para su posterior aplicación a un modelo macrocinético de la unidad comercial. Presenta el inconveniente de que las constantes cinéticas van a depender de la composición de la alimentación a procesar y el catalizador utilizado.

### **Cinética de la desactivación del catalizador con el tiempo.**

La función de desactivación  $\psi_j$  depende de cómo sea en particular el mecanismo de desactivación, pero es siempre del tipo:

$$\psi_j(p_i, T) = \frac{k_{aj} K_{Mj} P_M^{n+h}}{1 + \sum_i k_i p_i + K_{Mj} P_M^{n+h}} \quad (7)$$

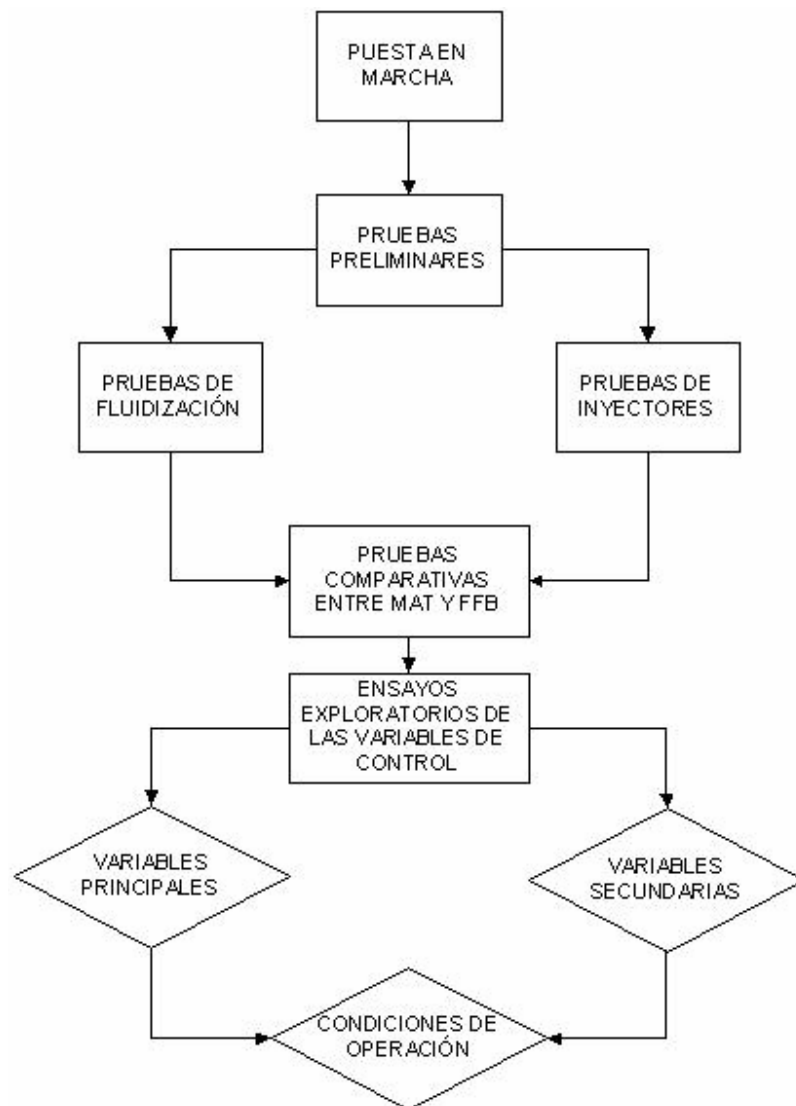
Siguiendo el modelo de tres lumps propuesto por Weekman se determinarán los parámetros cinéticos implicados en la ruptura catalítica para cada uno de los gasóleos involucrados en este estudio. Este análisis cinético servirá de base para la realización de futuros estudios en la unidad FFB.

Muchos otros modelos se han propuesto para el análisis cinético de cargas usadas en FCC, la mayoría de ellos con un número mayor de lumps que el propuesto por Weekman, como por ejemplo el propuesto por Yen y colaboradores y por Jacob y colaboradores. Dichos modelos predicen más acertadamente la ruptura catalítica, pero para ser aplicados es necesaria más información experimental.

## 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la Figura 3 se puede observar de manera general la metodología utilizada en este proyecto; se desarrolló en simultaneidad con los resultados y conclusiones obtenidas en cada una de las etapas.

**Figura 4.** Diagrama Desarrollo Experimental



Para llevar a cabo el desarrollo experimental de este proyecto, se utilizó el microreactor de lecho fijo fluidizado FFB\_FCC existente en el laboratorio de catálisis del Instituto Colombiano del Petróleo, ICP.

El equipo consta de un módulo de alimentación de gases, seguido de un módulo de reacción constituido por una bomba dosificadora de carga, un horno de precalentamiento y otro de reacción y un módulo de recolección de productos tanto líquidos como gaseosos. Una descripción más detallada del equipo, junto a un diagrama de proceso se encuentra en el Anexo A.

## **2.1 PUESTA EN MARCHA DE LA UNIDAD**

Debido a que la unidad de lecho fijo fluidizado FFB\_FCC no había sido utilizada previamente, la primera actividad que se realizó fue la puesta en marcha. Para poner en marcha la unidad se procedió en primera instancia a realizar las calibraciones de los rotámetros, calibración de la bomba dosificadora de carga, sintonización los equipos de control de la unidad, tales como mantas de calentamiento y hornos. También se localizó la zona donde la temperatura en el horno es uniforme, esto con el objeto de asegurar que el lecho del catalizador se encuentre en una zona isotérmica.

### **2.1.1 Calibraciones**

Se efectuó la calibración de los rotámetros que se encuentran en las líneas de  $N_2$ . Esto es importante en este proceso debido a que el  $N_2$  es el encargado de arrastrar la carga y generar un efecto spray en el lecho del catalizador y por otro lado se encarga de mantener fluidizado el catalizador. Dicha calibración se realizó usando un medidor de flujo. La calibración del rotámetro 2 ( $N_2$  de fluidización) se realizó teniendo en cuenta los valores puestos como "set-point" en el controlador de flujo másico. La calibración de la bomba de inyección, se llevó a cabo cuantificando la masa de un gasóleo con propiedades

fisicoquímicas conocidas inyectada a distintas velocidades de inyección, en un tiempo constante de 38 s.

### **2.1.2 Sintonización de los lazos de control.**

Se sintonizaron las partes del equipo que requerían control, tales como mantas de calentamiento y horno. Para ello se aplicaron los métodos recomendados en los manuales del sistema de control (OPTO 22), en donde se calcula el tiempo muerto y posteriormente se determinan los parámetros de la ganancia y la integral para el controlador PID.

#### **Determinación del tiempo muerto:**

- ❑ Se puso el sistema en lazo abierto, es decir se colocó la salida de modo manual.
- ❑ Se le colocó una salida al sistema equivalente al rango medio de operación, 270 °C.
- ❑ Después de que el sistema alcanzó el estado estacionario se aumentó la salida alrededor de un 10% del rango máximo de operación.
- ❑ El tiempo muerto es el que demora el sistema en empezar a responder al cambio.

Para una sintonización conservativa se tomo el tiempo de muestreo igual a 1.5 veces el tiempo muerto.

**Determinación de la ganancia:** La ganancia del sistema se determinó con el cambio en la salida dividido en el cambio de la variable de entrada.

**Determinación de la integral:** La integral se determinó como 60 dividido por el tiempo de muestreo.

Después de la realización de las calibraciones y sintonizaciones se llevó a cabo la revisión del desempeño de la unidad, trabajando de manera separada con cada uno de los módulos que la componen, comprobando el correcto funcionamiento de las partes que conformaban dichos módulos y se llevaron a cabo pruebas con el Gasóleo 1 usando 5 g de catalizador,

con 25 s de inyección de carga, una relación catalizador/aceite de 4 y una temperatura de reacción de 515 °C, para determinar la repetibilidad de la unidad.

### **2.1.3 Determinación de la zona de temperatura uniforme**

Para determinar la zona en donde la temperatura en el horno es uniforme se realizaron pruebas a 500 °C; esto con el fin de garantizar que el lecho del catalizador se encontrara en dicha zona. Para llevar a cabo esta prueba se usó un tubo en acero inoxidable de la misma longitud del reactor. Este tubo se acondicionó dentro del horno y la medición de la temperatura se realizó con una termocupla introducida dentro del tubo. Dicha termocupla recorrió la longitud axial del horno manteniendo una distancia de 2,5 cm entre una posición y otra.

## **2.2 PRUEBAS PRELIMINARES**

El conocimiento general de la influencia de cada una de las variables involucradas en el proceso de ruptura catalítica en lecho fluidizado, constituyó un importante paso en la búsqueda de las condiciones más apropiadas de reacción. La temperatura de reacción, el tiempo de inyección de carga, la masa de catalizador, la velocidad espacial y la relación catalizador/aceite fueron las variables estudiadas. La información bibliográfica sirvió de guía para llevar a cabo la exploración de las variables.

### **2.2.1 Pruebas de fluidización**

Se realizaron pruebas de fluidización con reactores de vidrio, para determinar los flujos de N<sub>2</sub> de arrastre de carga y de fluidización adecuados para la reacción; dichas pruebas se llevaron a cabo a una temperatura de 515 °C, variando la cantidad de catalizador de 5 a 11 g. Para poder seguir de cerca los cambios experimentados en el lecho del catalizador debidos al aumento en la velocidad de flujo de N<sub>2</sub>, se utilizaron dos catalizadores de diferentes colores en cada una de las pruebas. Con ello se buscaba identificar

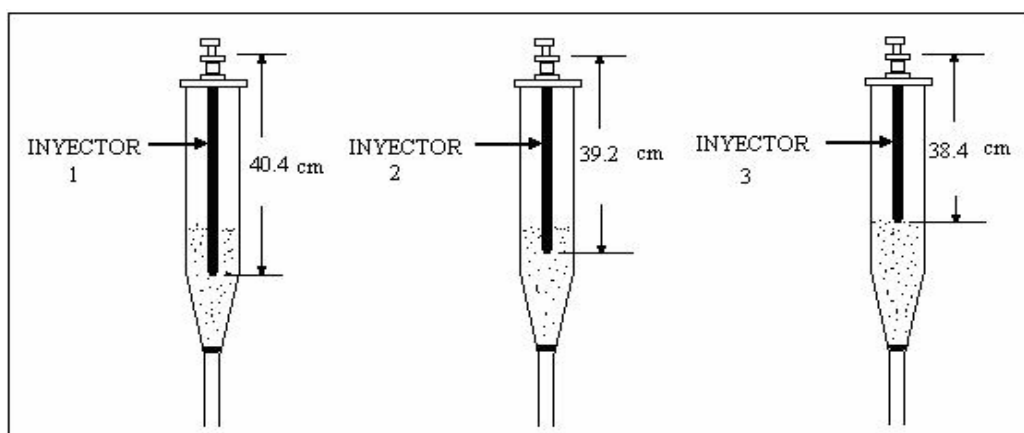
experimentalmente el punto correspondiente a la velocidad mínima de fluidización y el punto de segregación el cual es indeseable debido a la fluctuación de presión en el lecho y el aumento del arrastre.

### 2.2.2 Efecto de la posición del inyector dentro del lecho del catalizador

Según lo reportado por Kayser <sup>(3)</sup> la conversión en una unidad como el FFB puede variar dependiendo de la ubicación del inyector dentro del lecho del catalizador. El inyector es un tubo que permite alimentar el hidrocarburo así como el gas de fluidización de carga (arrastre), para ser distribuidos en una posición axial dentro del lecho del catalizador en el reactor, lo que afecta directamente el tiempo de contacto. Para escoger la longitud más adecuada del inyector se llevaron a cabo pruebas con tres inyectores de longitudes diferentes, como se muestra en la Figura 5. En esta se puede observar que los inyectores 1 y 2 se encuentran sumergidos dentro del lecho del catalizador, mientras que el inyector 3 se encuentra justo en el límite superior del lecho del catalizador.

Las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las pruebas para determinar la longitud del inyector con la que se obtienen mejores conversiones, se muestran en la Tabla 2. Se trabajó con una temperatura de reacción de 515°C, con 5 g de catalizador y con un tiempo de despojo de 20 minutos.

**Figura 5.** Longitud de los inyectores



**Tabla 2.** Condiciones de operación

<b>Condición</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
Relación catalizador/aceite (C/O)	5	6	6	4
Tiempo inyección [ $t_{iny}$ ] (s)	75	38	25	25
Velocidad espacial (WHSV) ( $h^{-1}$ )	9.6	15.8	24	36
Temperatura ( $^{\circ}C$ )	515	515	515	515
Masa de catalizador (g)	5	5	5	5

### 2.3 PRUEBAS COMPARATIVAS ENTRE MAT Y FBB

Para la realización de esta fase del proyecto se identificaron las variables de proceso de ruptura catalítica que podían y debían mantenerse constante en ambas unidades. Esto con el fin de poder obtener resultados que permitieran la comparación de unidades.

Finalmente se decidió efectuar experimentos en las dos unidades con un catalizador de equilibrio, con bajo contenido de metales junto con cinco gasóleos de propiedades fisicoquímicas diferentes. Las propiedades fisicoquímicas del catalizador y de los gasóleos se especifican en el Anexo B.

La Tabla 3 muestra los gasóleos usados y sus respectivas composiciones respecto a la procedencia en la refinería. Estos gasóleos se seleccionaron con el fin de observar los rendimientos de los productos de reacción debido a sus diferencias fisicoquímicas.

Las condiciones de los experimentos que se realizaron con cada uno de los gasóleos en las dos unidades, son las mismas utilizadas en las pruebas del efecto de la posición del inyector dentro del lecho del catalizador y se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 3.** Descripción de los gasóleos usados

<b>GASÓLEOS</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>	<b>COMPOSICIONES (%peso)</b>
Gasóleo 1	Mezcla de Efluentes de la unidad de destilación de Cartagena	
	Liviano	3.93
	Pesado	86.16
Gasóleo 2	Atmosférico	9.91
	Mezcla de Gasóleos de Viscorreductora	
	Liviano	9.28
Gasóleo 3	Pesado	32.15
	Atmosférico	58.57
Gasóleo 4	Gasóleo 1	80
	+ Gasóleo 2	20
Gasóleo 5	VGO POOL (Gasóleo de vacío)	100
Gasóleo 6	VGO H3 (Gasóleo de vacío hidrotratado)	100

Estos experimentos se llevaron a cabo a una temperatura de reacción de 515 °C y con 5 g de catalizador. Las variaciones de una unidad a la otra se muestran en la Tabla 4. Estas variaciones en las condiciones de operación, se establecieron de forma experimental verificando que se realizara un correcto despojo de los productos en las unidades, esto con el fin de obtener balances de materia entre 95 y 101 %.

**Tabla 4.** Condiciones de operación de las dos unidades.

<b>CONDICIÓN</b>	<b>MAT</b>	<b>FFB</b>
Tiempo de despojo (min)	15	20
Flujo de N <sub>2</sub> arrastre (sccm)	30	25
Flujo de N <sub>2</sub> fluidización (sccm)	No hay	20

## 2.4 ENSAYOS EXPLORATORIOS DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Después de realizar comparaciones entre los rendimientos obtenidos en las dos unidades, se procedió a la realización de ensayos con la finalidad de encontrar las mejores condiciones en el FFB con las cuales se obtengan rendimientos parecidos a los del MAT. Para alcanzar este objetivo, el conocimiento general de la influencia de cada una de las variables involucradas en el proceso constituyó un paso importante en la búsqueda de las condiciones mas apropiadas para la reacción.

### **Variables de Operación y tipos de experimentos exploratorios:**

- **Temperatura:** Un aumento de temperatura aumenta la conversión de la alimentación, sin embargo disminuye la selectividad del catalizador.
- **Velocidad espacial (WHSV):** Este parámetro varió durante la etapa comparativa entre MAT y FFB. En esta etapa se mantendrá constante, esto con el fin de verificar si para una misma velocidad espacial se presentan diferentes conversiones.
- **Catalizador:** la cantidad de catalizador cargado al reactor en la fase anterior era constante. Se estableció aumentar la cantidad de catalizador, con el fin de observar las variaciones en los rendimientos de los productos de la reacción <sup>(3)</sup>.

Los ensayos exploratorios se realizaron con el gasóleo 3, debido a que éste es empleado típicamente en las unidades comerciales. A continuación se describen los diferentes experimentos llevados a cabo en esta fase.

EXPERIMENTOS TIPO 1. Estas pruebas se realizaron manteniendo constante la velocidad espacial, y a distintas temperaturas de reacción 515 y 538 °C. Estos experimentos tienen la finalidad de identificar la temperatura a la cual se obtienen mejores conversiones y rendimientos. Las condiciones de operación son mostradas en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Condiciones de operación Experimento 1.

WHSV ( $\text{h}^{-1}$ )	$t_{\text{iny}}$ (s)	Catalizador (g)	Catalizador/aceite (C/O)	Carga (g)
12	45	5	6.7	0.75
12	60	5	5	1
12	75	5	4	1.25
12	90	5	3.3	1.5

EXPERIMENTOS TIPO 2. Se realizaron pruebas con tiempo de inyección constante a una temperatura de reacción de 515 °C. Estas pruebas se realizan con la finalidad de identificar bajo que condiciones de WHSV se obtienen mejores conversiones y rendimientos. Las condiciones de operación son mostradas en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Condiciones de operación Experimento 2.

$t_{\text{iny}}$ (s)	WHSV ( $\text{h}^{-1}$ )	Catalizador (g)	(C/O)	Carga (g)
90	4.5	5	8.89	0.5625
90	9	5	4.44	1.125
90	14	5	2.86	1.75
90	19	5	2.11	2.375

EXPERIMENTOS TIPO 3. Se realizaron pruebas con 7 gramos de catalizador, con una velocidad espacial constante y a una temperatura de reacción de 538 °C. La finalidad de estos experimentos es determinar los efectos que tiene cambiar la masa de catalizador en los rendimientos de la reacción. Las condiciones de operación son mostradas en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Condiciones de operación Experimento 3.

WHSV ( $\text{h}^{-1}$ )	$t_{\text{iny}}$ (s)	Catalizador (g)	C/O	Carga (g)
12	45	7	6.67	1.05
12	60	7	5	1.4
12	75	7	4	1.75
12	90	7	3.33	2.1

EXPERIMENTOS TIPO 4. Se realizaron pruebas con 7 gramos de catalizador a una temperatura de reacción de 538 °C. Estas pruebas se llevaron a cabo con el fin de solucionar el problema de trabajar a WHSV bajos. Dicho problema consistía en que la recolección y el análisis de productos líquidos se hacía difícil debido a la baja carga inyectada. Las condiciones de operación son mostradas en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Condiciones de operación Experimento 4.

WHSV (h <sup>-1</sup> )	t <sub>iny</sub> (s)	Catalizador (g)	C/O	Carga (g)
1.92	120	7	15.62	0.45
8.6	90	7	4.66	1.5
14.6	60	7	4.1	1.7
23.3	30	7	5.15	1.36

Para la determinación de los rendimientos de la reacción se utilizó una técnica de cromatografía de gases basada en la Norma UOP 539-97. Para la evaluación de los productos líquidos se utilizó el método de destilación simulada (SimDis) Norma ASTM-D-1160 y para la cuantificación del coque depositado sobre el catalizador se usó el método de LECO Norma UOP 703-98. El equipo utilizado para el análisis es el Determinador de Carbono WR 112 Marca LECO CORPORATION. Los procedimientos y normas de dichos métodos se encuentran en el Anexo C.

### 3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se publican y discuten los resultados de cada una de las etapas de experimentación, siguiendo la secuencia mostrada en el capítulo anterior; obteniendo conclusiones parciales sobre los aspectos investigados en cada una de ellas.

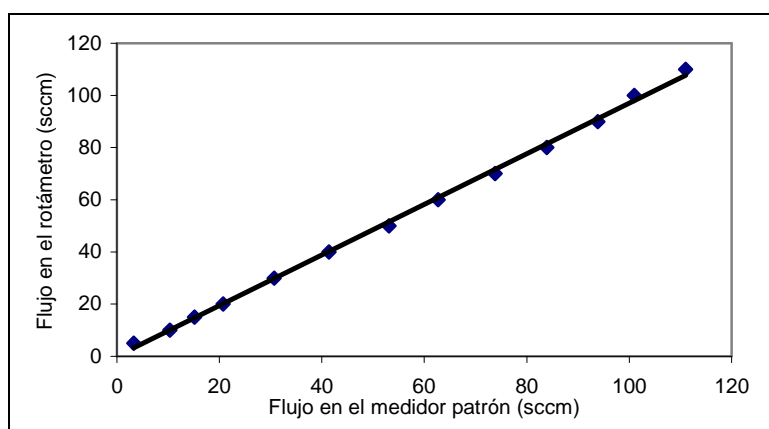
#### 3.1 PUESTA EN MARCHA

La puesta en marcha de la unidad de lecho fijo fluidizado FFB, requiere de la calibración de los rotámetros, de la bomba dosificadora de carga, de la sintonización de los lazos de control, de la determinación de la zona de temperatura uniforme y de las pruebas de repetibilidad.

##### 3.1.1 Calibración de rotámetros

Se obtuvieron las curvas correspondientes a cada uno de los rotámetros calibrados, junto con su respectiva ecuación. En las Figuras 6 y 7 se muestran los datos obtenidos en las calibraciones; el rotámetro 1 es el que mide el flujo volumétrico del  $N_2$  de arrastre de carga y el rotámetro 2 es el que mide el flujo volumétrico del  $N_2$  de fluidización.

**Figura 6.** Calibración del rotámetro 1.



La ecuación obtenida en dicha calibración es:

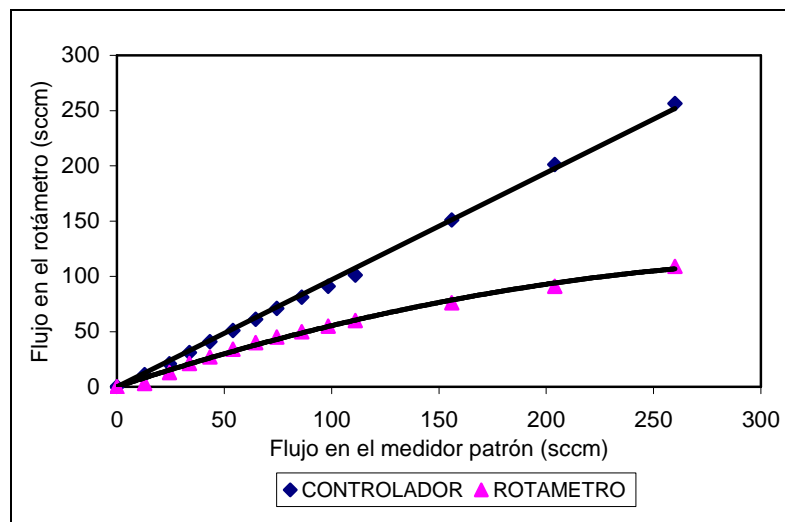
$$Fr = 0.97 * Fp + 0.0077, \quad R^2 = 0.9986.$$

Donde: Fr = Flujo en el rotámetro (sccm)

Fp = Flujo en el medidor patrón (sccm)

Fc = Flujo en el controlador (sccm)

**Figura 7.** Calibración del rotámetro 2.



Las ecuaciones obtenidas en dicha calibración son: a) para el controlador de flujo másico  $Fr = 0.9689 * Fc - 0.01, \quad R^2 = 0.9983,$  b) para el rotámetro 2  $Fr = -0.0009 * Fp^2 + 0.6426 * Fp + 0.01, \quad R^2 = 0.995.$  En las Figuras 6 y 7 se puede observar que el rotámetro1 posee una tendencia lineal y que el rotámetro 2 presenta una tendencia polinómica.

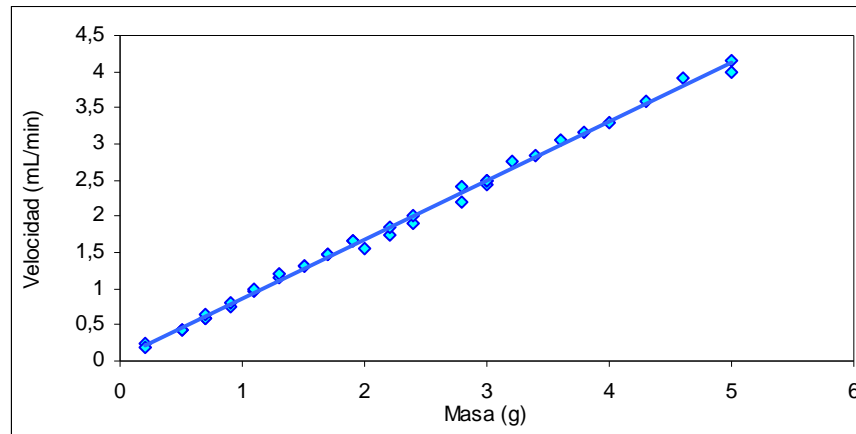
### 3.1.2 Calibración de la bomba dosificadora de carga

Los resultados de la calibración de la bomba de inyección se muestran en la Figura 8. En ella se observa que la relación entre la velocidad de inyección y la masa inyectada es lineal. La ecuación obtenida en dicha calibración es:  $v = 0.8154 * m + 0.053, \quad R^2 = 0.9972.$

Donde  $v$  = velocidad de inyección de carga (ml/min)

$m$  = masa inyectada (g)

**Figura 8.** Calibración de la bomba de inyección.



Las curvas obtenidas en la calibración de los rotámetros 1 y 2 y de la bomba de inyección son confiables ya que la correlación obtenida en cada una de ellas es del orden de 0.99, lo cual disminuye la incertidumbre del método.

### 3.1.3 Sintonización de los lazos de control.

En la sintonización de las partes del equipo que requerían control, como mantas de calentamiento y horno, se determinaron los parámetros de la ganancia y la integral para el controlador PID. Dichos parámetros se muestran en las Tablas 9 y 10.

**Tabla 9.** Parámetros de control del horno

	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3	ZONA 4
GANANCIA	20	20	20	20
INTEGRAL	0.2	0.2	0.2	0.2

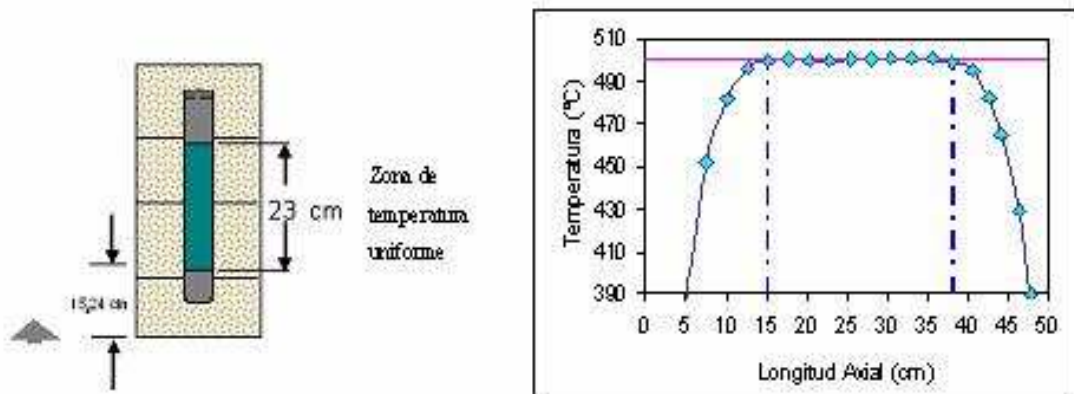
**Tabla 10.** Parámetros de control de las mantas de calentamiento

	MANTA M1	MANTA M2	MANTA M3
GANANCIA	10	2	2
INTEGRAL	0.3	0.3	0.13

### 3.1.4 Determinación de la zona de temperatura uniforme

Según los datos obtenidos en esta etapa, se encontró que la zona de temperatura uniforme a 500 °C (+/- 1 °C) mide aproximadamente 23 cm, como se muestra en la Figura 9.

**Figura 9.** Zona de temperatura uniforme en el horno



La curva de temperatura uniforme que se obtuvo, nos muestra una zona de 23 cm, en la cual se puede ubicar el lecho del catalizador para asegurar que la reacción sea semejante a una reacción isotérmica; dicha curva también nos demuestra que los parámetros obtenidos durante la sintonización del horno ejercen un buen control sobre la temperatura.

### 3.1.5 Pruebas de repetibilidad

Luego de verificar el buen funcionamiento de la unidad se llevaron a cabo las pruebas de repetibilidad obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 11. Teniendo como referencia los datos de conversión, rendimientos de coque y gasolina.

**Tabla 11 .** Datos obtenidos en las pruebas de repetibilidad.

<b>PRUEBA</b>	<b>CONVERSION (%)</b>	<b>COQUE (%m)</b>	<b>GASOLINA (%m)</b>
1	39.82	3.07	28.42
2	38.54	2.98	27.67
3	39.98	2.7	29.3
4	43.16	3.21	30.41
5	40.43	2.94	29.26

Con los datos anteriormente mencionados se determinaron parámetros para obtener información sobre la confiabilidad y repetibilidad de los resultados obtenidos en la unidad. Los parámetros determinados, son promedio, desviación estándar, intervalo de confianza y varianza. Esta información se encuentra en la Tabla 12.

**Tabla 12.** Parámetros de los datos de conversión y rendimientos de coque y gasolina en la prueba de repetibilidad

<b>PARÁMETROS</b>	<b>CONVERSION (%)</b>	<b>COQUE (%m)</b>	<b>GASOLINA (%m)</b>
Promedio	40.39	2.98	29.01
Desviación estándar	1.70	0.19	1.03
Intervalo de confianza	1.52	0.17	0.92
Varianza	2.90	0.035	1.063

El análisis de los parámetros estadísticos que se presentan en la tabla anterior permiten afirmar que la dispersión de los valores de conversión, coque y gasolina con respecto al

promedio, es baja, lo que indica que las pruebas realizadas en la unidad de lecho fijo fluidizado FFB, a iguales condiciones de operación, son confiables y reproducibles.

### 3.2 PRUEBAS PRELIMINARES

En esta parte del proyecto se indican los resultados obtenidos en las pruebas de fluidización y en las pruebas del efecto del inyector dentro del lecho del catalizador.

#### 3.2.1 Pruebas de fluidización

Los resultados de las pruebas realizadas con los reactores de vidrio, para determinar los flujos adecuados para la reacción se muestran en la Tabla 13. En esta se indican los datos de velocidad mínima de fluidización y la velocidad de segregación para el flujo de nitrógeno de arrastre y flujo de nitrógeno de fluidización para cada masa de catalizador.

**Tabla 13.** Flujo de N<sub>2</sub> para diferentes cantidades de catalizador

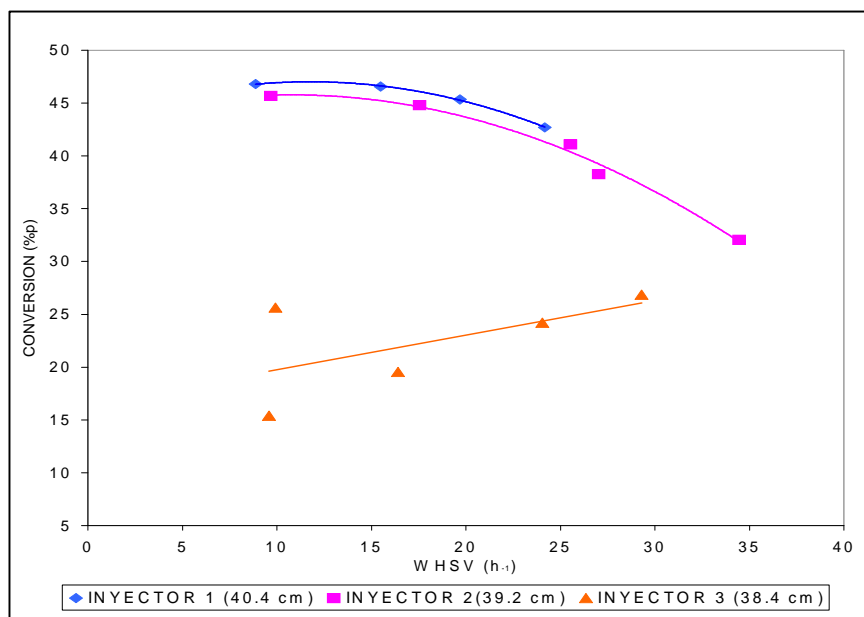
MASA DE CATALIZADOR (g)	N <sub>2</sub> de arrastre (sccm)		N <sub>2</sub> de fluidización (sccm)		Pérdidas de catalizador (g)
	v. min.	v.segregación	v. min.	v.segregación	
5	4	- 27	4	- 23	0.0048
7	4	- 27	4	- 24	0.0053
8	10	- 40	13	- 35	0.0061
10	5	- 25	5	- 25	0.012
11		5		5	0.98

Con estas pruebas se pudo determinar que hay pérdidas de catalizador considerables cuando se trabaja con más de 10 g de catalizador en el reactor, ya que el reactor de vidrio presentaba una obstrucción en la salida lateral debido a la presencia de catalizador. También se pudo determinar que para 11 g de catalizador se observan burbujas que se desplazan a través de la columna en forma de masas separadas de los sólidos. Este hecho recibe el nombre de segregación y es indeseable. Es por esto que para cualquier cantidad menor a 10 gramos se da una fluidización adecuada.

### 3.2.2 Efecto de la posición del inyector dentro del lecho del catalizador

Los resultados de la prueba para determinar el efecto de la posición del inyector dentro del lecho del catalizador, se pueden observar en la Figura 10. Allí se muestran los datos de conversión contra la velocidad espacial para cada uno de los tres inyectores utilizados en esta prueba.

**Figura 10.** Conversiones alcanzadas con los diferentes inyectores.

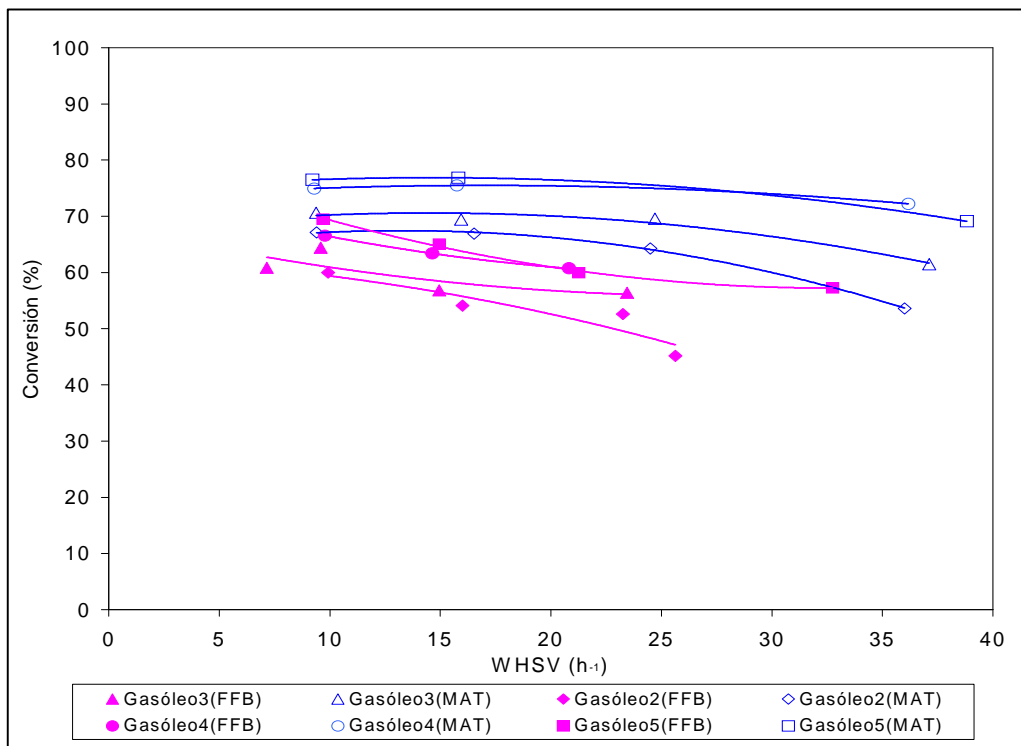


En la Figura 10 se puede observar que para todos los casos, la conversión aumenta al incrementar la longitud del inyector. También se observa que el inyector 3 no sigue la misma tendencia, esto debido a que dicho inyector no se encontraba sumergido en el lecho de catalizador, por lo que se puede afirmar que para proveer un tiempo de contacto que favorezca la conversión es necesario que el inyector se encuentre sumergido en el lecho del catalizador. Por ésta razón el inyector 1 se usó para llevar a cabo las pruebas en la unidad.

### 3.3 PRUEBAS COMPARATIVAS ENTRE MAT Y FFB

Los resultados de las pruebas comparativas entre el MAT y el FFB se muestran en las Figuras 11, 12 y 13. En ellas se grafican la conversión, los rendimientos de coque y gasolina para cada uno de los gasóleos contra WHSV.

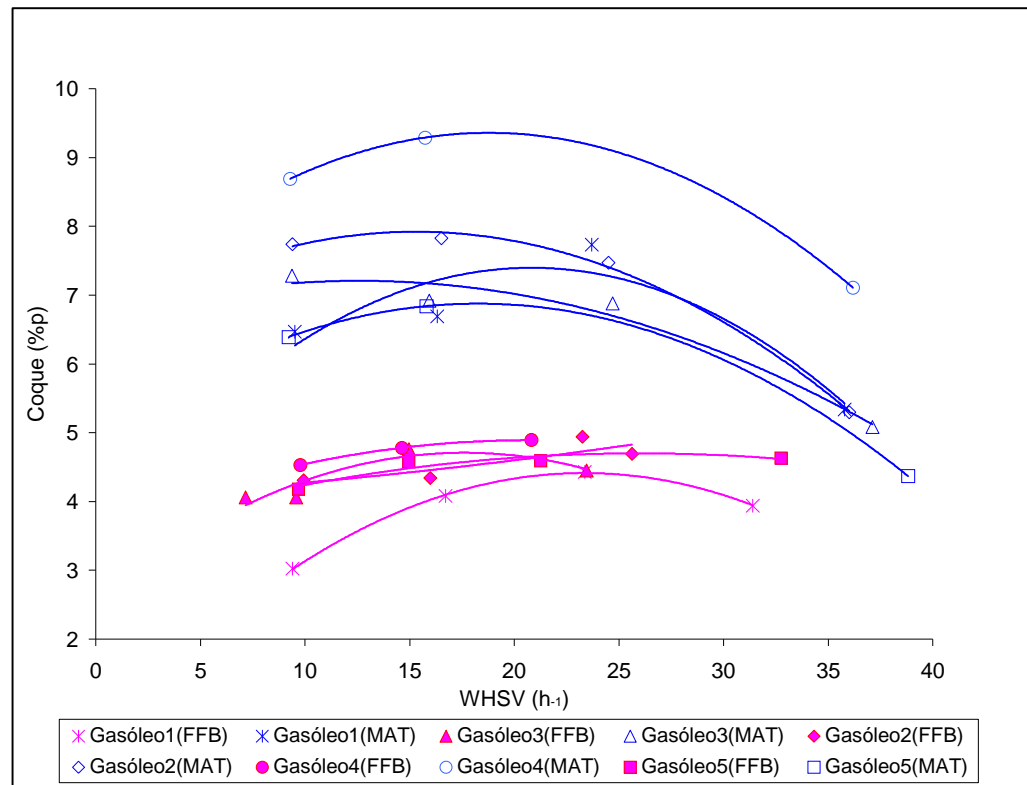
**Figura 11.** Conversión contra WHSV para las diferentes cargas en la unidad MAT y FFB.



En la Figura 11 se puede observar que para las mismas condiciones de operación tanto para el MAT como para el FFB, se obtienen mejores conversiones con los gasóleos 4 y 5. Se encontró que para todos los gasóleos usados las conversiones obtenidas son mejores en el MAT; por lo cual se hace necesario trabajar en la unidad FFB a condiciones más severas, es decir a WHSV menores para obtener las mismas conversiones, esto concuerda con el estudio realizado por Kelkar <sup>(4)</sup>. Este comportamiento es atribuido a la disminución en las

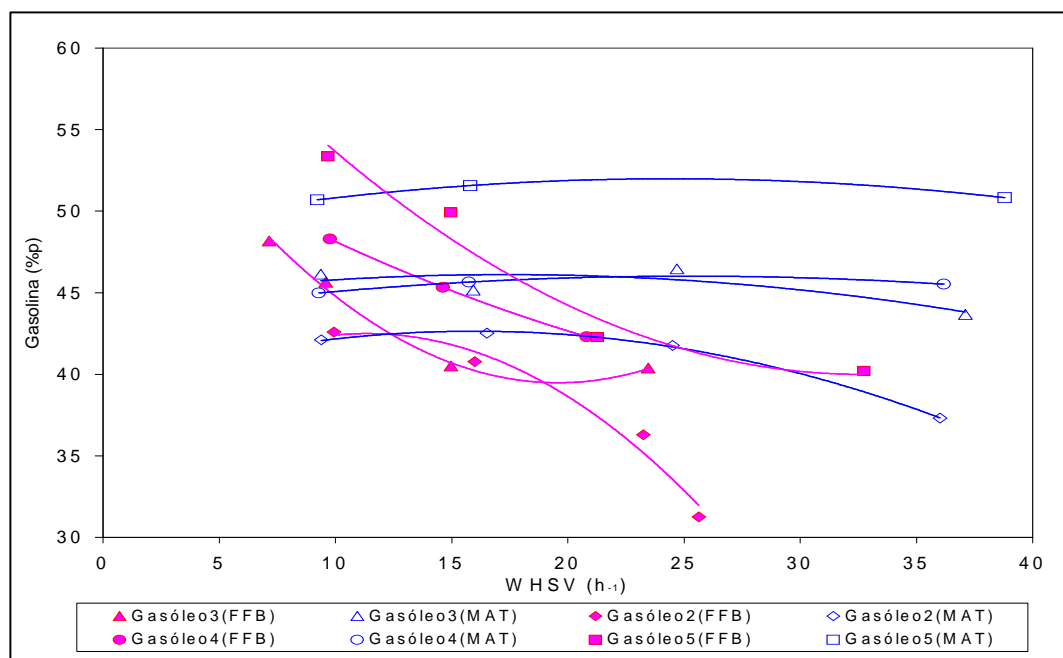
presiones parciales de los hidrocarburos debida a la fluidización a la que es sometida el lecho del catalizador, lugar en donde se lleva a cabo la reacción.

**Figura 12.** Coque contra WHSV para comparación entre el MAT y el FFB.



En la Figura 12 se puede observar que para todos los gasóleos se obtienen mayores rendimientos de coque en el MAT. También se observa que el gasóleo 4 es el que produce más coque en las dos unidades, esto debido a que el contenido de aromáticos en dicho gasóleo es el más alto. Por otro lado el gasóleo 5 muestra el efecto de la disminución de coque debido al hidrotratamiento.

**Figura 13.** Rendimiento de gasolina contra WHSV para comparación entre el MAT y el FFB



En la Figura 13 se muestra que a velocidades espaciales altas, los rendimientos a gasolina en todos los casos son mayores en el MAT; también se observa que a mayores severidades, es decir, a menores WHSV los rendimientos a gasolina en el FFB tienen un aumento considerable. Además se observa que el gasóleo 5 presenta la mayor producción de gasolina en las dos unidades, esto era de esperarse ya que dicho gasóleo es el que presenta las mejores características químicas en cuanto a precursores de gasolina, ya que como lo muestra en su estudio Wang y colaboradores <sup>(11)</sup>, los precursores que predominantemente contribuyen a la producción de gasolina son los saturados y los monoaromáticos; y el gasóleo 5 es el que contiene más saturados y es el segundo en contenido de monoaromáticos.

En la Tabla 14 se comparan los rendimientos obtenidos a iguales conversiones en el FFB y en el MAT, con los gasóleos 2, 3 y 5; dichos gasóleo se escogieron debido a las diferencias en sus propiedades fisicoquímicas.

**Tabla 14.** Rendimientos obtenidos a iguales conversiones en el FFB y en el MAT, con los gasóleos 2, 3 y 5.

	Gasóleo 2 (Conversión 69 %)		Gasóleo 3 (Conversión 61%)		Gasóleo 5 (Conversión 69%)	
	MAT WHSV = 36 h <sup>-1</sup>	FFB WHSV = 16 h <sup>-1</sup>	MAT WHSV = 37.1h <sup>-1</sup>	FFB WHSV = 7.1h <sup>-1</sup>	MAT WHSV = 39h <sup>-1</sup>	FFB WHSV = 9.7 h <sup>-1</sup>
Hidrógeno	0.22	0.11	0.18	0.13	0.15	0.14
Gas seco	1.97	1.17	1.88	1.10	1.53	1.5
GLP	9.05	7.82	10.89	7.49	12.4	10.44
Gasolina	37.31	40.78	43.66	48.17	50.82	53.35
ALC	28.53	30.84	24.65	27.47	20.46	21.24
Slurry	17.83	15.04	13.85	11.7	10.42	9.29
Coque	5.3	4.34	5.08	4.06	4.57	4.08

En la Tabla 14 se observa que un WHSV menor es requerido en el FFB para obtener las mismas conversiones, allí también se muestra que la producción de gas seco, GLP, slurry y coque son mayores en el MAT; mientras que la gasolina y el ALC son mayores en el FFB. Los rendimientos de coque en el FFB son menores, debido a la fluidización a la que es sometida el catalizador, lo cual mejora el contacto del gasóleo con el mismo, generando así una deposición homogénea de coque<sup>(12)</sup>.

### 3.4 ENSAYOS EXPLORATORIOS DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

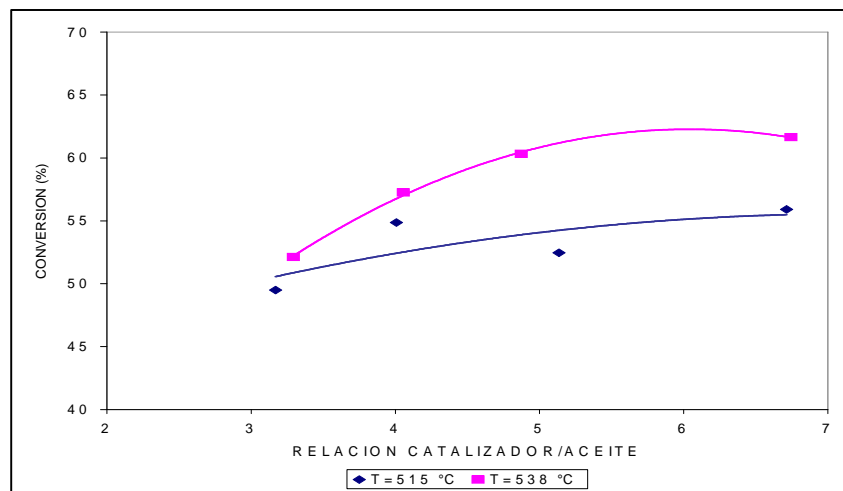
En esta sección se muestran los resultados obtenidos en los diferentes experimentos, en los cuales se variaron las condiciones de operación con el objetivo de determinar los efectos en la conversión y rendimientos.

#### 3.4.1 Experimentos tipo 1

Los resultados obtenidos en estos experimentos muestran el efecto de la temperatura en la conversión y el rendimiento a gasolina manteniendo una velocidad espacial constante y

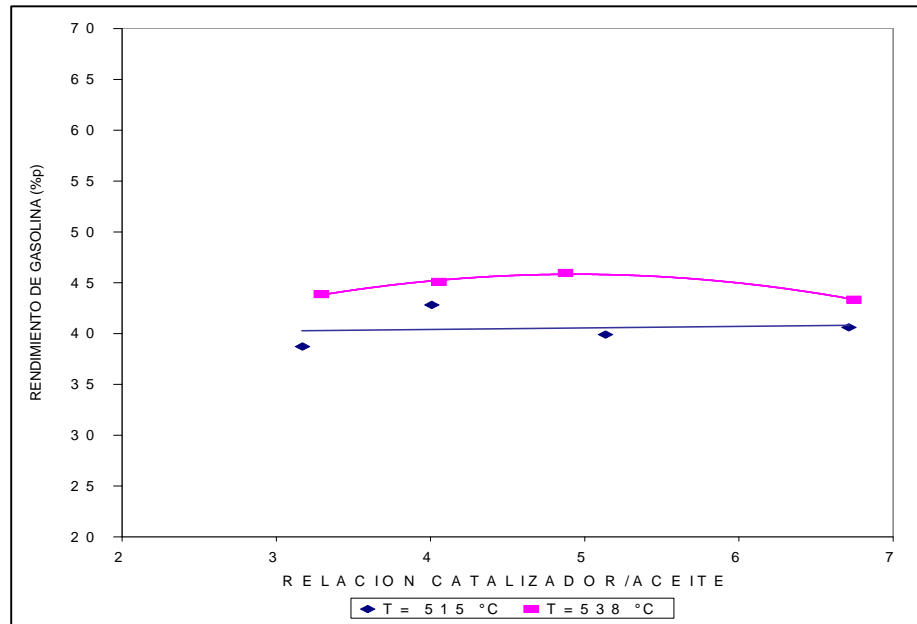
variando la relación catalizador/aceite. En las Figuras 14 y 15 se muestran los datos de conversión y rendimiento a gasolina respectivamente, para cada una de las temperaturas empleadas en esta prueba.

**Figura 14.** Conversión contra Relación catalizador/aceite a WHSV constante, variando la temperatura de reacción y la relación catalizador/aceite



En la Figura 14 se observa que la conversión aumenta al incrementar la temperatura, este aumento en la conversión se debe a que la reacción se ve favorecida termodinámicamente; estos resultados concuerdan con la literatura <sup>(4,5)</sup>. Es por ello que para disminuir las diferencias entre las dos unidades se hace necesario aumentar la temperatura de reacción en el FFB.

**Figura 15.** Rendimiento de gasolina contra relación catalizador/aceite a WHSV constante, variando la temperatura de reacción y la relación catalizador/aceite.

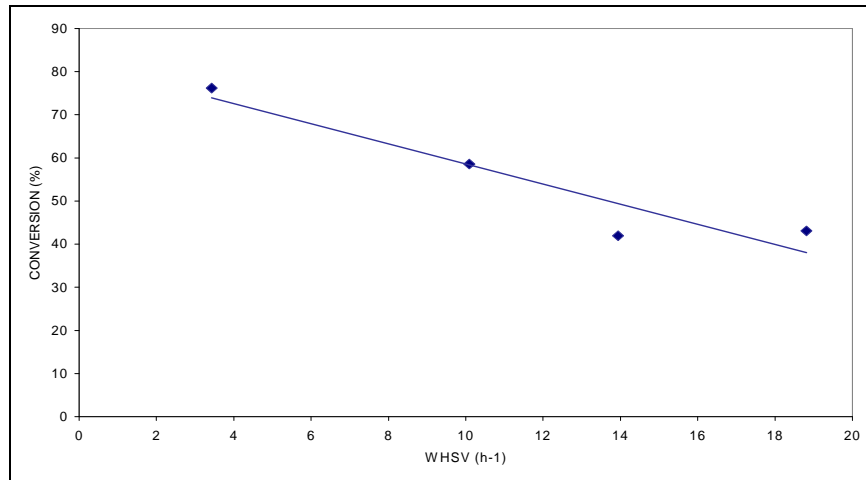


En la Figura 15 se observa que para el intervalo investigado, la temperatura no ejerce un efecto preponderante en el rendimiento a gasolina, sin embargo la variación de una temperatura a la otra es de cuatro puntos, lo que en una unidad comercial resulta en un aumento significativo en ganancias.

### 3.4.2 Experimentos tipo 2

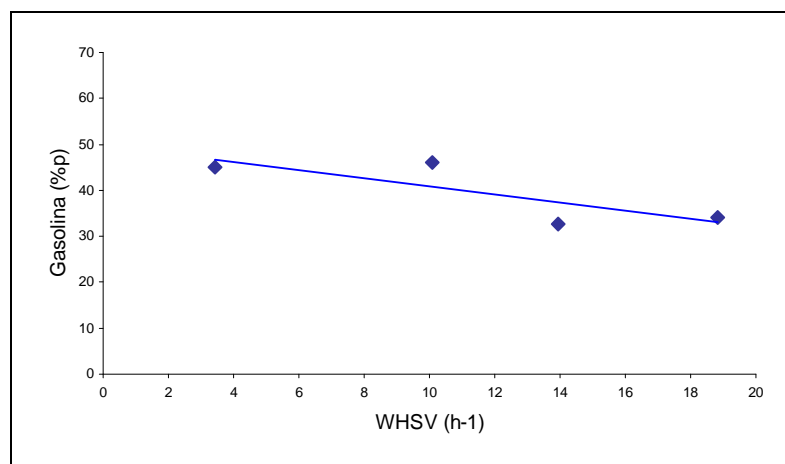
Los resultados obtenidos en este experimento muestran el efecto de WHSV en la conversión y en el rendimiento a gasolina manteniendo constante el tiempo de inyección. En las Figuras 16 y 17 se muestran los datos de conversión y rendimiento a gasolina respectivamente a un tiempo de inyección de 90 s.

**Figura 16.** Conversión contra WHSV a tiempo de inyección de 90 s.



En la Figura 16 se puede observar que manteniendo un tiempo de inyección de carga constante la conversión aumenta de manera considerable, a medida que WHSV disminuye. Una tendencia parecida puede observarse en la Figura 17 para los rendimientos de gasolina; esto corrobora que la conversión y el rendimiento a gasolina se ven favorecidos al aumentar la severidad de la reacción.

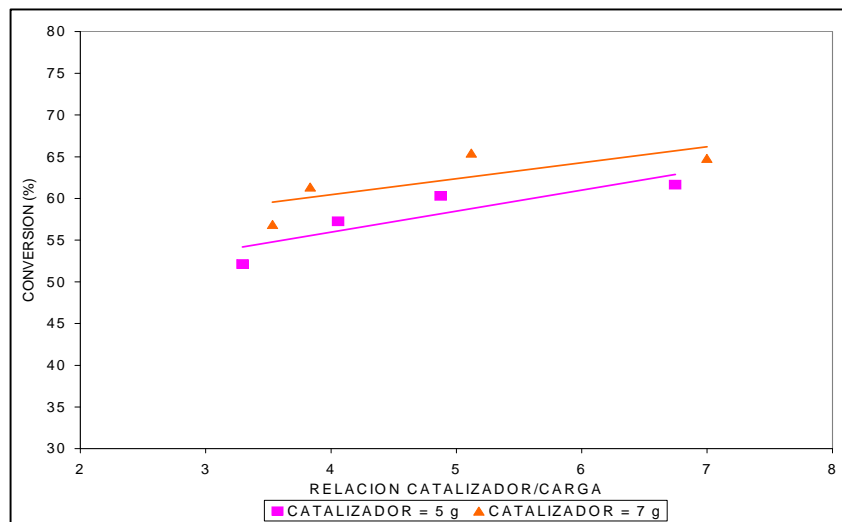
**Figura 17.** Rendimiento de gasolina contra WHSV a tiempo de inyección de 90 s.



### 3.4.3 Experimentos tipo 3

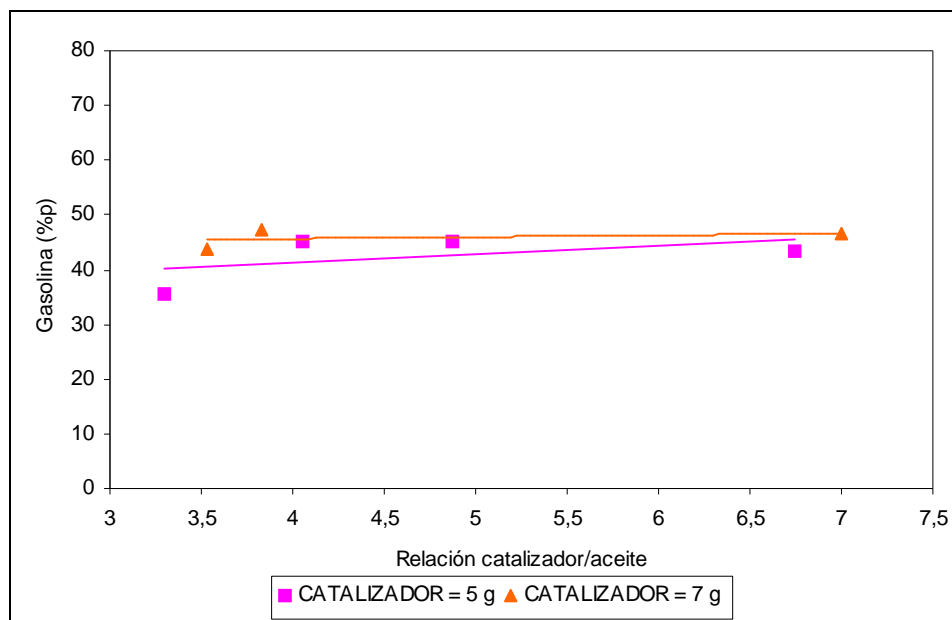
Los resultados obtenidos en este experimento muestran el efecto de la cantidad de catalizador cargado en el reactor sobre la conversión y el rendimiento a gasolina, manteniendo constante WHSV. En las Figuras 18 y 19 se muestran los datos de conversión y rendimiento a gasolina respectivamente.

**Figura 18.** Conversión contra relación catalizador/aceite para diferentes cantidades de catalizador.



En la Figura 18 se puede observar que se obtienen mayores conversiones cuando se incrementa la cantidad de catalizador. Este aumento se ve favorecido a medida que aumenta la relación catalizador/aceite. También se puede observar que la conversión no aumenta tan notablemente como cuando se mantiene constante el tiempo de inyección.

**Figura 19.** Rendimientos de gasolina contra relación catalizador/aceite para diferentes cantidades de catalizador.

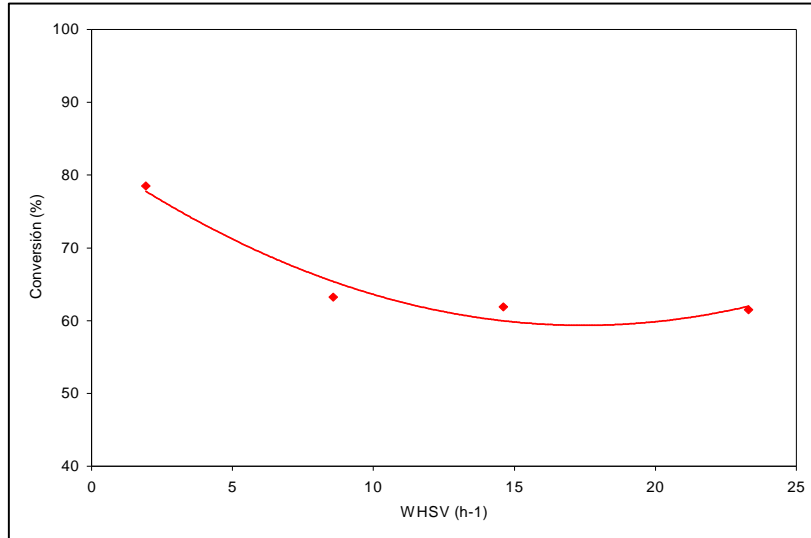


En la Figura 19 se puede observar que un aumento en la cantidad de catalizador, no afecta de manera significativa los rendimientos de gasolina. También se observa que para el intervalo investigado, la relación catalizador/aceite no ejerce un efecto preponderante en el rendimiento a gasolina.

#### 3.4.4 Experimentos tipo 4

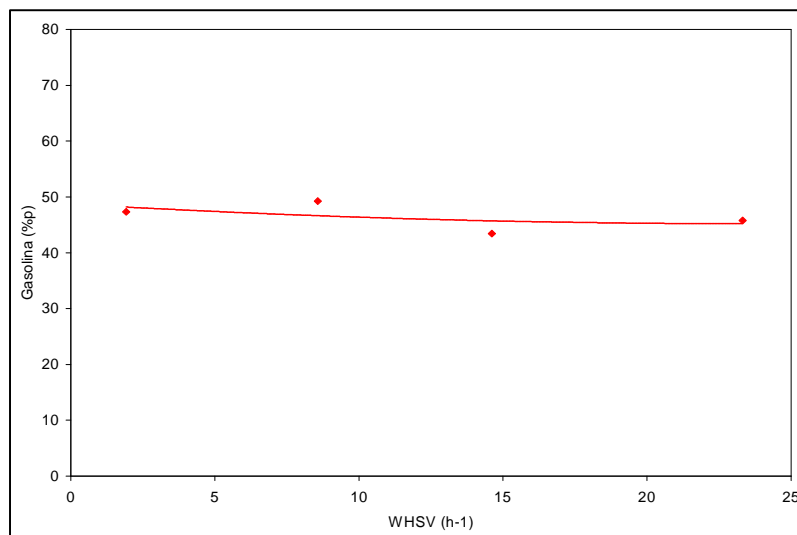
Los resultados obtenidos en este experimento muestran el efecto de aumentar la severidad de la reacción en la conversión y en el rendimiento a gasolina, usando 7 g de catalizador. En las Figuras 20 y 21 se muestran los datos de conversión y rendimiento a gasolina respectivamente.

**Figura 20.** Conversión contra WHSV con 7 g de catalizador a 538 °C.



En la Figura 20 se puede observar que a mayores severidades es decir WHSV menores la conversión aumenta significativamente. En la Figura 21 se puede observar que los rendimientos de gasolina también aumentan, aunque no en la misma proporción que la conversión.

**Figura 21.** Rendimiento a gasolina contra WHSV con 7 g de catalizador.



Con este experimento se solucionó el problema de trabajar a bajas velocidades espaciales y se obtuvieron conversiones más cercanas a las de una unidad comercial, sin embargo la variación de los rendimientos a gasolina no fue muy grande en el rango de WHSV estudiado.

Para concluir con este trabajo se definen finalmente las condiciones de operación a las cuales se obtienen conversiones cercanas a las de una unidad comercial. Las condiciones recomendadas se muestran en la Tabla 15.

**Tabla 15.** Condiciones de operación recomendadas para la unidad FFB.

<b>Condición de operación</b>	<b>Valor</b>
Temperatura de reacción	538 °C
Gramos de catalizador	7 g
Relación catalizador/aceite	5-15
Velocidad espacial	2-10 h <sup>-1</sup>

### 3.5 DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS

Para la determinación de las constantes cinéticas involucradas en el proceso de ruptura catalítica fluidizada, se utilizó el modelo de Weekman <sup>(2)</sup>; suponiendo que el flujo de gas se aproxime al flujo pistón y realizando un balance de gasóleo para un elemento diferencial se tiene:

$$(-r_0)dW = k_0 (1 - X)^2 e^{-\bar{\psi}} dW \quad (8)$$

y debido a que la unidad de lecho fijo fluidizado operaba en condiciones cercanas a la isotermicidad, hace que  $k_0$  sea constante, por lo que se obtiene:

$$X = \frac{(k_0 / WHSV) e^{-\bar{\psi}}}{1 + (k_0 / WHSV) e^{-\bar{\psi}}} \quad (9)$$

La conversión media del gasoil correspondiente a un intervalo de tiempo,  $t_i-t_{i+1}$ , viene dada por:

$$\bar{X}_{t_i-t_{i+1}} = \frac{1}{\bar{\psi}_{t_i-t_{i+1}}} \text{Ln} \frac{1 + (k_0 / WHSV) e^{-\bar{\psi}_{t_i}}}{1 + (k_0 / WHSV) e^{-\bar{\psi}_{t_{i+1}}}} \quad (10)$$

donde: W es la masa de catalizador.

WHSV es la velocidad espacial  $h^{-1}$

$\bar{\psi}$  Función de desactivación promedio  $\text{min}^{-1}$

$k_0$  Constante de velocidad para la ruptura de gasóleo

Con las ecuaciones 9 y 10 se hallaron  $k_0$  y  $\bar{\psi}$  y para calcular  $k_1$  y  $k_2$  se dividió la ecuación 5 por la 4. Para estimar éstos parámetros se aplicó el método usado por Ancheyta en sus estudios <sup>(1)</sup>.

En la Tabla 15 se observan las constantes cinéticas  $k_0$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  y la función de desactivación del catalizador  $\bar{\psi}$ , obtenidas para cada uno de los gasóleos empleados durante la comparación entre la unidad MAT y FFB.

**Tabla 16.** Constantes cinéticas determinadas a 515 °C para cada uno de los gasóleos utilizados

	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$k_2$ (min <sup>-1</sup> )	$\Psi$ (min <sup>-1</sup> )
<b>Gasóleo 1</b>	0,68022236	0,61628939	0,23622	0,5735
<b>Gasóleo 2</b>	0,51741828	0,51455251	0,2607327	0,7074
<b>Gasóleo 3</b>	0,61267003	0,60925711	0,35546374	0,7053
<b>Gasóleo 4</b>	0,88076961	0,56464861	0,0499593	0,8695
<b>Gasóleo 5</b>	0,8931701	0,86743486	0,75070366	0,7536

De los valores de las constantes de velocidad para cada gasóleo en particular, se deduce lo siguiente:

- La desactivación del catalizador  $\psi$ , es mayor para la carga con mayor contenido de aromáticos, en este caso el gasóleo 4, como era de esperarse. Sin embargo se observa que para los otros gasóleos no se sigue la tendencia lo cual puede ser atribuido al modelo cinético empleado para su determinación.
- Las constantes de velocidad para la ruptura de gasóleo  $k_0$  y la formación de gasolina  $k_1$ , aumentan con el incremento en la concentración de saturados y monoaromáticos <sup>(10)</sup>. Este comportamiento se ve reflejado en las constantes cinéticas determinadas para los diferentes gasóleos, excepto para la constante  $k_0$  del gasóleo 4.
- La presencia de compuestos nitrogenados influyen desfavorablemente en la ruptura catalítica, la conversión y el rendimiento a gasolinas decrecen al aumentar la concentración de compuestos nitrogenados en la alimentación, como sucede con el gasóleo 2 y 4.

La influencia de las características de la alimentación y del tipo de catalizador hace que los valores de las constantes cinéticas encontradas en la bibliografía sean muy distintas corroborando la necesidad de calcular las constantes para cada caso específico de alimentación y catalizador a utilizar.

## 4 CONCLUSIONES

Los experimentos realizados en el desarrollo experimental demuestran la confiabilidad, repetibilidad y versatilidad de la unidad de lecho fijo fluidizado FFB, para la evaluación de diferentes catalizadores y cargas en reacciones de ruptura catalítica.

La unidad de lecho fijo fluidizado FFB operada a las mismas condiciones de la unidad de microactividad MAT presenta desviaciones marcadas con respecto a la conversión y a los rendimientos de gasolina.

Para obtener rendimientos de gasolina y porcentajes de conversión altos, en la operación del FFB se debe aumentar la cantidad de catalizador, la temperatura y la severidad de la reacción.

## 5 RECOMENDACIONES

Se recomienda llevar a cabo pruebas con 8 gramos de catalizador para analizar más detalladamente la zona comprendida entre 0 y 2 h<sup>-1</sup> de WHSV y de esta manera comprender más exactamente lo que allí sucede.

Se recomienda continuar con los estudios en la unidad FFB para simularla y así poder predecir los rendimientos y la actividad de los catalizadores allí analizados.

Para futuros trabajos en la unidad FFB se recomienda también modificar el horno, de tal manera que la salida lateral del reactor que se encuentra dentro de él, sea calentado por una resistencia adicional, evitando las pérdidas de productos por la condensación de los mismos en dicha línea.

## 6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANCHEYTA, Jorge y MURILLO José. A simple method for estimating gasoline, gas and coke yields in FCC processes. En: Energy and Fuels (2000). p. 373-379.
2. CORELLA, J; BILBAO, R y ARTIGAS, A. Proceso FCC de craqueo catalítico de gasoil a gasolinas: Modelos cinéticos del craqueo. Métodos de cálculo de sus constantes en diversos tipos de reactores. En: Ingeniería Química (1981). p.31-40.
3. Kayser Technology, Inc. Versatile fluidized bed reactor. US. Patent 6,069,012. (May 30, 2000).
4. KELKAR, C y MADON, J. Laboratory evaluation of cracking catalysts in a fluid bed: Effects of bed dynamics and catalysts deactivation. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. (2003). p. 426-432.
5. MACCABE, Warren; SMITH, Julian y HARRIOTT, Peter. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. 4 ed. Madrid: Mc Graw Hill, 1991. p. 171 –182.
6. MOOREHEAD, E; MCLEAN, J y CRONKINGHT, W. Fluid Catalytic Cracking: Science and technology. Studies in surface science and catalysis. Texas: Elseiver Sciences publishers, 1993. p. 223-254.
7. NAVARRO, Uriel. Curso de FCC. Piedecuesta: ICP, 2003.
8. PETERS, Michael y FAN, Liang. Design of gas-solid catalytic fluidized bed reactors. En: American Institute of Chemical Engineers. Modulo G2.8, (1982); p. 57-76.

9. RODRÍGUEZ, Alonso y VELÁSQUEZ, Gustavo. Modelamiento matemático de la cinética del reformado catalítico. Bucaramanga, 1999. Trabajo de grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas.
10. RODRÍGUEZ, Hipolito. Modelo matemático y simulación de la ruptura catalítica fluidizada. Bucaramanga. 1994. Trabajo de postgrado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas.
11. SAPRE, A y LEIB, T. Translation of laboratory fluid cracking catalyst characterization tests to riser reactors. En: Fluid catalytic cracking: Concepts in catalysts design. Washington: M.L. Occell, 1991. p. 144-164
12. SIAUW, H et al. Study of Canadian FCC feeds from various origins and treatments. 2. some specific cracking characteristics and comparisons of product yields and qualities between a riser reactor and a MAT unit. **En:** Energy & Fuels. Vol. 18, (Abr 2004); p. 172-187.
13. VENUTO, Paul y HABIB, E. Fluid catalytic cracking with zeolita catalysts. New York: Marcel Dekker, 1979. p. 7-49.
14. WOJCIECHOWSKI, Bohdan y CORMA, Avelino. Catalytic cracking: catalysts, chemistry, and kinetics. New York: Marcel Dekker, 1986. p. 129-187.
15. YANG, Hong et al. Comparison of catalytic cracking performance between riser reactor and microactivity test (MAT) unit. En: Energy & Fuels. Vol. 15, (May 2001); p. 783-785.
16. Disponible en Internet: <http://usuarios.tripod.es/orite/zeolitas.htm>

## ANEXO A

### DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.

El equipo empleado en el desarrollo experimental de este proyecto fue el microreactor de lecho fijo fluidizado FFB\_FCC (ver Figura A1). Dicho microreactor está diseñado para hacer pruebas de ruptura catalítica, regeneración y desactivación de catalizadores. En la actualidad el equipo sólo funciona como reactor de lecho fijo fluidizado para ruptura catalítica de hidrocarburos.

**Figura A 1.** Fotografía del microreactor FFB\_FCC, ICP



La unidad cuenta con cuatro módulos que son:

Módulo de Alimentación de gases

Módulo de Reacción

Módulo de Recolección de productos

Módulo de Control

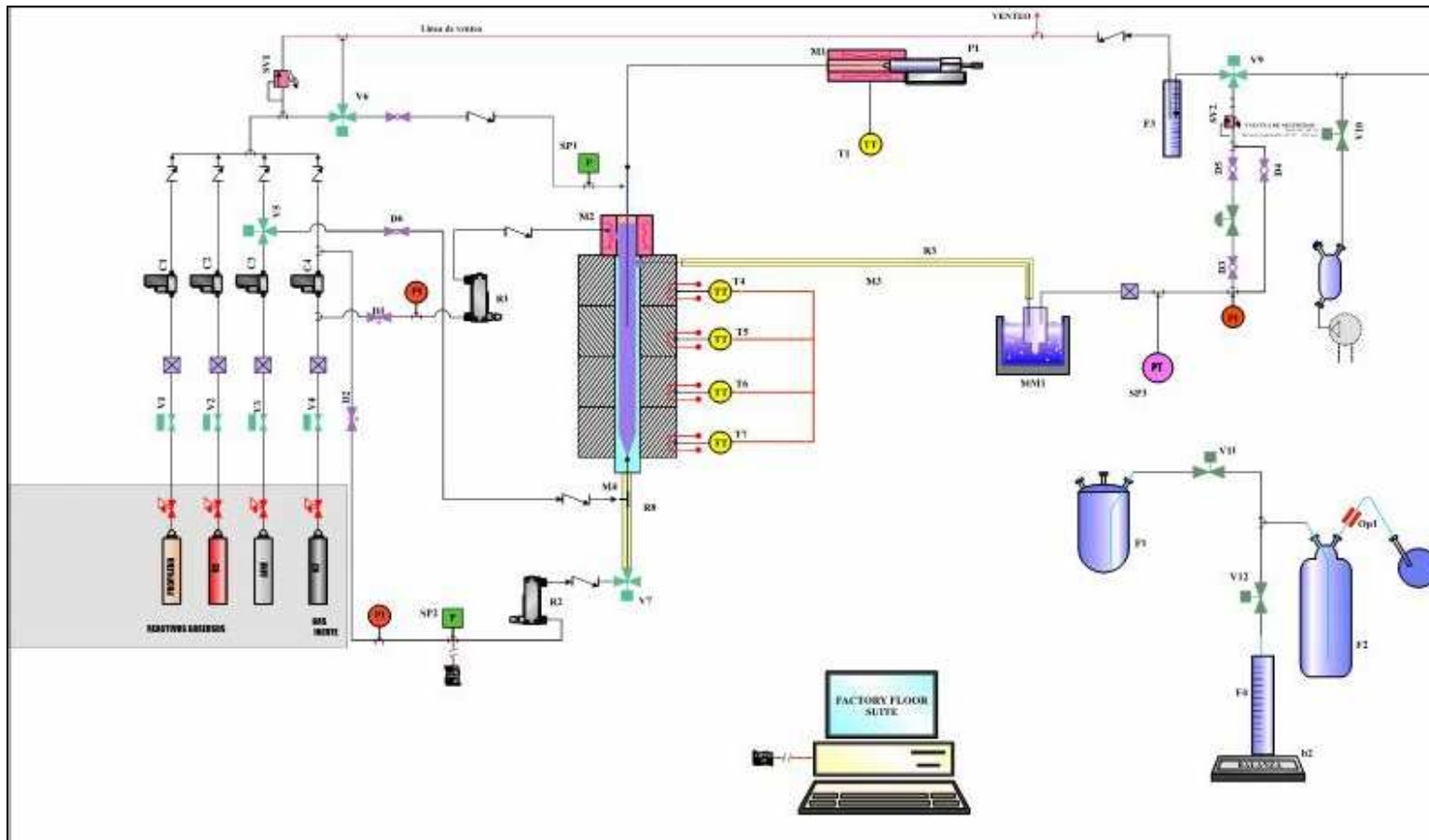
**Módulo de alimentación de gases:** El módulo de alimentación de gases se encuentra completamente automatizado y le permite al usuario realizar las diferentes operaciones desde el sistema de supervisión OPTO 22 (software usado para la automatización de procesos).

Este módulo contiene cuatro líneas para alimentación de Propileno, Nitrógeno, Hidrógeno y Aire al sistema. Cada línea cuenta con una válvula ON-OFF actuada neumáticamente que permite el paso de los gases al proceso y un medidor-controlador de flujo másico marca BROOKS 5850. El rango de operación de los controladores es de 0-400 sccm.

Además cuenta con un sistema adicional de inyección de nitrógeno de arrastre que se deriva antes del medidor-controlador de flujo másico de nitrógeno (C4) (ver anexo 1). El flujo de esta línea se encuentra regulado con un rotámetro (R1) con un rango de **0-160** ml/min; antes del mismo se encuentra un manómetro (D1) con un rango de operación de **0-60** psi.

La línea de Nitrógeno de fluidización incluye un manómetro (D2) de rango de **0-60** psi seguido de un rotámetro (R2) con rango de operación de **0-150** ml/min, cuya máxima presión de trabajo es de 200 psig. Éste módulo cuenta con un sistema de seguridad, provisto de una válvula de alivio (SV1) que descarga a 75 psig, en el caso en que el sistema se presurice.

Figura A 2 Diagrama del proceso





**Módulo de reacción:** Este módulo representa la parte más importante de la unidad, está compuesto por una bomba de inyección de carga (p1) como se puede ver en la Figura A3. La bomba tiene un rango de flujo: **0-100 mL/min** y una presión máxima de inyección de 240 kPa.

**Figura A 3.** Bomba de inyección



La carga es precalentada por medio de un horno (M1) y de una manta de calentamiento (M2) para facilitar su inyección. El módulo cuenta con un horno compacto de 4 zonas de calentamiento mostrado en la Figura A4.

**Figura A 4.** Horno



Especificaciones generales del reactor:

Diámetro del reactor	: 3/4"
Longitud del reactor	: 60 cm
Presión máx de trabajo	: 200 psig
Material del reactor	: Acero inoxidable
Soporte Catalizador	: Malla metálica #200

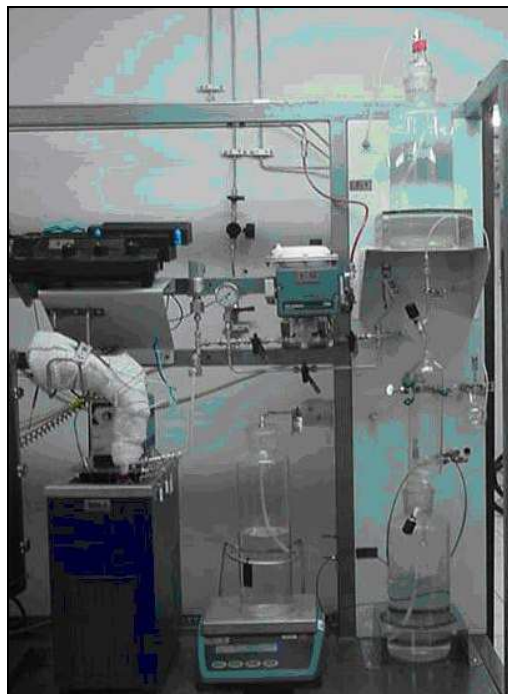
Las especificaciones generales del inyector son:

Longitud de la boquilla	: 8 cm
Longitud total	: 47 cm
Tubing SS Inyección Carga	: 1/16"
Tubing SS Aspersión N <sub>2</sub>	: 1/4"
Tubing SS Arrastre Carga	: 1/8"

**Módulo de recolección de productos:** En éste módulo se lleva acabo la recolección de los productos líquidos y gaseosos obtenidos en el proceso de ruptura catalítica. Posee un baño termostatado (MM1) que trabaja hasta una temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  y contiene una mezcla de agua-etilenglicol en la que se encuentra inmerso el recibidor de productos líquidos. Para evitar la condensación de los productos antes del recolector de líquido, el sistema cuenta con una manta de calentamiento (M3).

Los gases que no son condensados pasan hacia un sistema de recolección de gases como se muestra en la Figura A5, el cual funciona por desplazamiento de agua. Dicho sistema está provisto de un recipiente (F2) que contiene agua; a este recipiente son llevados los gases producidos en la reacción, los cuales desplazan el agua a otro recipiente (F3) en donde se cuantifica la masa por medio de una balanza (b2).

**Figura A 5.** Sistema de recolección de gases



**Módulo de control:** El equipo está automatizado con el sistema OPTO22, que consta de un software FACTORYFLOOR y un sistema de adquisición de datos. El FACTORYFLOR consta a su vez de dos programas OptoControl y OptoDisplay.

OptoControl permite la programación de las estrategias de control para ser usadas por el controlador y OptoDisplay se encarga de la interfase Hombre-Máquina, para el intercambio de datos del usuario con el controlador. En el OptoControl reside el código fuente de las estrategias de control que posteriormente son enviadas al controlador. El control se realiza ejecutando el programa OptoRuntime (Perteneiente a OptoDisplay).

El sistema de adquisición de datos consta de un PC con sistema operativo Windows 2000, donde esta instalado el software FACTORYFLOOR. El PC es conectado por medio de un puerto serial con un **controlador LCSX PLUS**, donde se aloja el programa de control.

## ANEXO B

### PROPIEDADES FISICOQUIMICAS

En la Tabla B1 se encuentran las propiedades fisicoquímicas del catalizador usado durante todas las pruebas.

**Tabla B1.** Propiedades fisicoquímicas del catalizador.

Análisis	Unidad	
<b>DISTRIBUCION DE TAMANO DE PARTICULA</b>		
19.31 micras	% masa	0.44
22.49 micras	% masa	0.51
35.56 micras	% masa	2.69
41.43 micras	% masa	5.78
56.23 micras	% masa	21.34
65.51 micras	% masa	34.42
76.32 micras	% masa	49.52
88.91 micras	% masa	65.11
103.58 micras	% masa	78.21
140.58 micras	% masa	94.45
163.77 micras	% masa	98.19
Tamaño de partícula promedio	% masa	76.67
<b>METALES</b>		
NIQUEL POR ABSORCIÓN ATÓMICA	mg/kg	829.29
SODIO POR ABSORCIÓN ATÓMICA	mg/kg	3748
VANADIO POR ABSORCIÓN ATÓMICA	mg/kg	1368.5

En la Tabla B2 se encuentran las propiedades fisicoquímicas de los gasóleos 1, 2 y 3 y en la Tabla B3 las de los gasóleos 4 y 5.

**Tabla B 2.** Propiedades fisicoquímicas de los Gasóleos 1, 2 y 3.

PRUEBA		UNIDAD	GASOLEO1	GASOLEO2	GASOLEO3
DESTILACIÓN SIMULADA	Tabla Puntos Ebullición % Off ° C				
	IBP	° C	191.4	167.9	180.3
		1% ° C	218.3	180	202.8
		10% ° C	303.1	252.8	291.1
		20% ° C	343.1	294.4	332.2
		30% ° C	371.4	329	364.3
		40% ° C	395.2	361.1	389.2
		50% ° C	416	389.8	411.8
		60% ° C	433.8	417.8	431.1
		70% ° C	453.2	443.1	451.4
		80% ° C	474.7	469	473.8
		90% ° C	503.4	497.4	502.5
		96% ° C	533.9	521.4	532.2
		99% ° C	586.4	554.1	586.5
	FBP	° C	637.8	586.6	642.4
	% RECUPERADO(Peso)	% p	100	100	100
PRUEBAS ESTÁNDAR	DENSIDAD A 15 °C ASTM D 4052	g/ml	0.9124	0.9142	0.9126
	GRAVEDAD API	°API	23.5	23.2	23.5
	INDICE DE REFRACCION A 70 °C	N/A *	1.4885	1.4916	1.4889
	NUMERO DE ACIDO-ASTM D 664	mg KOH/g	0.24	0.25	0.16
	RESIDUO CARBON MICRO	% p	0.36	0.3	0.34
	NITROGENO BASICO	% p	0.038	0.073	0.045
	PUNTO DE ANILINA	° C	79.5	67	77.4
	NITROGENO TOTAL	mg/kg	1179	2245	1195
	PUNTO DE FLUIDEZ	° C	21	15	21
VISCOSIDAD 1000 l/s	40 °C	cP	33.81	17.62	30.09
	50 °C	cP	21.93	11.43	19.56
	80 °C	cP	8.06	5.31	7.38
	100 °C	cP	5.03	3.42	4.59

METALES	Sodio	ppm	6.61	3.48	2.24
	Vanadio	ppm	3.6	157.942	2.7
	Níquel	ppm	1.19	42.923	841.391
AROMÁTICOS	Monoaromáticos	% masa	4.55	5.99	4.78
	Dicromáticos	% masa	4.07	4.34	3.89
	Triaromáticos	% masa	3.95	4.76	2.91
	Tetraaromáticos	% masa	2.27	3.48	6.23
ANAL. SAR	Saturados	% masa	63.3	59.9	62.9
	Aromáticos	% masa	33	33.8	33.2
	Resinas	% masa	3.7	6.3	3.9
DESTILACION D 1160	PIE	° C	224.2	214.2	219.2
	10 % Recobrado	° C	286.9	266.8	273.2
	50 % Recobrado	° C	384	361.5	379.2
	90 % Recobrado	° C	464.8	472.6	464
	PFE	N/A *	500.0 (96.6 % V)	472.6 (90.0 % V)	500.0 (96.1 % V)

**Tabla B 3** Propiedades fisicoquímicas de los Gasóleos 4 y 5.

PRUEBAS		UNIDAD	GASOLEO 4	GASOLEO 5
PRUEBAS ESTÁNDAR	Azufre Horiba	% m	0.805	0.128
	Densidad a 15°C	g/ml	0.9185	0.9028
	Gravedad API	° API	22.5	25.2
	Índice de refracción a 70°C	N/A *	1.4914	1.4802
	Residuo Carbón micro	% masa	0.68	0.23
	Punto de fluidez	° C	36	36
	Nitrógeno total	ppm	1546	1055
	Nitrógeno básico	% masa	0.049	0.039
	Contenido de ceras	% masa	16.21	14.6
AROMÁTICOS	Monoaromáticos	% masa	4.1	5.59
	Dicromáticos	% masa	3.37	2.56
	Triaromáticos	% masa	2.95	1.6
	Tetraaromáticos	% masa	5.2	2.35
	Total		15.62	12.1

<b>DESTILACIÓN SIMULADA</b>	0%	° C	238.7	234.4
	10%	° C	342.4	329.9
	20%	° C	377.8	368.1
	30%	° C	402.1	392.5
	40%	° C	422	413.8
	50%	° C	440.3	432.8
	60%	° C	458.7	452.4
	70%	° C	479.6	474.4
	80%	° C	506	503.1
	90%	° C	546.4	552.1
91%	° C	553.2		
Recuperado	% masa	91.1	90.2	
<b>METALES</b>	Sodio	ppm	2.56	2.09
	Vanadio	ppm	2.14	0.102
	Hierro	ppm	1.68	2.38
	Níquel	ppm	0.5	0.19
	Cobre	ppm	12.937	10.841
	Calcio	ppm	2.2	2.7
<b>VIS. 600 1/s</b>	40 °C	cP	65	46
	100 °C	cP	5.97	4.89
<b>ANAL. SAR</b>	Saturados	% masa	58.8	67.9
	Aromáticos	% masa	35.9	30
	Resinas	% masa	5.3	2.1

## **ANEXO C**

### **MÉTODOS DE ANÁLISIS DE EFLUENTES**

#### **ANÁLISIS DE CARBÓN EN CATALIZADOR**

Para determinar el carbón que se deposita en el catalizador durante el proceso de ruptura catalítica se utilizó la técnica de carbón total LECO (Norma UOP 703-98). En este método se usan altas temperaturas en un horno analizador. Es aplicado en muestras con un rango de 0.01 a 20% en peso de carbono. En el catalizador el carbono puede presentarse como coque o hidrocarburos adsorbidos. Si se desea el carbono presente solo como coque, los hidrocarburos deben ser removidos previamente por extracción, según la norma UOP Método 602.

#### **PRINCIPIO DEL MÉTODO**

Una muestra de catalizador se coloca en un crisol de cerámica, se mezcla con aceleradores de combustión y se quema en un horno de inducción de alta frecuencia utilizando oxígeno como gas de arrastre.

Los productos de combustión pasan a través de un tren purificador y posteriormente el CO<sub>2</sub> liberado por calentamiento de la trampa se mide por conductividad térmica. Los resultados se ajustan automáticamente por peso y calibración y luego se reporta como porcentaje de carbón. El equipo utilizado para el análisis es el Determinador de Carbono WR 112 Marca LECO CORPORATION.

#### **ANÁLISIS DE GASES DE REFINERÍA Y DE COMBUSTIÓN**

La técnica cromatográfica está basada en la Norma UOP 539-97. Dicha técnica fue implementada para la determinación de la composición de muestras de gas de refinería o gases licuados del petróleo obtenidos en los procesos de refinación o de fuentes naturales. Gases como sulfuro de Hidrógeno, hidrocarburos de C1 a C4 y parafinas de cinco carbonos

son reportadas individualmente. Mientras hidrocarburos olefínicos C5 son reportados como un grupo de compuestos. El oxígeno no es separado del argón. El H<sub>2</sub>S con algunos analizadores no puede ser cuantificado.

### **ANÁLISIS DE PRODUCTOS LÍQUIDOS (DESTILACIÓN)**

La destilación es realizada por el método ASTM-D-1160. El método cubre al determinación, a presión reducida, del rango de ebullición de los productos del petróleo que pueden ser parcial o completamente vaporizados a una temperatura máxima del líquido de 400°C a presión reducida. Durante el análisis un volumen fijo de muestra es destilada bajo una precisa y controlada presión que oscila entre 0.13 y 6.7 kPa (1 y 50 mm de Hg). Los resultados permiten obtener una curva de destilación que relaciona el porcentaje de volumen destilado en función de la temperatura atmosférica equivalente. Esta curva de destilación incluye también: el punto inicial de ebullición (PIE), es decir, la temperatura observada cuando cae la primera gota de condensado y el punto final de ebullición (PFE), definida como la máxima temperatura alcanzada por los vapores durante el ensayo.

El método es utilizado para determinar las características de destilación de los productos y fracciones del petróleo que pueden descomponerse si se destilarán a presión atmosférica. El rango de ebullición o de destilación, está directamente relacionado con su viscosidad, su presión de vapor, su peso molecular promedio y muchas otras propiedades físicas, químicas y mecánicas de la carga.