

**DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE UNA PROPUESTA METODOLÓGICA  
PARA ESCALAR DATOS DEL REACTOR DE PLANTA PILOTO FCC A PLANTA  
INDUSTRIAL**

**SANDRA MILENA MONTAGUT RUEDA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA, COLOMBIA  
2009**

**DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE UNA PROPUESTA METODOLÓGICA  
PARA ESCALAR DATOS DEL REACTOR DE PLANTA PILOTO FCC A PLANTA  
INDUSTRIAL**

**SANDRA MILENA MONTAGUT RUEDA. Ingeniera Química**

Proyecto de Grado realizado para optar al título de  
*Magíster* en Ingeniería Química

Director:

**RAMIRO MARTINEZ REY, PhD.**

Profesor titular Universidad Industrial de Santander, UIS

Codirector:

**GUSTAVO NAVAS GUZMÁN, MSc.**

Instituto Colombiano del Petróleo, ICP

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA, COLOMBIA**

**2009**

*Al Supremo Hacedor, sin su presencia en mi vida nada hubiera podido alcanzar.*

*A mis padres, porque desde niña, con su ejemplo me han enseñado que las metas se pueden alcanzar si nacen del corazón y se acompañan de perseverancia y dedicación.*

*A mis hermanos, por convertirse en mi refugio seguro, después de las tormentas de la vida.*

*A mis amigos presentes, y a los que me acompañan a través de la distancia, por alentarme a continuar, por contribuir en mi crecimiento personal, y por escribir con su presencia hermosas páginas de mi vida.*

*Y finalmente, a todos aquellos que comparten mi diario vivir, porque sin saberlo me ayudaron a consolidar otro escalón de mi proyecto de vida.*

**SANDRA MILENA**

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	13
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	16
1.1. MODELAMIENTO DEL REACTOR DE RUPTURA CATALÍTICA FLUIDIZADA .	17
1.1.1. Modelamiento de la cinética de ruptura catalítica.....	18
1.1.2. Desactivación catalítica.....	21
1.1.3. Fluidodinámica FCC.....	22
1.2. MODELAMIENTO Y ESCALADO DEL REACTOR FCC .....	26
1.2.1. Complejidad e importancia del escalado.....	27
1.2.2. Selección de un modelo de escalado FCC.....	28
1.2.3. Experimentación y escalado de reactores FCC.....	30
1.3. DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE RUPTURA CATALÍTICA A PARTIR DE PRUEBAS EN MICROREACTOR MAT .....	34
2. METODOLOGÍA .....	36
2.1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVO DEL ESTUDIO. ....	36
2.2. PLANTEAMIENTO DE LA METODOLOGÍA DE ESCALADO. ....	38
2.2.1. Modelamiento matemático del proceso.....	40
2.2.2. Adimensionamiento del modelo y determinación de las leyes de similitud del proceso. 45	
2.2.3. Estimación de los rendimientos industriales. ....	46
2.2.4. Validación de la metodología desarrollada.....	47
3. ADIMENSIONAMIENTO Y ESCALADO .....	48
3.1. ADIMENSIONAMIENTO DE LAS ECUACIONES DE TRANSPORTE .....	49
3.1.1. Transferencia de masa.....	51
3.1.2. Adimensionamiento del balance de masa para la especie en la superficie catalítica: .....	55
3.1.3. Transferencia de Cantidad de Movimiento.....	58
3.1.4. Transferencia de Energía.....	61

3.2. MODELO MATEMÁTICO DEL REACTOR DE MICROACTIVIDAD (MAT) .....	63
3.2.1. Balance de masa para los pseudocomponentes $i$ en la fase gaseosa y en el catalizador. ....	64
3.2.2. Balance de energía, temperaturas de la fase fluida y del catalizador .....	66
3.2.3. Balance de cantidad de movimiento.....	67
3.2.4. Condiciones iniciales y límites.....	69
3.2.5. Correlaciones para los coeficientes de transporte .....	71
3.2.6 Grados de libertad del modelo .....	71
3.3. MODELO MATEMÁTICO DEL REACTOR DE LECHO TRANSPORTADO .....	72
3.3.1. Correlaciones para los coeficientes de transporte .....	75
3.3.2 Grados de libertad del modelo .....	75
3.4. PARÁMETROS ADIMENSIONALES QUE DEFINEN EL MODELO.....	75
3.4.1. Adopción de una regla de similitud para el escalado. ....	78
3.4.2. Relajación de los números adimensionales y similitud dinámica parcial. ....	78
3.4.3. Similitud en la transferencia de masa y la velocidad de reacción. ....	82
3.4.4. Determinación de los factores de escalado.....	82
4. PROGRAMA EXPERIMENTAL, INFORMACIÓN CINÉTICA Y VALIDACIÓN DE MODELOS .....	88
4.1. CARACTERÍSTICAS DE LA CARGA Y EL CATALIZADOR.....	88
4.2. CORRIDAS EXPERIMENTALES MAT Y FILTRADO DE LA INFORMACIÓN .....	88
4.3. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS EN EL MICROREACTOR MAT.....	92
4.4. DIAGNÓSTICO Y VALIDACIÓN DEL MODELO MAT .....	94
4.5. CORRIDAS EXPERIMENTALES DCR Y ESTIMACIÓN PARAMÉTRICA. ....	96
4.6. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS PLANTA PILOTO DCR. ....	99
4.7. APROXIMACIÓN DEL PERFIL DE TEMPERATURA EN EL RISER DCR.....	102
4.8. DIAGNÓSTICO Y VALIDACIÓN DEL MODELO DCR.....	103
4.9. ESCALADO DE LA INFORMACIÓN EXPERIMENTAL DCR A LA UNIDAD INDUSTRIAL .....	105

4.9.1. Metodología de estimación de los rendimientos industriales .....	105
5. CONCLUSIONES.....	112
6. RECOMENDACIONES .....	114
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116
ANEXO 1. NOMENCLATURA.....	128
ANEXO 2. DETERMINACIÓN DEL REGIMEN DE FLUIDIZACIÓN .....	132
A2.1. FLUIDIZACIÓN DE PARTÍCULAS SÓLIDAS [60, 136, 138, 139].....	132
A2.2. IDENTIFICACIÓN DEL RÉGIMEN FLUIDODINÁMICO EN LA UNIDAD INDUSTRIAL.....	136
ANEXO 3. CALORES DE REACCIÓN Y TEMPERATURA DE VAPORIZACIÓN .....	139
A3.1 CÁLCULO DE LOS CALORES DE REACCIÓN.....	139
A3.2 CÁLCULO DE LA TEMPERATURA DE VAPORIZACIÓN DE LA CARGA .....	141
ANEXO 4. SOLUCIÓN NUMÉRICA DE LOS MODELOS.....	143
A4.1 MODELO MAT .....	143
A4.1.1 Discretización de las ecuaciones del modelo .....	144
A4.2 MODELO REACTOR DE LECHO TRANSPORTADO.....	150
ANEXO 5. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE TRANSFERENCIA DE MASA, ENERGÍA Y CANTIDAD DE MOVIMIENTO .....	151
A5.1 MICROREACTOR MAT .....	151
A5.2. REACTOR DE LECHO TRANSPORTADO .....	158

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Herramienta de simulación y optimización de las URC's (SIGMAFCC). .....	37
Figura 2. Preguntas principales de la investigación. ....	39
Figura 3. Metodología para el desarrollo de los modelos matemáticos [72]. ....	44
Figura 4. Flujo de información .....	46
Figura 5. Esquema simplificado del reactor de microactividad MAT. ....	64
Figura 6. Criterio para determinar si en el proceso la hidrodinámica afecta los fenómenos de transferencia de masa, tomado de Horio y colaboradores 1986 [150]. ....	86
Figura 7. Criterio 1, "Linealidad entre la relación catalizador aceite C/O y la conversión de segundo orden $X/(1-X)$ . ....	90
Figura 8. Criterio 2, "Relación lineal entre la severidad Voorhies y los rendimientos [%wt] de coque". ....	91
Figura 9. Criterio 3, "Relación lineal inversa entre la selectividad a gasolina y la conversión de segundo orden". ....	91
Figura 10. Análisis de los residuos. ....	95
Figura 11. Relación entre el valor esperado de la respuesta y los residuos. ....	95
Figura 12a. Criterio 1. "Linealidad entre la relación catalizador aceite C/O y la conversión de segundo orden $X/(1-X)$ . ....	97
Figura 12b. Criterio 2, "Relación lineal entre la severidad Voorhies y los rendimientos [%wt] de coque". ....	98
Figura 12c. Criterio 3, "Relación lineal inversa entre la selectividad a gasolina y la conversión de segundo orden". ....	98
Figura 13. Paridad entre los datos calculados y experimentales modelo DCR. ....	101
Figura 14. Paridad entre Temperatura calculada y experimental en el reactor DCR. ....	103
Figura 15. Análisis de los residuos modelo DCR. ....	104
Figura 16. Valor esperado de la respuesta y los residuos para el modelo DCR. ....	104
Figura 17. Paridad entre los resultados experimentales y los rendimientos estimados desde el escalado de la información DCR-MAT. ....	111

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Resumen del modelamiento del flujo en dos fases.....	25
<b>Tabla 2.</b> Evaluación de criterios de idealidad en un reactor tubular .....	42
<b>Tabla 3.</b> Números adimensionales que definen el sistema.....	77
<b>Tabla 4.</b> Comparación de leyes de similitud deducidas versus información de literatura..	80
<b>Tabla 5.</b> Cálculos de los factores de fricción y los números adimensionales $f \frac{L_0}{R_0}$ .....	81
<b>Tabla 6.</b> Características de la carga y el catalizador de equilibrio.....	88
<b>Tabla 7.</b> Condiciones experimentales de las corridas en el reactor de laboratorio MAT...	89
<b>Tabla 8.</b> Errores relativos medios en los rendimientos calculados. ....	92
<b>Tabla 9.</b> Parámetros cinéticos estimados desde las corridas MAT. ....	93
<b>Tabla 10.</b> Varianza de los rendimientos para las corridas en el reactor MAT.....	94
<b>Tabla 11.</b> Condiciones operacionales corridas reactor de planta piloto DCR.....	97
<b>Tabla 12.</b> Parámetros cinéticos estimados desde las corridas DCR y MAT.....	100
<b>Tabla 13.</b> Errores relativos medios en los rendimientos calculados DCR. ....	101
<b>Tabla 14.</b> Comparación Energías de activación calculadas y de literatura [152].....	101
<b>Tabla 15.</b> Errores relativos medios en las temperaturas calculadas DCR.....	102
<b>Tabla 16.</b> Números adimensionales que definen el sistema.....	107
<b>Tabla 17.</b> Rendimientos estimados usando la metodología de escalado y rendimientos experimentales industriales.....	108
<b>Tabla 18.</b> Condiciones operacionales de las corridas industriales de validación. ....	108
<b>Tabla 19.</b> Comparación de la calidad de la carga estudiada y las corridas industriales seleccionadas para la validación de la metodología. ....	109
<b>Tabla 20.</b> Comparación de la calidad del catalizador de las corridas industriales seleccionadas para la validación de la metodología de escalado propuesta.....	110

## ABSTRACT

**TITLE: METHODOLOGY FOR DIRECT SCALING-UP FROM LABORATORY DATA FCC\***

**AUTHOR: SANDRA MILENA MONTAGUT RUEDA\*\***

**KEY WORDS:** FCC, scaling-up, MAT, DCR, parameters estimation, lumps, reactors models, riser.

**DESCRIPTION:** The purpose of this research was to develop a methodology to scale-up FCC lab and pilot plant data to commercial operation. This is of great interest when a refiner is facing the decision of changing the catalyst in order to fulfill new operating objectives or market drivers. Although the methodology relies preferably on pilot plant data, like the Davison Circulating Riser pilot plant (DCR), it is also possible to use only MAT data which allows diminishing both time and costs associated with the lab and pilot plant effort. The mathematical models for each one of the three types of reactors: MAT, DCR and industrial riser, consider both geometric and kinetic factors to cope with the dynamic differences among them. The method was proved for one commercial unit for ECOPETROL showing a reliable match between the predicted and actual operation in terms of yields and operating conditions like regenerator temperature and catalyst circulation rate. We will demonstrate that direct scale-up from only laboratory data is possible, and it is experimentally demonstrated that the information's scale-up can be obtained in a laboratory and a strategy to obtain them is suggested.

The following job is offered as a starting point for the optimization of the FCC industrial process, as well as for the estimation of complex petro-chemical kinetic models and this possibility gives also a simple method to improve catalysts used into industrial units.

---

\* Research work

\*\* Physicochemical Engineering Faculty, Graduated Engineering Chemistry School, Directed by: Ramiro Martínez Rey (Universidad Industrial de Santander), Gustavo Navas Guzmán (Instituto Colombiano del Petróleo).

## RESUMEN

**TITULO:** DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE UNA PROPUESTA METODOLÓGICA PARA ESCALAR DATOS DEL REACTOR DE PLANTA PILOTO FCC A PLANTA INDUSTRIAL\*

**AUTOR:** SANDRA MILENA MONTAGUT RUEDA \*\*

**PALABRAS CLAVE:** FCC, MAT, DCR, escalado, estimación de parámetros, pseudoagrupamiento, modelamiento de reactores, lecho transportado.

**DESCRIPCIÓN:** El propósito del presente trabajo es el desarrollo de una metodología de escalado de datos de laboratorio y planta piloto a nivel de operación comercial. El tema es de gran interés cuando una refinería está tomando la decisión de cambio de catalizador para nuevos objetivos de operación o debido a factores críticos del mercado. Aunque la metodología requiere preferiblemente datos de planta piloto, como los de la Planta Piloto Davison Circulating Riser, también es posible usar datos MAT únicamente lo que permite disminuir el tiempo y los costos asociados con el esfuerzo en planta piloto y la unidad de laboratorio. Los modelos matemáticos para cada uno de los tres tipos de reactores: MAT, DCR y el reactor de lecho transportado industrial, consideran los factores geométricos y cinéticos para poder encontrar las diferencias dinámicas entre reactores. La metodología de escalado propuesta fue probada para una unidad comercial de ECOPETROL S.A. presentando una aproximación confiable entre los datos predichos en operación actual de rendimientos y condiciones operacionales, por ejemplo temperatura del regenerador y velocidad de circulación del catalizador. Pudiendo demostrar que el escalado directo de datos de laboratorio es posible, que la información para el escalado puede ser obtenida desde pruebas a escala laboratorio y adicionalmente se sugiere una estrategia para obtener la información de laboratorio.

El siguiente trabajo es un punto de partida para la optimización del proceso FCC industrial al igual que para la estimación de cinéticas químicas complejas y además brinda un método sencillo para mejorar la selección de los catalizadores para las unidades industriales.

---

\* Trabajo de investigación

\*\* Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas. Maestría en Ingeniería Química, Directores: Ramiro Martínez Rey (Universidad Industrial de Santander), Gustavo Navas Guzmán (Instituto Colombiano del Petróleo)

## INTRODUCCIÓN

El proceso de ruptura catalítica en lecho fluidizado FCC (Fluid Catalytic Cracking), involucra muchas variables interconectadas de manera compleja, razón por la cual se hace difícil predecir su desempeño cuando éste opera lejos de las condiciones originales de diseño. Sin embargo, utilizando el mismo catalizador, la misma carga y las mismas condiciones de operación que en las unidades industriales, es posible emular la operación de estas unidades en la planta piloto. Por otro lado, gracias a la necesidad de predecir con precisión el desempeño de unidades industriales FCC después de un cambio de carga o de catalizador, el uso de plantas piloto como dispositivos de predicción se ha incrementado.

El escalado de información experimental proveniente de pruebas de laboratorio a unidades industriales es el camino conceptualmente más económico y seguro para predecir el desempeño del proceso industrial. Sin embargo en nuestros días el escalado es una ciencia inexacta, pues por su nivel de complejidad y particularidad en la aplicación no puede relegarse a fórmulas matemáticas simples. Particularmente para el caso del escalado de reactores catalíticos de lecho fluidizado no hay reglas exactas que aseguren una transición exitosa de una escala a otra, debido a la existencia de incertidumbres en la aplicación de las leyes de similitud y a la no determinación de un tamaño mínimo de un lecho fluidizado a escala laboratorio para llevar a cabo la experimentación de escalado.

La investigación desarrollada y presentada en este documento, afronta el problema del escalado de información de la unidad de planta piloto DCR (Davison Circulating Riser) del ICP a la unidad industrial UOPII de la refinería de Barrancabermeja. El problema general del escalado de reactores de lecho fluidizado se ha abordado en busca de mejorar el soporte técnico para la selección de catalizadores FCC y el seguimiento operacional de las unidades de ruptura catalítica (URC's) que el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) ofrece a las refinerías de ECOPETROL S. A. En la actualidad, las actividades de escalado de FCC que el ICP realiza son llevadas a cabo mediante experimentación exclusiva en

planta piloto y el escalado de la información experimental se hace con un software comercial llamado SHARC.

Se ha encontrado que las predicciones del desempeño de un catalizador en la unidad industrial, realizadas con la herramienta SHARC son útiles a la hora de comparar catalizadores pues muestran tendencias generales que se mantienen; pero a la hora de predecir condiciones operacionales o rendimiento no brinda un resultado confiable. La razón de esta limitación no es conocida puesto que la herramienta de escalado es una herramienta tipo caja negra. El ICP entonces ha visualizado la necesidad de proponer, desarrollar e implementar una metodología de escalado de información proveniente de sus unidades de laboratorio y planta piloto FCC, buscando con ello profundizar en la teoría del escalado, suprimir la necesidad de la herramienta de escalado de SHARC y poseer una herramienta propia que le permita calibrar el modelo del simulador FCC con catalizadores o cargas que no han sido usados en planta industrial.

La metodología de escalado desarrollada está basada en las siguientes suposiciones: primero, “es posible usar información conjunta de pruebas en planta piloto DCR y reactor de laboratorio MAT, para el cálculo de los parámetros cinéticos, de transferencia de masa y energía a emplear en el escalado del proceso”; segundo, “es posible escalar información desde reactores piloto con diámetro menor de 20 cm”; tercero, “las energías de activación calculadas desde los datos de laboratorio en MAT (Micro Activity Test) son directamente escalables al modelo de planta industrial”; cuarto, “un modelo heterogéneo de una dimensión es suficiente aproximación de la unidad piloto, para el escalado” y quinto, “no es posible obtener similaridad total para el escalado de los reactores, partiendo del hecho de que no existe similaridad geométrica entre el reactor DCR y el reactor de la unidad UOPII”.

El problema se abordó de la siguiente forma: inicialmente se definió el objetivo del estudio, luego se planteó una metodología de escalado, se construyeron y se validaron los modelos del proceso a escala laboratorio, piloto e industrial, después se planteó un programa experimental, se analizó la información obtenida y se dedujeron las leyes de similitud del proceso. Estas leyes finalmente son usadas para calcular los rendimientos industriales a partir de los datos de planta piloto.

Como resultado de este trabajo se desarrolló una metodología de escalado que permite deducir y relajar las relaciones características entre la planta piloto DCR y una unidad industrial FCC. Esta investigación hace uso de pruebas conjuntas MAT – DCR para el escalado, de tal forma que los costos en tiempo, suministros y monetarios, se ven reducidos apreciablemente, comparados con la experimentación tradicional de escalado que únicamente hace uso de la experimentación en planta piloto. Adicionalmente se tratan problemas de escalamiento, encontrando soluciones que imitan resultados de operación industrial. Los resultados para la conversión calculada se muestran gráficamente a fin de visualizar fácilmente los beneficios potenciales industriales de la aplicación de la metodología de escalado desarrollada.

## 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La ruptura catalítica fluidizada FCC (Fluid Catalytic Cracking), es uno de los procesos más complejos e importantes en una refinería de petróleo. Las unidades FCC son piezas claves en la economía de una refinería [1], pues gracias a su flexibilidad en el manejo de diferentes tipos de cargas y objetivos de operación ofrecen un gran potencial de incremento a la rentabilidad global del proceso. La complejidad del proceso FCC radica en cuatro aspectos fundamentalmente: la casi imposible caracterización completa de la carga; la presencia de una cinética no homogénea con un número indeterminado de reacciones catalíticas simultáneas de ruptura y desactivación, para las cuales sólo existen aproximaciones [2]; la presencia de tres fases (el catalizador sólido, la carga líquida dispersa en gotas y los gases de los productos de ruptura catalítica), lo que dificulta modelar el proceso tanto térmica como hidrodinámicamente [3] y las fuertes interacciones entre el reactor y el regenerador para mantener el equilibrio térmico del proceso.

A pesar de las grandes diferencias en el diseño de las unidades FCC, todas ellas consisten de tres equipos básicos; el reactor, el separador de catalizador (ciclones y despojador) y el regenerador. En el reactor el catalizador caliente es puesto en contacto con la carga líquida dispersa, ésta es evaporada casi instantáneamente y desde ese momento empiezan las reacciones de rompimiento de moléculas y de deposición de coque en el catalizador. En la zona de separación, los productos y el catalizador gastado son separados y enviados a la sección de acondicionamiento de productos y al regenerador, respectivamente. En el regenerador el coque depositado sobre el catalizador se quema de tal forma que el catalizador recupera su actividad y lleva consigo al reactor la energía suficiente para calentar la carga, evaporarla y romper las moléculas mediante las reacciones endotérmicas de craqueo. Modelar y simular adecuadamente el reactor es de vital importancia pues las reacciones de ruptura más importantes del proceso FCC tienen lugar en esta sección de la unidad.

A continuación se presenta el estado del arte en el modelado cinético e hidrodinámico del reactor FCC. Posteriormente se ofrece la revisión bibliográfica del escalado de los reactores de lecho fluidizado. Y finalmente se discute el uso de la información proveniente

de pruebas de ruptura catalítica en el microreactor MAT (Micro Activity Test) en la simulación del reactor FCC de la unidad piloto y comercial.

### **1.1. MODELAMIENTO DEL REACTOR DE RUPTURA CATALÍTICA FLUIDIZADA**

En un reactor FCC es difícil modelar los fenómenos de transferencia de masa, de energía, la cinética de craqueo y la hidrodinámica, pues están fuertemente correlacionados entre sí y las variables que afectan cada fenómeno se encuentran constantemente variando a lo largo del reactor. Los aspectos más difíciles de modelar son [4]:

- La inyección de la carga y la dinámica de vaporización de la misma al contacto con el catalizador regenerado.
- El incremento de la velocidad del gas debido a la expansión volumétrica.
- El incremento de la velocidad del gas debido a la expansión molar ocasionada por las reacciones de ruptura catalítica.
- La variación de los perfiles radiales y axiales de velocidad del gas y la distribución de sólidos en el reactor.
- El factor de deslizamiento de las partículas de catalizador.
- La difusión y adsorción de los reactantes desde el seno del fluido a la superficie catalítica y de los productos desde la superficie catalítica al seno del fluido.
- La desactivación del catalizador.
- La disminución de la temperatura del catalizador debido a la transferencia de calor para aumentar el calor sensible de la carga, vaporizarla y suplir los requerimientos de las reacciones endotérmicas de ruptura catalítica.

Los diferentes modelos desarrollados para la simulación de los reactores FCC industriales cubren varios aspectos del proceso y van desde los modelos de estado estable [5 - 7], pasando por los dinámicos [8 - 11] que son usados en el control del proceso [12 - 15], hasta los modelos detallados de hidrodinámica compleja de dos y tres fases que usan métodos de computación fluido dinámica [16 - 19], mencionando sólo algunos de ellos. El interés en todos los casos es describir la operación ya sea en estado estable o dinámico y predecir los rendimientos de los productos así como los perfiles de temperatura.

El modelado del reactor del proceso FCC, generalmente es dividido en dos campos, la cinética de la ruptura catalítica y la dinámica del contacto gas catalizador. En las secciones posteriores se discutirán algunas de las investigaciones más importantes encontradas en la literatura abierta alrededor del tema.

### **1.1.1. Modelamiento de la cinética de ruptura catalítica.**

Describir los mecanismos cinéticos de la ruptura catalítica de fracciones del petróleo ha sido, y aún es, un gran reto para los investigadores, debido a la presencia de miles de componentes desconocidos en el alimento y a las múltiples reacciones simultáneas en serie y en paralelo que tienen lugar durante el proceso.

Algunos investigadores han realizado extensos estudios con el objetivo de clasificar las reacciones de ruptura catalítica en conjuntos particulares de reacciones, por ejemplo en 1979 Gates y colaboradores [20], clasificaron las reacciones de ruptura catalítica más importantes en siete grupos, así: ruptura catalítica de alcanos, de alquenos, ruptura de cicloalcanos, transferencia de hidrógeno, isomerización y reacciones de condensación. Investigaciones más recientes, como la de Biswas y Maxwell [21], incluyeron en la lista de grupos una serie de reacciones secundarias importantes, entre ellas se encuentran: ruptura de alcanos a alquenos, de alquil-aromáticos a aromáticos, isomerización de alquenos seguida por transferencia de hidrógeno en alcanos, ciclización de alquenos a naftenos con una conversión posterior a aromáticos y finalmente ciclo-dimerización.

Los anteriores son buenos esfuerzos por entender la química de la ruptura catalítica, sin embargo realizar un modelo matemático destinado a la predicción de los rendimientos del proceso usando esta cinética implica un conocimiento detallado de la carga y de la cinética del carbocation además de un extenso número de pruebas experimentales de ruptura catalítica, razón por la que no se considera práctico desarrollarlo.

La mayoría de los modelos cinéticos del proceso de ruptura catalítica están basados en la extensión de un esquema de pseudoagrupamiento propuesto por Weekman y colaboradores en 1970 [22], que fue desarrollado basado en la teoría de Wei y Prater

(1963) [23]. En todos los modelos de pseudoagrupamiento (“lumping”), se asume que el alimento y los productos están formados por unos cuantos pseudocomponentes, divididos según punto de ebullición o familias de hidrocarburos de diferente estructura molecular [16, 24 - 32]. El primer tipo de pseudoagrupamiento es práctico para cálculos rápidos industriales, pero no brinda ninguna información del tipo de reacciones que se llevan a cabo, mientras los modelos de pseudoagrupamiento por familias de hidrocarburos permiten conocer qué tipo de reacción se está llevando a cabo (de ruptura catalítica, de hidrogenación o de condensación).

Los modelos cinéticos obtenidos por pseudoagrupamiento están formados por un grupo de ecuaciones diferenciales cuyos parámetros cinéticos para la conversión de cada uno de estos pseudocomponentes son ajustados a un conjunto de datos experimentales. De esta forma, los parámetros obtenidos son fuertemente dependientes de la naturaleza de la carga y del tipo de catalizador. Algunos de estos modelos, los que manejan más de 10 pseudocomponentes separados por familias de hidrocarburos, pueden considerarse independientes del tipo de carga. La independencia del tipo de carga es una característica deseada a la hora de estimar los parámetros cinéticos, sin embargo, a medida que el número de pseudocomponentes considerado en el modelo aumenta, la complejidad del programa experimental y del tratamiento matemático para estimar los parámetros se incrementa. Lo anterior permite concluir que el éxito al representar la ruptura catalítica de un sistema catalizador-carga dado con un modelo de pseudoagrupamiento depende de: el tipo de pseudocomponentes seleccionados, la red de reacciones asumida, la estrategia matemática para la estimación de parámetros cinéticos y finalmente las necesidades industriales específicas para el modelo.

En los años noventa surgieron otros modelos de pseudoagrupamiento llamados de segunda generación basados en los mecanismos y pasos elementales [33], también se plantearon los modelos de eventos simples para los cuales se hace necesario la descripción detallada de la carga [34, 35], estos modelos consideran entre otras cosas un

mecanismo que incluye los iones carbenium<sup>1</sup>. Sin embargo, los modelos de segunda generación tienen fuertes desventajas que sin duda limitan su uso, las más importantes son: la baja exactitud en la predicción de los rendimientos de los productos, debido a que no incluyen las reacciones más importantes de transferencia de hidrógeno y formación de coque, y la alta complejidad numérica que lleva a largos tiempos de cálculo computacional para su solución.

Basados en los modelos de segunda generación, Dewachtere y colaboradores en 1999 [36], construyeron un modelo de ruptura catalítica para un catalizador ácido en términos de los pasos elementales de la química del carbocation y del concepto de eventos simples desarrollado por Froment y colaboradores [37, 38, 39]. Una de las características más importantes de dicho modelo es la eliminación del pseudoagrupamiento en la generación de los esquemas de reacción. Las principales desventajas de este tipo de modelos son: que los parámetros de velocidad de los eventos simples deben determinarse desde un programa experimental extenso de craqueo de compuestos y que a la hora de expresar las reacciones en término de los pasos elementales de la química del carbocation, ésta conduce a una gigantesca red de reacciones que sólo puede generarse y resolverse computacionalmente.

Otros modelos cinéticos FCC [40, 41, 42] incorporan el cálculo de las velocidades de adsorción de reactivos y desorción de productos en el modelo cinético usando técnicas experimentales y computacionales avanzadas. Los resultados que estas investigaciones proveen son apoyados por algunas investigaciones experimentales [40, 43, 44] y permiten deducir que la dinámica de adsorción de hidrocarburos afecta fuertemente la hidrodinámica y la cinética del proceso FCC. Esta deducción es importante a la hora de desarrollar o seleccionar un modelo para el escalado del reactor FCC, pues sugiere claramente que es necesario un modelo heterogéneo que incluya la velocidad de adsorción de hidrocarburos para simular adecuadamente la hidrodinámica del reactor.

---

<sup>1</sup> Un ion carbenium es un carbocatión trivalente clásico del tipo  $R_3C^+$ . Se cree que estos iones son formados en la ruptura catalítica gracias a la donación de un protón ( $H^+$ ) desde los sitios ácidos de Bronsted del catalizador a una olefina, o por remoción de un ( $H$ ) desde una parafina por el sitio ácido de Lewis.

En los últimos años el modelamiento cinético FCC no ha cambiado mucho, tal vez el avance más significativo ha sido el desarrollo de cinéticas de reacción de mezclas continuas [45, 46, 47]. Peixoto y colaboradores 2001 [45] desarrollaron un modelo de mezclas continuas caracterizando las fracciones del petróleo mediante una función de distribución de concentración, suponiendo adsorción instantánea y desactivación no selectiva, además usando un esquema de veinte pseudocomponentes para generar información artificial destinada a la validación del modelo cinético desarrollado. Otro modelo de éste tipo fue desarrollado por Bidabehere y colaboradores 2001 [46]; en éste los efectos de difusión, adsorción y reacción son modelados dentro de la partícula de catalizador. Estos últimos modelos con algunas simplificaciones podrían ser acoplados con un modelo hidrodinámico del reactor FCC para entender la importancia relativa de la difusión y la adsorción en el desempeño del proceso, aunque su uso se ve seriamente limitado por la ausencia de evaluación experimental de los mismos.

Debido a la practicidad de los modelos de pseudoagrupamiento y a las experiencias previas del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) en el uso de modelos de pseudoagrupamiento, en este trabajo la cinética es ajustada a un esquema de reacción de 5 pseudocomponentes propuesto por Ancheyta [48]. La selección del esquema de reacción se apoya en los buenos resultados de ajuste encontrados en investigaciones anteriores [49, 50], en las que se concluye que este tipo de esquema de pseudoagrupamiento permite un buen ajuste de la información de planta piloto DCR y microreactor MAT, para las cargas y catalizadores de las Unidades de Ruptura catalítica (URC's) de ECOPETROL.

### **1.1.2. Desactivación catalítica.**

Un aspecto muy importante a nivel cinético en el proceso FCC es la desactivación catalítica; ésta es producida fundamentalmente por tres razones: la deposición de coque en los sitios activos, el envenenamiento debido a la presencia de metales como vanadio y níquel y no metales como azufre, nitrógeno y oxígeno en la carga y los cambios estructurales físicos debido a la sinterización. La sinterización y el envenenamiento son desactivaciones irreversibles del catalizador, mientras que las pérdidas de actividad

debidas al coque depositado son reversibles y su recuperación se logra en la etapa de regeneración del catalizador.

La desactivación ha sido modelada teóricamente bajo dos conceptos fundamentales, el tiempo de contacto [51, 52, 53] y la concentración de coque en la superficie catalítica [1, 4, 8, 48, 49, 50, 54]. Algunos investigadores han usado estos conceptos para formular funciones empíricas que describen la desactivación del catalizador como función del tiempo [55 - 58]. Estas funciones son adoptadas por varios modelos tanto para tiempos de contacto largos como cortos. Generalmente estas funciones son ajustadas paramétricamente a datos experimentales de desactivación y, dependiendo de la calidad de los datos así como de la técnica numérica de ajuste, las funciones representan la dinámica de desactivación con mayor o menor grado de exactitud. Información más detallada acerca de modelos de desactivación catalítica así como de tipos y mecanismos de desactivación puede ser consultada en [32, 57].

En este trabajo, se considera que la desactivación afecta en igual proporción a todas las reacciones y teniendo en cuenta el grado de complejidad de los modelos desarrollados para los diferentes reactores, se decidió asumir una función de desactivación sencilla tipo Voorhies [55]. Este tipo de función depende de la concentración de coque en la superficie catalítica. Los modelos de desactivación que consideran funciones tipo Voorhies son llamados no selectivos y hacen parte de los modelos más simples de desactivación catalítica.

### **1.1.3. Fluidodinámica FCC.**

Las reacciones de craqueo y de regeneración del proceso FCC son llevadas a cabo en lechos fluidizados. Los lechos fluidizados son empleados en una gran variedad de aplicaciones industriales, gracias a sus excelentes características de transferencia de calor y de masa. Los modos de contacto entre fases conocidos como regímenes fluidodinámicos, son caracterizados por el estado de fluidización del lecho y poseen características propias (expansión del lecho, formación de burbujas, porosidad del lecho y arrastre de partículas entre otras). La presencia de un régimen de fluidización particular en un lecho gas-sólido depende de múltiples factores, entre ellos los más importantes

son: la geometría del lecho, las características físicas de las partículas, la relación entre densidades gas-sólido, la velocidad de flujo y los dispositivos de alimentación de gas [60].

En general, los lechos fluidizados pueden ser operados en seis regímenes diferentes: fluidización particulada homogénea, fluidización burbujeante, slugging<sup>2</sup>, turbulenta, violenta o rápida y transporte neumático [60, 61, 62]. En el caso de los reactores de lecho fluidizado industriales la operación generalmente se encuentra en tres regímenes de fluidización: burbujeante, turbulenta y rápida [63]; cada régimen tiene un comportamiento y eficiencia de contacto sólido-gas muy diferente y no existe un único modelo matemático que describa los tres regímenes, es más, aún no hay una descripción clara del fenómeno de fluidización en las fronteras de estos regímenes. Por esta razón en la mayoría de los casos los modelos matemáticos son específicos según su régimen de flujo, resultando en ambigüedades y discontinuidades en las fronteras de los regímenes [64].

Las velocidades medias superficiales de las fases gas y sólido en un reactor FCC industrial normalmente están en el rango de 7 a 15 metros por segundo; esto permite suponer que el régimen de flujo promedio es turbulento para las dos fases [1]. Sin embargo, algunos estudios modelan el reactor FCC como un lecho transportado, donde el catalizador es acarreado neumáticamente desde el fondo hasta el tope del reactor por la mezcla vapor e hidrocarburos gaseosos [51, 65].

Independientemente del régimen de fluidización promedio estimado en el reactor de la unidad de ruptura catalítica industrial, en el trayecto desde el fondo al tope ocurren un sin número de reacciones que generan cambios constantes en la densidad del gas, expansión volumétrica del lecho, perfiles de velocidad de las fases reaccionantes y cambios en la eficiencia de contacto entre el catalizador y el hidrocarburo (con un posible cambio en el régimen de fluidización). Este comportamiento afecta directamente el tiempo de residencia y de reacción, lo que finalmente se traduce en la variación de la conversión, la selectividad y los rendimientos a la salida del reactor.

---

<sup>2</sup> Flujo segregado pulsante, ocasionado porque las burbujas se agrupan y alcanzan grandes tamaños, incluso pueden ocupar la totalidad del diámetro del reactor, éste tipo de flujo se da normalmente cuando las partículas a fluidizar son grandes comparadas con el diámetro del lecho,

Los modelos de flujo desarrollados para predecir el desempeño de los reactores riser FCC [1, 66, 67], demuestran que el comportamiento de flujo turbulento en los reactores FCC es extremadamente complejo, especialmente en la zona de entrada de la carga al reactor, debido a que las distribuciones de velocidades, de temperaturas y de rendimientos no son homogéneas en el reactor. El desempeño global de un reactor FCC generalmente es calculado usando modelos cinéticos homogéneos o pseudohomogéneos sencillos que acoplan los balances de masa, de energía y de las especies reaccionantes en una dimensión, aproximando la hidrodinámica al comportamiento de flujo pistón [48, 49, 68]. Estas aproximaciones son válidas en el caso de simuladores que únicamente necesiten determinar conversión, rendimientos y selectividad a la salida del reactor, pero definitivamente **no son aplicables** en los casos de predicción de posibles problemas de funcionamiento de una unidad, estudios detallados del efecto de una variable operacional en el desempeño o **en el caso del escalado**.

Tal como se discutió en la sección 1.1.1, la construcción de un modelo de reactor FCC destinado al escalado del proceso requiere como mínimo contar con un modelo heterogéneo unidimensional. Esto lleva a indagar acerca del desarrollo de modelos de flujo multifase, una amplia discusión alrededor del tema puede encontrarse en la referencia [42]. La Tabla 1 presenta un resumen los diferentes tipos de modelos de flujo multifase, en ella es sencillo visualizar la complejidad relativa de los modelos fluidodinámicos requeridos para escalar el reactor FCC.

La formulación de un modelo hidrodinámico de dos fases sigue normalmente una de dos rutas: las ecuaciones de campo con relaciones aproximadas (formulación instantánea y las aproximaciones Lagrangiana<sup>3</sup> y Euleriana<sup>4</sup>) y la formulación promedio.

---

<sup>3</sup> En la aproximación Lagrangiana, la fase gaseosa es modelada como un fase continua mientras la fase particulada es constituida por un conjunto de cuerpos individuales que transfieren masa, energía y cantidad de movimiento dentro de la fase continua, esta teoría permite hacer un seguimiento a la trayectoria individual de cada partícula.

<sup>4</sup> En esta aproximación, las fases son tratadas como pseudo-fluidos, y se considera que la fase particulada está formando una fase continua inter-penetrante con el gas; cada fase puede ser tratada como un flujo laminar o turbulento independiente de la aproximación usada en la otra fase, la fase particulada generalmente sigue la teoría cinética de flujo granular.

Dimensión	Base	Denominación	Características de flujo			
Una	Fenomenológica	Flujo pistón	Homogéneo			
			Heterogéneo			
Dos	Empírico	Núcleo-Ánulo	Ánulo ( $\epsilon_s = \epsilon_{mf}$ )			
			Núcleo ( $\epsilon_s = \text{diluido}$ )			
Dos / Tres	Fenomenológico	Lagrangiano	Laminar			
			Turbulento	Monoturbulento		
				Biturbulento		
			No viscoso			
		Euleriano	Laminar	Las dos fases		
				La fase particulada		
			Turbulento	Fases continuas		
				Las dos fases	Turbulencia independiente	
					Turbulencia relativa	
				Teoría cinética		

Modelos recomendados

Menos complejos

Más complejos

**Tabla 1.** Resumen del modelamiento del flujo en dos fases

La formulación instantánea es la aproximación fundamental de todos los modelos macroscópicos de flujo en dos fases, y consiste de un número de regiones de fases simples limitadas por una interfase en movimiento. Este tipo de modelos puede ser aplicado al estudio básico del flujo multifásico en geometrías sencillas. Matemáticamente éste se simula considerando un campo subdividido en subregiones de fase simple con fronteras móviles, con ecuaciones diferenciales de balance para cada fase. Los resultados que provee un modelo de formulación instantánea, permiten entender los diferentes mecanismos de transferencia de flujo en dos fases.

Las aproximaciones Lagrangiana y Euleriana son deducidas desde conceptos fenomenológicos, por esta razón poseen un carácter detallado y general que no sólo describe la geometría del equipo sino también las propiedades físicas de las fases. Por las anteriores razones estos modelos son deseables a la hora de escalar un equipo o condiciones de operación sin tener en cuenta que tengan o no información experimental que los soporte. Sin embargo estos modelos son complejos y no siempre fáciles de formular o solucionar numéricamente.

El modelo fluidodinámico usado en este trabajo parte de las ecuaciones de balance de cantidad de movimiento para la fase gaseosa y particulada, lo que quiere decir que está basado en conceptos fenomenológicos. Las dos fases se consideraron continuas y los cálculos de las propiedades de las mismas dependen del conjunto de relaciones constitutivas seleccionadas para el estudio.

## **1.2. MODELAMIENTO Y ESCALADO DEL REACTOR FCC**

En ausencia de información acerca del escalado de lechos transportados, se recurrió a la información encontrada en literatura como referencia de la metodología de escalado y de la dinámica de contacto gas-sólido para los lechos fluidizados, este tema brinda algunas pautas para el planteamiento de la metodología de escalado y adicionalmente permite entender como los diferentes cambios hidrodinámicos y de tamaño en el reactor podrían afectar la cinética y por ende los rendimientos del proceso.

### 1.2.1. Complejidad e importancia del escalado

El escalado de un reactor de lecho fluidizado no es una ciencia exacta. Sin embargo, el uso de técnicas adecuadas basadas en la experimentación, los modelos de diseño y los modelos matemáticos pueden minimizar las incertidumbres en el escalado [69]. El mayor problema del escalado de reactores fluidizados se encuentra en las diferencias usualmente presentes en el tipo de contacto gas-sólido entre las unidades piloto e industrial [69, 70], de allí que la determinación de los efectos de éstas en el escalado sea tan importante. Pero relacionar adecuadamente el comportamiento hidrodinámico con las variaciones en el tamaño del equipo no es simple y requiere una amplia investigación experimental que plantea pruebas físicas con fluidos reaccionantes y sin reacción en equipos a escala laboratorio, piloto y maqueta [70 - 72], equipos que no siempre están disponibles o no es sencillo adecuar a las necesidades del estudio, como en este caso.

Escalar un reactor de lecho transportado gas-sólido por si sola es una tarea difícil, y si a ésta le agregamos los efectos que sobre la transferencia de masa y la cinética catalítica tienen factores como la expansión volumétrica, la desactivación catalítica y la adición de catalizador fresco, se estaría trabajando con un problema matemático y físico particularmente complejo. En el escalado de lechos fluidizados se parte del hecho de que si las velocidades de mezcla y las eficiencias de contacto permanecen constantes entre lechos de diferente tamaño, entonces las características térmicas y las velocidades de reacción química deberían ser similares. Pero en algunos casos, el régimen de flujo puede cambiar entre lechos de diferente escala, aún cuando se estén usando las mismas partículas, la misma velocidad superficial de gas y la misma velocidad de circulación de sólido por unidad de área [74]. Por esta razón, la clave del escalado involucra el entendimiento de estos cambios hidrodinámicos y de cómo ellos influyen las condiciones térmicas y la cinética.

La información suministrada por las pruebas en planta piloto y en el microreactor MAT sirven como referencia para la selección de catalizadores o para el cambio de condiciones de operación en la UFCC. Sin embargo, dicha información debe ser escalada para que prediga adecuadamente el desempeño de la UFCC industrial o para desarrollar modelos de optimización de la misma. Finalmente lograr este objetivo significaría un gran acierto

en la economía del proceso, pues permitiría evaluar catalizadores, simular el proceso industrial y predecir como un cambio operacional podría afectar su desempeño global.

### **1.2.2. Selección de un modelo de escalado FCC**

Si bien es cierto que existe abundante información acerca del modelado de los principales fenómenos físicos y químicos que ocurren en un reactor FCC, también es cierto que no es sencillo seleccionar un modelo adecuado para el escalado de las diferentes unidades en estudio. Por tal razón se realizan estudios de laboratorio y planta piloto que determinan la cinética de un conjunto dado carga-catalizador, la dinámica de la desactivación de un catalizador y el contacto gas-sólido, lo que permite fijar cuál modelo representa adecuadamente la unidad de laboratorio o industrial en estudio.

Se considera que el camino más seguro para resolver el problema del escalado es el modelamiento numérico del sistema basado en principios fundamentales, verificados con un amplio número de pruebas experimentales [71, 72, 74]. Es más, en un estudio del estado del arte del escalado FCC realizado por Avidan y colaboradores (1990) [75], ellos aclaran: “El entendimiento básico del complejo fenómeno de fluidización es casi completamente inexistente, pues mientras muchos licenciadores y operadores de FCC tienen una gran cantidad de datos propios y correlaciones, éstas últimas fallan cuando son extrapoladas más allá de sus datos base.” Es por esta razón que escalar a partir de correlaciones empíricas que no han sido comprobadas en la unidad de estudio tiene un riesgo muy alto [42, 74].

Según la información referenciada por Avidan y Glicksman no es conveniente el uso de modelos empíricos ni de correlaciones del mismo tipo a la hora de escalar una unidad FCC. Teniendo en cuenta esta sugerencia los pocos trabajos de escalado de reactores FCC, encontrados en literatura abierta [76, 77], modelan el reactor FCC como un lecho fluidizado burbujeante donde las correlaciones hidrodinámicas de tamaño de burbuja y distribución de sólidos han sido encontradas a partir de experimentación en unidades

mock-up<sup>5</sup> sin reacción, éstas investigaciones están basadas en los principios de similitud y hacen uso de modelos adimensionados del proceso.

En el escalado de planta piloto a planta industrial FCC, se ha encontrado que el régimen hidrodinámico a que operan los reactores de planta piloto e industrial es diferente al burbujeante (ver Anexo 1). Por esta razón los estudios de escalado de reactores fluidizados modelos de burbujeo no son aplicables en este trabajo. Sin embargo los requerimientos mínimos de un modelo numérico para el escalado confiable del proceso propuestos por Glisckman [74] suelen conservarse, estos requerimientos son resumidos en el siguiente listado:

- Un modelo cinético apropiado del proceso.
- Un modelo que represente cercanamente el tipo de contacto gas-sólido en las unidades en estudio.
- Determinar la conexión entre la cinética, la fluidodinámica y la transferencia de calor en la unidad en estudio.
- El modelo debe ser adimensional, para que permita hacer un estudio adecuado de los criterios de similitud.
- El modelo en su fluidodinámica y su cinética debe ser comprobado con pruebas experimentales que aseguren que éste es el más adecuado para representar la unidad en estudio.

Considerando la importancia de los fenómenos cinéticos (sección 1.1.1), de transferencia de calor e hidrodinámicos (sección 1.1.3) en el sistema en estudio y las dificultades e incertidumbres en el desarrollo de un modelo que evalúe cercanamente cada uno de estos fenómenos, se desarrolló un modelo numérico basado en los balances fundamentales de masa, energía y cantidad de movimiento. Plantear los balances no es tan complicado partiendo del conocimiento de cada uno de los fenómenos relevantes en

---

<sup>5</sup> Instalaciones diseñadas para simular una parte de los fenómenos físicos presentes en el sistema a escalar. En estas unidades se puede realizar estudios de flujo de fase, visualizar cualitativamente los efectos de una serie de cambios en las condiciones operacionales del sistema, en algunas ocasiones bajo experimentación específica encontrar valores cuantitativos de algunos parámetros del proceso. El tamaño de una unidad mock-up depende de la complejidad del fenómeno a estudiar. Normalmente son llamadas modelos de flujo frío, pues en ellas no se llevan a cabo reacciones y se trabaja con condiciones de operación blandas (temperatura y presión atmosféricas).

el sistema. Infortunadamente fijar los parámetros cinéticos, de transferencia de calor y masa, así como los hidrodinámicos del reactor FCC que el modelo planteado requiere, no es una tarea igual de simple. La literatura recomienda en estos casos fijar a partir de experimentaciones independientes la cinética y la fenomenología del proceso. Más la información suministrada en literatura acerca de las limitaciones de los equipos o tipo de pruebas experimentales para obtenerles es escasa.

### **1.2.3. Experimentación y escalado de reactores FCC**

#### *Estudios hidrodinámicos*

Como se hace referencia en la sección anterior es recomendable determinar los parámetros cinéticos e hidrodinámicos del proceso desde estudios experimentales independientes. En el caso del proceso FCC, el estudio clásico de la dinámica de los lechos fluidizados se ha llevado a cabo analizando las señales temporales obtenidas del sistema mediante la medición de ciertas magnitudes, como pueden ser: las variaciones de presión en determinados puntos del lecho [78 - 82], la transmitancia óptica [83, 84], transmisión de ondas electromagnéticas o acústicas [85, 86], la electroresistividad [87, 88], etc.

Independientemente del método, los resultados se obtienen como una lista de valores ordenados temporalmente que se deben tratar para obtener la dinámica interna del proceso. En un principio, el estudio se hacía mediante análisis estadísticos y espectrales de las series [79, 80], pero los resultados no explicaban satisfactoriamente la compleja dinámica del lecho. Un cambio importante sucede en 1989 cuando Stringer [89] sugiere la posibilidad de que los lechos se comporten como sistemas caóticos determinísticos. A partir de entonces surgen gran cantidad de trabajos fundados en este punto de vista [90-96]. Estos estudios se basan en nuevos parámetros no lineales que evalúan la separación de las órbitas descritas por el sistema en el espacio de fases [97], la pérdida de información o correlación entre los puntos obtenidos.

Sin embargo, en la aplicación de estos y otros métodos se encuentra que no existen elementos evaluables que indiquen cuál es el algoritmo más adecuado, ni cuáles son los parámetros que se han de fijar para trabajar con él (dimensión del sistema y reconstrucción principalmente). Por tanto el investigador se encuentra en la situación de tener que trabajar con diversos parámetros caóticos conjuntamente, ya que por separado no son concluyentes en la determinación del régimen de trabajo del lecho [98 - 100], ni en su dinámica interna. Otro problema a añadir es que los estudios que se realizan en laboratorio se suelen efectuar sobre lechos a escala o con diferente geometría, lo que dificulta la extrapolación de los resultados obtenidos a reactores de mayor tamaño, como los de las plantas industriales [101,102].

En la última década la constatación del carácter caótico de la hidrodinámica de los lechos ha conducido a diversos autores a proponer nuevas metodologías, que usan la teoría del caos para escalar [94, 103, 104]. Estas técnicas se basan en el principio de similitud dinámica, es decir, que se mantenga entre los sistemas idéntica sensibilidad a las condiciones iniciales y se conserve la misma evolución temporal.

Teniendo en cuenta la dificultad para el montaje y desarrollo de pruebas experimentales hidrodinámicas en el equipo piloto debido a la poca disponibilidad del mismo y a la diferencia geométrica de los equipos piloto e industrial, se decidió en esta primera fase del estudio trabajar con un modelo hidrodinámico completamente teórico basado en el balance general de cantidad de movimiento y una serie de correlaciones generalizadas validadas en lechos transportados FCC pilotos e industriales.

### *Estudios Cinéticos*

En estudios experimentales destinados al cálculo de los parámetros cinéticos de reacciones catalíticas heterogéneas, uno de los objetivos principales debe ser determinar si la investigación es afectada por la cinética catalítica o por interacciones entre los fenómenos cinéticos y de transporte. Todo esto debido a que la introducción de gradientes de concentración y de temperatura puede conducir a desviaciones severas en el desarrollo catalítico y en muchos casos disfrazar completamente la cinética de la reacción. Existen algunos criterios para determinar la existencia de limitaciones de

transporte en reactores catalíticos experimentales, éstos fueron tenidos en cuenta en el diseño experimental tendiente a la determinación de la cinética en este trabajo y serán tratados en el capítulo tres del presente documento.

Aún cuando sea posible obtener una cinética real del proceso, libre de interferencias difusionales, es difícil, sino imposible, determinar la cinética intrínseca FCC ya que para determinarla se requiere conocer claramente la estructura química de la carga alimentada la cual contiene miles de compuestos difíciles de determinar. Para sobrellevar esta incertidumbre, generalmente se acepta a modo de simplificación trabajar con el pseudoagrupamiento por punto de ebullición o por familias químicas estructurales, aclarando que las constantes cinéticas estimadas no son realmente las intrínsecas.

En este trabajo se determinó la cinética del proceso a partir de pruebas experimentales combinadas de laboratorio y planta piloto. La estimación paramétrica desde este tipo de experimentación conjunta es novedosa y se plantea como una solución a los inconvenientes que podrían surgir al usar una cinética estimada desde pruebas de laboratorio MAT, para simular el proceso en la planta piloto y en la unidad industrial, tema que será tratado en la sección posterior.

En el caso hidrodinámico, el estudio de los perfiles de distribución de sólidos y la velocidad son obtenidos comúnmente desde experimentación en equipos donde no hay reacción, con fluidos de otras densidades y partículas de diferente tamaño, y aunque los resultados no son del todo apropiados para el escalado, son usados en un amplio número de investigaciones [74]. Sin embargo el tamaño de los equipos experimentales para el escalado de un reactor fluidizado es un tema aún en discusión.

Como se comentó antes, el tamaño de los equipos piloto destinados a la experimentación para el escalado de procesos en lechos fluidizados reaccionantes aún es discutido, pues no existe un acuerdo acerca del diámetro mínimo necesario para la unidad piloto que permita obtener una fluidodinámica escalable de los reactores fluidizados. Hovmand y Davidson [105] dedujeron que en lechos en fluidización burbujeante con diámetros menores a 20 cm, la velocidad de burbuja en el lecho es gobernada por el diámetro del lecho más que por el diámetro de burbuja; por lo tanto el diámetro del lecho tiene una

fuerte influencia en la hidrodinámica del lecho [74], lo que lleva a deducir que es necesario usar lechos piloto con un diámetro mayor a 20 cm. Otra cosa opina R. Botton [76], quien asegura que bajo las técnicas de experimentación fluidodinámicas comúnmente usadas, es necesario el uso de equipos experimentales a escala banco o piloto con un diámetro de lecho mayor a 2 cm, en el caso de que se cuente con una cinética simple, pero si no es así y los parámetros de mezcla afectan la selectividad del proceso, es necesario realizar el escalado llevando a cabo experimentación adicional en un equipo de diámetro no menor a 7 cm. Mientras tanto Knowlton [106] partiendo de estudios experimentales en lechos de diferente diámetro concluye: “si se obtiene información de los coeficientes de dispersión radial de sólidos de los perfiles de velocidad y de la distribución de sólidos en un equipo piloto con diámetro mayor a 20 cm, es posible realizar un escalado confiable del reactor”. El criterio de tamaño presentado por Hovmand y Davidson, es entonces confirmado por las investigaciones experimentales de Knowlton, aunque queda una estela de duda acerca de la veracidad de sus deducciones para cualquier sistema reaccionante fluidizado como el de lecho transportado.

El Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) cuenta con una unidad piloto de ruptura catalítica Davison Circulating Riser (DCR), con diámetro promedio igual a 12.5 mm. Teniendo en cuenta los estudios de Knowlton, Hovmand y Davidson es imposible escalar confiablemente la hidrodinámica del proceso de ruptura catalítica fluidizada, desde los datos provistos por esta unidad, partiendo de la información fluidodinámica arrojada por técnicas de medición convencionales (probeta óptica, tubo pitot o los trazadores gaseosos), puesto que el diámetro promedio de la unidad es menor al valor crítico de 20 cm a partir del cual las propiedades hidrodinámicas del proceso son reproducibles a mayor escala.

Debido a la ausencia de una unidad apropiada para realizar estudios de fluidización de catalizador y a las dificultades para modificar los equipos existentes (costos y tiempo), en este estudio se ha tenido en cuenta únicamente la incidencia teórica de la fenomenología del proceso en el escalado. La aproximación teórica se ha realizado mediante la inclusión del balance de cantidad de movimiento en el modelo y la selección cuidadosa de una serie de correlaciones encontradas en la literatura. Para realizar una selección adecuada de las correlaciones hidrodinámicas se tuvieron en cuenta los siguientes criterios: la

validez de las correlaciones en el régimen de contacto gas-sólido presente en la unidad industrial, el tipo de partículas para las cuales fueron diseñadas y las relaciones de densidades entre la fase gaseosa y el catalizador.

### **1.3. DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE RUPTURA CATALÍTICA A PARTIR DE PRUEBAS EN MICROREACTOR MAT**

El primer requerimiento para la construcción de un modelo adecuado de escalado es contar con una cinética apropiada del proceso, lo que significa que el modelo debe representar realmente los fenómenos químicos llevados a cabo en la unidad. Como se discutió en las secciones anteriores 1.2.2 y 1.2.3, se recomienda estimar los parámetros cinéticos y los parámetros hidrodinámicos desde conjuntos de datos experimentales diferentes.

La estimación de los parámetros cinéticos (Energías de activación y factores de frecuencia) del proceso FCC ha sido estudiada por diversos autores quienes presentan sus experiencias en literatura abierta [49, 50, 107, 108]. En general son usadas dos fuentes de información experimental para la estimación de parámetros cinéticos de un conjunto carga-catalizador dado: planta piloto [49, 109] y reactor de microactividad MAT [50, 110 – 113]. Existe una gran cantidad de investigaciones a favor y en contra del uso de cinéticas de ruptura catalítica estimadas en el microreactor MAT para simular la operación FCC en el reactor de planta piloto DCR o industrial. Los argumentos más importantes **en contra** son:

- Los rendimientos que usualmente son medidos en las unidades MAT son rendimientos promedio, pues están afectados por el tiempo de acumulación. [109, 114]
- La dinámica de desactivación por deposición de coque en la unidad MAT es diferente a la expuesta en un reactor de lecho transportado. [109, 112, 113, 115]
- Los tiempos de contacto carga catalizador en la unidad MAT son diferentes a los presentes en el reactor de una unidad DCR. [109, 115]

Aún bajo estos precedentes, la información suministrada en literatura abierta permite deducir que es posible estimar los parámetros cinéticos del proceso FCC a partir de pruebas isotérmicas MAT. Los estudios que soportan esta afirmación describen que mediante el uso de modelos matemáticos apropiados, un tratamiento matemático sencillo de la información de laboratorio y una estrategia experimental (que permita predecir una zona de experimentación libre de limitaciones difusionales y aislar el efecto de la acumulación), los parámetros cinéticos estimados en MAT (energías de activación y factores de frecuencia aparentes) son trasladables a un modelo de “riser” industrial [109 - 114, 116, 117].

Las principales razones que los investigadores dan para justificar el uso de cinéticas estimadas en MAT en reactores FCC industriales son:

- Es posible determinar los rendimientos instantáneos MAT y obtener unos parámetros no influenciados por la acumulación transitoria de los productos líquidos. [110, 111, 114, 116, 117]
- Si los parámetros cinéticos estimados en el reactor MAT fueron calculados aislando los efectos de la acumulación, existe entonces una relación lineal entre las velocidades de reacción determinadas en un reactor MAT y las observadas en las unidades industriales. En este caso las energías de activación son las mismas en los dos sistemas y el escalado de las velocidades de reacción es lineal y depende del valor absoluto de los factores de frecuencia. [110, 111, 116]

A partir del estudio de las diferentes investigaciones a favor y en contra de la determinación de parámetros cinéticos en la unidad MAT, en este trabajo se optó por desarrollar un programa especial de pruebas experimentales para determinar la cinética del proceso FCC. Las pruebas son ejecutadas en las unidades MAT y DCR y se supone que aún bajo la naturaleza transitoria del proceso en el reactor de microactividad, las pruebas MAT pueden ser usadas para proveer la actividad relativa y la selectividad a los diferentes productos que apropiadamente interpretada permite aproximar el comportamiento riser.

## 2. METODOLOGÍA

La metodología de escalado fue desarrollada y validada a través de una serie de fases que incluyen: definición del objetivo del estudio, planteamiento de la metodología de escalado, construcción y validación de los modelos del proceso a escala laboratorio, piloto e industrial, planteamiento del programa experimental y análisis de información experimental, determinación de las leyes de similitud del proceso, cálculo de los rendimientos industriales a partir de los datos de planta piloto y finalmente validación de la metodología de escalado desarrollada.

### 2.1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVO DEL ESTUDIO.

Predecir los rendimientos y el comportamiento de una unidad de ruptura catalítica (URC), con el cambio de carga, catalizador y/o condiciones de operación es un punto crítico en el estudio, orientación y optimización del proceso FCC industrial. De allí la necesidad de contar con herramientas de evaluación y simulación experimentales y/o computacionales que apoyen el monitoreo operacional del proceso y permitan orientar la operación a un óptimo. Es tal la importancia de una herramienta de simulación para la operación de una unidad de ruptura catalítica (URC) que su uso puede representar un beneficio económico adicional entre US \$0.1 y US \$0.3 por barril, según reporta SHELL [118].

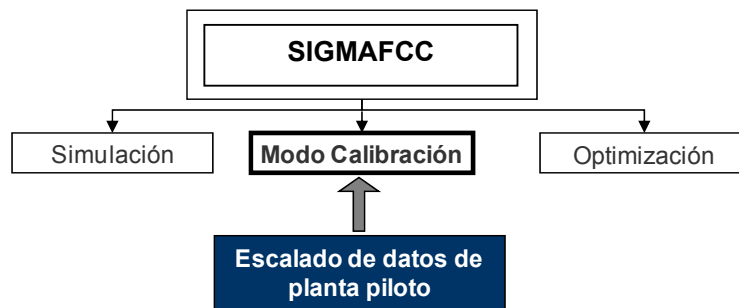
Sin embargo, la simulación y optimización adecuada del proceso industrial involucra el conocimiento profundo de los elementos técnicos, químicos y físicos del sistema en estudio. Este conocimiento es alcanzado únicamente cuando se tiene una amplia experiencia en el proceso industrial (información detallada del proceso industrial) y/o cuando se evalúan los efectos que cada fenómeno físico o químico tienen sobre el comportamiento del sistema (experimentación a diferentes escalas del proceso).

Por esta razón ECOPETROL ha invertido gran cantidad de tiempo y recursos en la apropiación de conocimientos acerca de: la selección adecuada de catalizadores FCC, la desactivación del catalizador, la simulación del catalizador de equilibrio y la craqueabilidad de cargas. Al igual que en el seguimiento operacional de las unidades industriales y en el desarrollo de simuladores y optimizadores propios de las unidades de ruptura catalítica industrial, la unidad de laboratorio MAT y la planta piloto DCR.

En la actualidad ECOPEPETROL cuenta con un Optimizador de las unidades catalíticas industriales (SIGMAFCC), cuyo modelo matemático para la simulación de la operación de las URC's se basa en ecuaciones de balance estequiométrico para el regenerador y para la integración regenerador-reactor por medio del flujo de catalizador regenerado, mientras que hace uso de correlaciones empíricas para determinar la conversión y los rendimientos en el reactor [119, 120]. El modelo es ajustado a la información proveniente del seguimiento operacional de las URC's, y ha sido probado que dicho simulador representa cercanamente el desempeño de las unidades industriales, siempre y cuando las condiciones operacionales y/o las características de las cargas y catalizadores no se vean modificadas drásticamente con respecto a las de los datos base para el ajuste del modelo de simulación.

Esta última característica del modelo de simulación, común en los simuladores comerciales, limita el rango de aplicación del modelo y hace incierta la extrapolación del mismo a cargas y condiciones operacionales así como a catalizadores fuera del rango de experimentación industrial. Para solucionar dicho problema generalmente se realiza una tarea de sintonización paramétrica que normalmente conlleva a una serie de actividades costosas y demoradas en la unidad industrial y en planta piloto. Sin embargo, estas actividades son necesarias para que el simulador reproduzca cercanamente la planta industrial.

Este trabajo propone que la información industrial usada para la sintonización paramétrica del modelo de simulación sea obtenida desde datos industriales virtuales provenientes del escalado de información experimental en planta piloto y microreactor MAT, tal como se muestra en la **Figura 1**.



**Figura 1.** Herramienta de simulación y optimización de las URC's (SIGMAFCC).

El procedimiento de escalado fue seleccionado como la herramienta de traducción de un resultado de planta piloto a uno industrial, basados en el hecho de que el escalado de información experimental proveniente de pruebas de laboratorio a unidades industriales es el camino conceptualmente más económico y seguro para diseñar un proceso, modificar uno existente o predecir cómo un cambio operacional afectará el proceso industrial [135].

Ir de resultados de laboratorio a planta industrial es raramente posible; por regla es necesario desarrollar uno o más experimentos adicionales [76]. El problema es específicamente definir estos pasos adicionales para alcanzar toda la información requerida con un mínimo costo y tan rápidamente como sea posible. Es por esta razón que la claridad metodológica del escalado de la información es decisiva en el éxito de las predicciones y simulaciones del proceso industrial a partir de los datos de laboratorio y/o planta piloto.

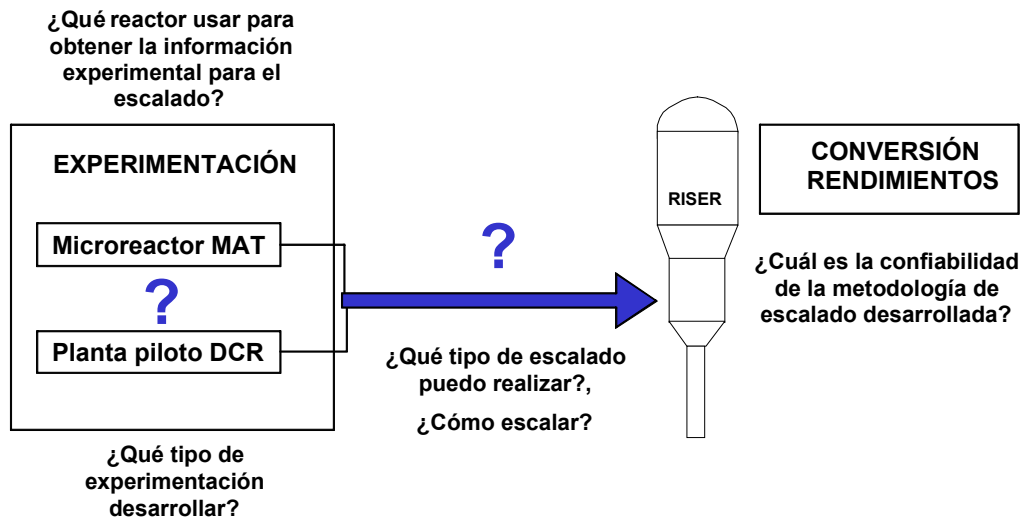
Esta investigación entonces fue limitada al desarrollo y validación de una metodología de escalado de datos de planta piloto a planta industrial y se basa en la siguiente hipótesis:

*“Es posible predecir los rendimientos y selectividades de las URC’s a partir de los datos provenientes de pruebas experimentales en las unidades de laboratorio MAT y planta piloto DCR, mediante el uso de una metodología de escalado que combina el diseño de experimentos con la adecuación de los modelos de los reactores FCC industrial y DCR que consideren las particularidades del escalado. La metodología de escalado considerará que los parámetros cinéticos estimados con la información proveniente de la experimentación MAT (energías de activación), son trasladables al modelo industrial y que la existencia de similitud parcial entre el “riser” DCR con el “riser” de las URC’s no es impedimento para la realización del escalado de información de DCR a URC.”*

## **2.2. PLANTEAMIENTO DE LA METODOLOGÍA DE ESCALADO.**

La información que brinda la experimentación a escala piloto o laboratorio por sí sola no permite cuantitativamente determinar los cambios en los rendimientos del proceso industrial sino muestran una tendencia esperada en el comportamiento del proceso.

Sin embargo la información suministrada por este tipo de experimentación puede ser tratada para que reproduzca lo que ocurriría en planta industrial. Este tratamiento es el escalado de información; para ello es necesario inicialmente desarrollar una metodología de escalado de datos de laboratorio y de planta piloto a planta industrial que determine el modelo matemático a usar, las condiciones operacionales así como el número de experimentos mínimo para lograr un escalado confiable del proceso.



**Figura 2.** Preguntas principales de la investigación.

Las principales preguntas que esta investigación pretende responder son:

- ¿Es posible realizar un escalado confiable del proceso?
- ¿Cuáles son los pasos necesarios para escalar confiablemente el proceso?
- ¿Qué tipo de experimentación en planta piloto debo realizar para obtener la información necesaria para estimar desde el escalado el desempeño del reactor industrial?
- ¿Es válido el uso de experimentación MAT para el escalado del proceso FCC?
- ¿Qué tipo de experimentación en MAT brinda información escalable a la unidad FCC industrial?

La investigación desarrolla los siguientes pasos para escalar confiablemente la información provista desde las pruebas en planta piloto DCR a escala industrial:

- a. Modelamiento matemático del proceso, que incluye la construcción y validación de los modelos del reactor de microactividad MAT y el reactor de lecho transportado de una URC.
- b. Adimensionamiento del modelo.
- c. Determinación de las leyes de similitud del proceso y de los factores de escala del sistema.
- d. Estimación de los rendimientos industriales.
- e. Validación de la metodología desarrollada.

#### 2.2.1. Modelamiento matemático del proceso.

*Verificación del modelo DCR existente y consideraciones para el modelado matemático del mismo.*

Antes de plantear el modelo heterogéneo de lecho transportado usado para escalado del proceso, se realizó una evaluación del modelo matemático del reactor de planta piloto DCR desarrollado por el ICP [49], con el objetivo de determinar si cubría las necesidades propias de un modelo para el escalado del proceso (ver sección 1.2.2.).

Se encontró que el modelo DCR desarrollado por el ICP [49], es suficiente para simular los resultados esperados a la salida del reactor, pero el escalado requiere un conocimiento más detallado de lo que está sucediendo en el sistema y el cálculo de la transferencia de masa entre fases (gas-sólido), este cálculo requiere modelar el reactor como un sistema heterogéneo. En cuanto al aspecto hidrodinámico el modelo DCR [49] considera mezcla perfecta y aproximación al flujo pistón, despreciando el deslizamiento del catalizador y suponiendo que el tiempo de residencia del catalizador es igual al de los vapores de hidrocarburos, situación que conlleva a una predicción errónea del tiempo de reacción y por ende una conexión errónea entre la cinética, la fluidodinámica y la transferencia de calor en la unidad en estudio.

De esta evaluación se concluyó que bajo las consideraciones con que fue desarrollado dicho modelo, son despreciados fenómenos de transferencia de calor, difusivos y de adsorción que cumplen un papel fundamental en la determinación de los tiempos de residencia del catalizador y los productos, siendo estos últimos parámetros importantes en el escalado del proceso pues afectan directamente su desempeño. Por

lo tanto no se hizo uso de dichos modelos para el escalado como se había planteado inicialmente en la investigación. Se hizo entonces necesario plantear un modelo matemático del reactor de lecho transportado, el modelo desarrollado así como las consideraciones para su construcción son presentados en el Capítulo 3.

*Verificación del modelo MAT existente y consideraciones para el modelado matemático del mismo.*

En la metodología planteada se asume que los parámetros cinéticos tales como energías de activación y las relaciones entre los parámetros de frecuencia pueden ser estimados desde información experimental en microreactor MAT (ver 2.1.). Debido a ello se hizo necesario considerar el modelado del equipo de laboratorio, no sin antes evaluar si el modelo realizado por el ICP [50] brindaba las garantías de obtener unos parámetros cinéticos lo más independientemente posible de los fenómenos difusivos y si éste simula cercanamente el proceso en dicho reactor.

La principal simplificación del modelo MAT [50] es la presencia de flujo pistón isotérmico tanto radial como axialmente. Otras consideraciones que se tienen en cuenta en el modelado del reactor son: la transferencia de masa y calor entre el catalizador y el fluido no están limitadas por los fenómenos difusivos. Para evaluar si dichas consideraciones son adecuadas en el modelamiento del equipo en estudio se evaluaron los criterios listados en la Tabla 2 sugeridos por Mears [122], Kulkarni y Doraiswamy [123], Hari y colaboradores [124] y Finlayson [125]. Estos criterios también fueron usados para localizar una zona de experimentación que asegurara obtener datos en el régimen cinético, donde los efectos de transporte fueran insignificantes:

En la Tabla 2 (ver glosario de términos en el Anexo 1) el valor de Peclet mínimo

$Pe_{\min} = 8n \ln\left(\frac{1}{1-x}\right)$ , es el máximo valor encontrado con los datos experimentales

obtenidos. Los criterios fueron evaluados para el conjunto de pruebas experimentales diseñadas en este trabajo y a excepción de los criterios 6 y 9 todos fueron satisfechos.

Nº	Criterio	Valor de evaluación en este trabajo	Conclusión
1	$5 \leq \text{Re}_p \leq 10$	$\text{Re}_p = 8.25$	El flujo pistón es una buena aproximación. [124]
2	$0.087 \text{Re}_p^{0.23} \left( \frac{L}{d_p} \right) \geq 8n \ln \left( \frac{1}{1-x} \right)$	$8n \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) = 0.091, \quad 0.087 \text{Re}_p^{0.23} \left( \frac{L}{d_p} \right) = 37.50$	No hay desviaciones apreciables del flujo pistón [124].
3	$\frac{2R}{d_p} \geq 10$	$\frac{2R}{d_p} = 229.41$	Los efectos pared son despreciables [124]
4	$\frac{L}{d_p} \geq 50$	$\frac{L}{d_p} = 265.31$	Los gradientes axiales en el reactor pueden ser despreciados [124]
5	$\frac{L}{d_p} \geq \text{Re}_p \left( \frac{Pe_{\min}}{8} \right)$	$\text{Re}_p \left( \frac{Pe_{\min}}{8} \right) = 0.093$	Los gradientes axiales en el reactor pueden ser despreciados [122]
6	$\frac{h_w R}{k_e} < 1$	$\frac{h_w R}{k_e} = 7.69$	Existen perfiles radiales de temperatura, use un modelo de dos dimensiones [123, 125].
7	$\frac{(-\Delta H)(-r)d_p^2}{2\beta k_p T_s} < \frac{1}{ n - \gamma\beta }$	$\frac{(-\Delta H)(-r)d_p^2}{4\beta k_p T_s} = 13.74, \quad \frac{1}{ n - \gamma\beta } = 117$	Las resistencias a la transferencia de calor y de masa en el interior de la partícula pueden ser despreciadas [122].
8	$\frac{(-\Delta H)(-r)d_p}{2hT} < \frac{0.15R_g T_b}{E}$	$\frac{(-\Delta H)(-r)d_p}{2hT} = 4.76, \quad \frac{0.15R_g T_b}{E} = 7.06$	Se puede despreciar las resistencias de transferencia de calor y masa desde el seno del fluido a la superficie del catalizador [122].
9	$\frac{(-\Delta H)(-r)D_R^2}{4k_{re} T_w} < 0.4 \frac{R_g T_w}{E}$	$\frac{(-\Delta H)(-r)D_R^2}{4k_{re} T_w} = 7667.3, \quad 0.4 \frac{R_g T_w}{E} = 18.84$	Los gradientes radiales de temperatura no pueden ser despreciados [122].

**Tabla 2.** Evaluación de criterios de idealidad en un reactor tubular

La razón del no cumplimiento de los criterios 6 y 9 lleva a deducir que un modelo unidimensional de flujo pistón no es suficiente para representar los cambios térmicos en el reactor y por tal motivo se debe recurrir a un modelo de dos dimensiones. Los procedimientos y correlaciones usadas para el cálculo de cada una de las propiedades necesarias para evaluar estos criterios son presentados en el Anexo 5.

Un estudio experimental de la operación del microreactor MAT-ICP encontró que éste no opera isotérmicamente como se supone en el modelo referenciado [50], sino que presenta en su funcionamiento perfiles axiales de temperatura con un pequeño incremento inicial y luego un rápido descenso a medida que el catalizador se desactiva, con una disminución entre 20 y 40 °C entre la temperatura de cima y fondo, dependiendo de la temperatura del horno [121]. Este estudio confirma los resultados obtenidos al evaluar los criterios 6 y 9 de la Tabla 2. A raíz de éstos resultados se decidió plantear un modelo de reactor MAT de dos dimensiones cuyas consideraciones y desarrollo se presentan en el Capítulo 3.

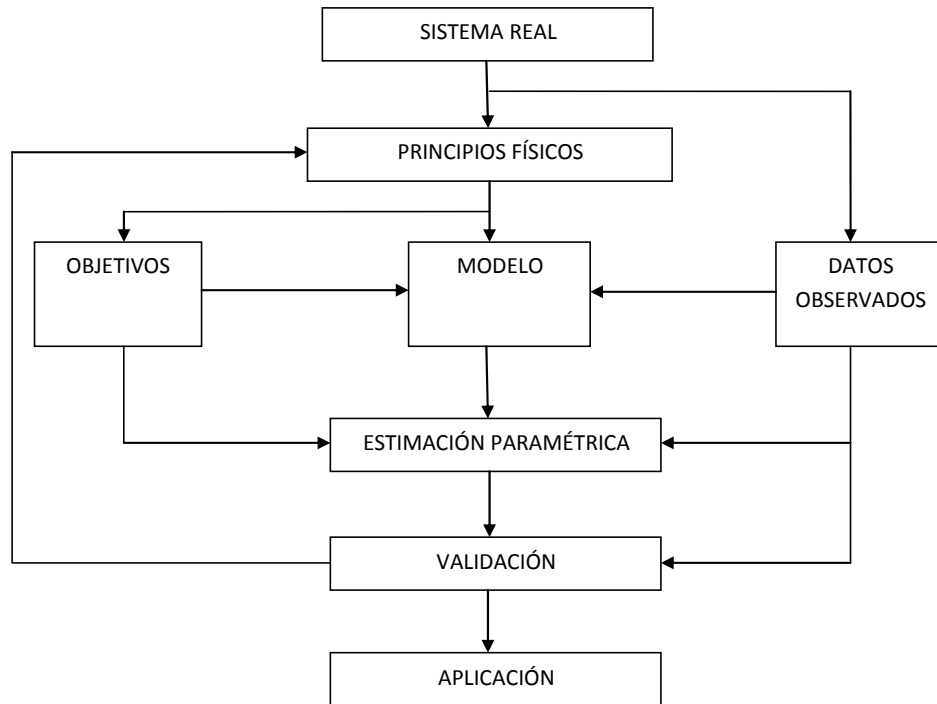
#### *Construcción de los modelos de reactor MAT y reactor de lecho transportado FCC.*

La metodología de construcción del modelo fue realizada de la siguiente forma: inicialmente se definió el problema y con él el objetivo del estudio, se hizo un análisis preliminar de información experimental disponible desde una corrida MAT o planta piloto, posteriormente se analizó detalladamente el sistema, luego se planteó matemáticamente el modelo y finalmente se validó el modelo con datos experimentales.

El modelamiento del proceso a las diferentes escalas en estudio (laboratorio, planta piloto e industrial), fue realizado siguiendo una metodología cíclica natural de desarrollo de modelos [72] presentada en la Figura 3.

Una premisa fundamental del escalado es que los principios de la naturaleza física básica (tales como los balances de energía y masa) son aplicables a los sistemas de diferentes tamaños. La mayor dificultad en la aplicación de este concepto básico es que la disponibilidad de describir el proceso mediante relaciones matemáticas cuantitativas está potencialmente limitada por:

- La disponibilidad de datos y la exactitud de los mismos. La construcción de un modelo exitoso de un proceso depende fuertemente de la información básica disponible para el análisis, esta información es vital a la hora de fijar los parámetros del modelo y de validarla.



**Figura 3.** Metodología para el desarrollo de los modelos matemáticos [72].

- La determinación de la cinética real del proceso, pues algunos efectos físicos o mecánicos pueden afectar los resultados experimentales en planta piloto, incurriendo en cinéticas falsificadas del proceso industrial.
- La dificultad en la manipulación matemática del modelo a través de herramientas computacionales disponibles.

Estos aspectos se revisaron durante la etapa de modelamiento del proceso, teniendo en cuenta que los modelos matemáticos desarrollados son sólo aproximaciones y están sujetos a reorganización de ideas y mejoras así como validaciones con datos

experimentales, pero rara vez éstos pueden ser exactamente verificados debido a las limitaciones experimentales y al alto costo en tiempo necesario para ello.

### 2.2.2. Adimensionamiento del modelo y determinación de las leyes de similitud del proceso.

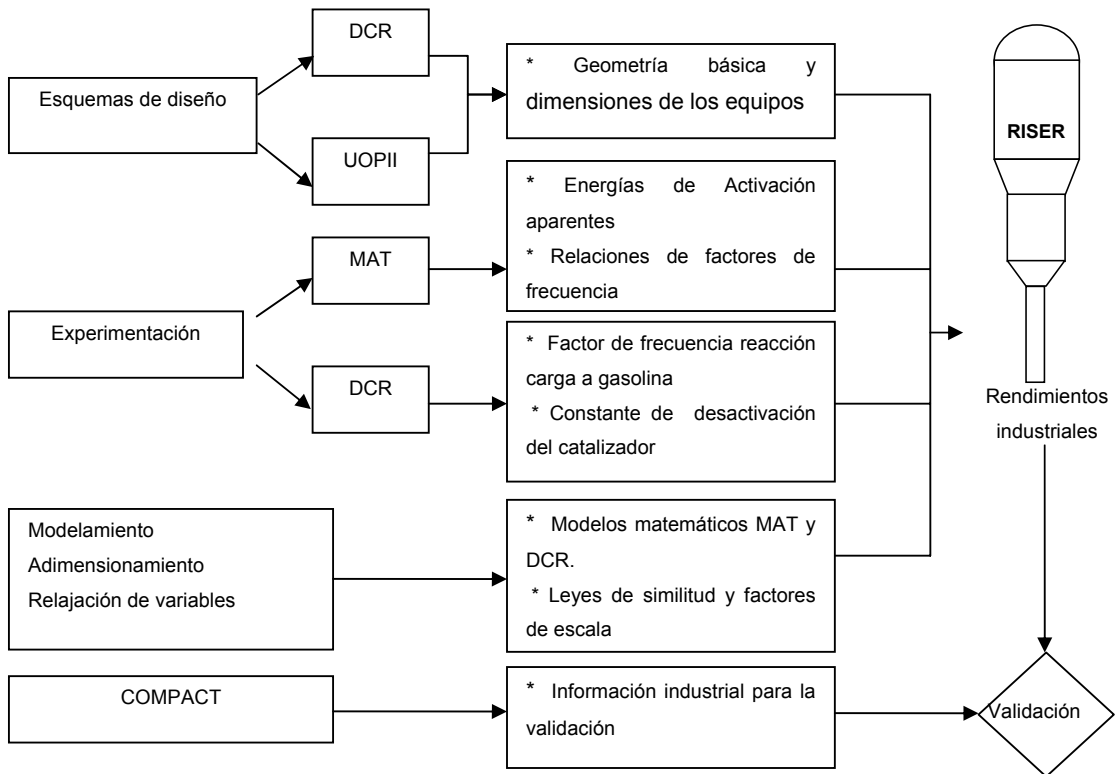
La metodología aplicada para obtener los grupos de escalamiento y el adimensionamiento del modelo es la siguiente:

- Se plantearon los balances generalizados de masa, cantidad de movimiento y energía que describen el comportamiento del proceso de ruptura catalítica en los diferentes reactores, así como las condiciones iniciales y de frontera y las relaciones constitutivas.
- Se transformaron las ecuaciones a su forma adimensional, dividiendo cada parámetro o variable que hace parte de las ecuaciones por una cantidad característica de referencia (Análisis inspeccional).
- Se agruparon los términos de referencia en coeficientes adimensionales de las expresiones y luego se dividió toda la ecuación por uno de los coeficientes obteniéndose los grupos de similitud.
- Se analizaron detalladamente todos los fenómenos presentes en el sistema en estudio, con el fin de escalar mediante los grupos de similitud obtenidos el efecto de los fenómenos más representativos en el sistema. La determinación de estos fenómenos más influyentes está soportada en información experimental de planta piloto y planta industrial, así como en estudios encontrados en literatura.
- Se relajaron variables en los grupos de similitud para obtener los grupos de escalamiento, seleccionando de acuerdo con el análisis anterior los mecanismos más importantes a representar en el modelo y definiéndose la mejor aproximación de escalamiento y sus suposiciones inherentes.

Los detalles de cada uno de los pasos listados en esta sección serán tratados en los capítulos 3 y 4 del presente documento.

### 2.2.3. Estimación de los rendimientos industriales.

*Flujos de información:* la información necesaria para estimar los rendimientos industriales viene de diferentes fuentes experimentales y además del adimensionamiento del modelo. La Figura 4 representa esquemáticamente el flujo de información.



**Figura 4.** Flujo de información

Partiendo de los modelos adimensionados se desarrolló un programa experimental para el cálculo de los parámetros cinéticos y térmicos como energías de activación, factores de frecuencia y calores de reacción. Los calores de reacción y las relaciones entre los factores de frecuencia fueron calculados a partir de los datos obtenidos en el microreactor MAT. Mientras el factor de frecuencia faltante para obtener la totalidad de parámetros cinéticos junto con los calores de reacción, la constante de desactivación y los coeficientes de transferencia de masa y de calor fueron obtenidos de información experimental en planta piloto; de esta forma se garantiza una cinética libre de

interferencias difusionales y unos factores de transferencia de masa y energía calculados en un régimen hidrodinámico lo más cercano posible al industrial.

Los parámetros estimados desde los datos experimentales en planta piloto DCR permitirán definir los factores de escala y finalmente calcular los rendimientos industriales. Los procedimientos de relajación de variables de adimensionamiento y el procedimiento en sí de cálculo de los rendimientos industriales son detallados en el Capítulo 4.

#### **2.2.4. Validación de la metodología desarrollada.**

El criterio de validación de la metodología desarrollada está basado únicamente en la comparación de rendimientos industriales con los rendimientos estimados desde la metodología de escalado. La información industrial para la validación de la metodología desarrollada, hace parte del conjunto de corridas experimentales industriales de seguimiento encontradas en COMPACT (Catcracking Optimisation and Monitoring Program for Analysis by Calculation and Trending). La información simulada y la validación de la metodología de escalamiento son tratadas detalladamente en la sección final del Capítulo 4 del presente documento.

### 3. ADIMENSIONAMIENTO Y ESCALADO

A la hora de escalar un proceso es necesario hacer uso del análisis dimensional, el modelamiento matemático y la experimentación a diferentes escalas, para poder comprender cómo ciertos cambios en el proceso pueden afectar el desempeño del mismo.

El éxito del uso del análisis dimensional en el escalado depende fundamentalmente de la selección adecuada de las variables involucradas en el fenómeno dado y tiene, por lo tanto, un cierto grado de incertidumbre. Las conclusiones de similitud obtenidas desde el análisis dimensional tiene por lo tanto la misma incertidumbre, y la única forma de disminuirla es con un conocimiento profundo de los fenómenos de transferencia presentes en el sistema, ya que con un conocimiento claro de cuáles son los fenómenos de transferencia presentes el modelo matemático va a relacionar adecuadamente las variables más importantes y así las conclusiones de similitud tendrán menos incertidumbre.

La forma más rigurosa para determinar las condiciones necesarias bajo las cuales dos flujos son semejantes, es utilizar las ecuaciones diferenciales y las condiciones límites que gobiernan el flujo. Dos fenómenos físicos serán semejantes si las ecuaciones diferenciales y las condiciones límites que los gobiernan tienen la misma forma adimensional [71]. En este caso la semejanza dinámica se obtiene al igualar los coeficientes adimensionales, para el modelo y el prototipo, de las ecuaciones de cantidad de movimiento y las condiciones límites del proceso.

Ya que la clave del escalado de un proceso como el de ruptura catalítica fluidizada se encuentra en el entendimiento de cómo la hidrodinámica afecta las eficiencias de la transferencia de masa y calor y por ende el desempeño cinético del proceso, el modelado numérico del proceso debe estar basado en los principios fundamentales. Por tal razón en este trabajo el modelo adimensional del proceso fue deducido partiendo de las ecuaciones generalizadas de transferencia de masa, cantidad de movimiento y energía.

En este capítulo se presentan inicialmente las ecuaciones de transferencia generalizadas y su adimensionamiento lo que permite relacionar los números

adimensionales con ciertos fenómenos particulares. Posteriormente y a partir de una serie de consideraciones son finalmente deducidos los modelos adimensionados de los reactores de lecho fijo MAT y lecho transportado de planta piloto DCR y de planta industrial.

### 3.1. ADIMENSIONAMIENTO DE LAS ECUACIONES DE TRANSPORTE

Partiendo de la ecuación (1) de transferencia de masa para el componente  $i$  en una mezcla multicomponente donde: el término del lado izquierdo de la ecuación (1) representa la acumulación de la especie  $i$  en el volumen de control, el segundo término es el cambio en la fracción másica de  $i$  debido a la convección, el primer término del lado derecho representa los cambios en la fracción másica debido a la densidad de flujo difusivo mientras el segundo término es el cambio neto en la fracción másica de  $i$  debido a la velocidad neta de producción o conversión de  $i$  en presencia de  $m$  reacciones químicas en un volumen de control finito arbitrario  $V(t)$  dependiente del tiempo.

$$\rho \left( \frac{\partial w_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla w_i \right) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \sum_m v_{im} (MW_i) R_m \quad (1)$$

Ahora acudiendo a la ley de Fick y despreciando las contribuciones de los gradientes de temperatura y de presión así como de otras fuerzas externas se tiene que:

$$\mathbf{j}_i = \rho_i (v_i - \mathbf{v}) \approx -\rho D_{i,mix} \nabla w_i$$

La ecuación (1) representa el balance general por especie reaccionante para modelos homogéneos o pseudohomogéneos, para los cuales se ignoran las interacciones entre el sólido (catalizador) y el fluido. En el caso de los modelos heterogéneos, la velocidad de transferencia se supone gobernada por las concentraciones en la superficie, donde las concentraciones en el seno del fluido y la superficie catalítica son relacionadas a través del coeficiente de transferencia de masa. Y entonces en el caso heterogéneo la velocidad de transferencia a través de la superficie en estado estable debe ser igual a la velocidad de reacción. De esta forma para el pseudocomponente  $i$  se obtiene:

$$MW_i k_f a(C_{is} - C_i) = \sum_m v_{im} (MW_i) \mathfrak{R}_m$$

Reemplazando en la ecuación (1) el término de velocidad de transporte por interfase, que realmente constituye una condición frontera se obtiene la ecuación de transferencia de masa para las especies reaccionantes en el seno del fluido:

$$\rho \left( \frac{\partial w_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla w_i \right) = D_{i,mix} \rho \nabla^2 w_i + MW_i k_f a(C_{is} - C_i) \quad (2A)$$

Haciendo un balance de la concentración de las especies reaccionantes en la superficie del catalizador, y suponiendo: que las reacciones de ruptura catalítica se llevan a cabo en la superficie del catalizador y además que existe transferencia permanente de las especies reaccionantes con el seno del fluido se obtiene:

$$\rho_s \left( \frac{\partial w_{is}}{\partial t} + \mathbf{v}_s \cdot \nabla w_{is} \right) = D_{i,mix} \rho_s \nabla^2 w_{is} + \sum_m v_{im} (MW_i) \mathfrak{R}_m - MW_i k_f a(C_{is} - C_i) \quad (2B)$$

Para las cuales:

$s$  = subíndice que denota la propiedad medida en la superficie catalítica.

$i$  = es el índice del número de especie (pseudocomponente) en el balance.

$m$  = es el índice para el número de reacción.

$w_i$  = es la fracción másica del componente  $i$  en la fase gaseosa  $w_i = \frac{\rho_i}{\rho}$

$w_{is}$  = es la fracción másica del componente  $i$  en la fase gaseosa  $w_{is} \cong \frac{\rho_i}{\rho_s}$

$\rho$  = es la densidad promedio de la fase gaseosa que obedece la relación (3) considerando que la mezcla de hidrocarburos se comporta como un gas ideal:

$$\rho = \frac{P \sum_{i=1}^6 X_{m_i} MW_i}{R_g T} \quad (3)$$

$\rho_s$  = es la densidad global de la partícula de catalizador.

$v_{im}$  = es el coeficiente estequiométrico para la reacción  $m$ -ésima.

$v, v_s$  = son las velocidades del flujo másico promedio de los gases y del catalizador.

$MW_i$  = es el peso molecular de la especie  $i$  reaccionante.

$R_g$  = es la constante de los gases.

$T$  = temperatura.

$P$  = presión.

$\mathfrak{R}_m$  = es la velocidad de reacción.

$k_f$  = coeficiente de transferencia de masa en la interfase.

$a$  = es el área superficial de transferencia de masa por unidad de volumen.

$C_{is}$  = es la concentración de la especie  $i$  en la superficie del catalizador.

$C_i$  = es la concentración de la especie  $i$  en el seno del fluido.

$D_{i,mix}$  = es el coeficiente de difusividad de la especie  $i$  en la mezcla gaseosa reaccionante.

$Xm_i$  = fracción molar de la especie gaseosa  $i$ .

La ecuación (2A) es independiente de la naturaleza del volumen de control y está en términos de densidad variable de tal forma que puede ser usada para modelar la transferencia de masa de fluidos compresibles.

### 3.1.1. Transferencia de masa

En esta sección se presenta una estrategia de identificación de los números adimensionales de transporte que aparecen en la ecuación (2) de transferencia de masa generalizada. La metodología como tal es usada no solamente en el adimensionamiento de las ecuaciones de transferencia de masa, sino también en el adimensionamiento de las ecuaciones de cantidad de movimiento y energía, así como en las condiciones iniciales y de frontera del sistema.

Este procedimiento es desarrollado con dos objetivos: el primero es estimar el orden de magnitud de cada término para determinar la importancia de la velocidad de un proceso de transferencia de masa particular comparado con otro proceso de transferencia dentro del misma ecuación y el segundo es contar con la ecuación de transferencia de masa adimensional para el escalado del proceso.

El análisis del orden de magnitud de cada proceso de transferencia sirve como criterio de simplificación del modelo del sistema, el orden de magnitud de los términos se normaliza, como resultado del adimensionamiento de los mismos, permitiendo visualizar cuál velocidad de transferencia del proceso puede ser despreciada sin afectar la precisión de los resultados.

Los números adimensionales de escalado fueron generados dividiendo dos diferentes factores de escala dimensionales, mientras los estimados del orden de magnitud fueron obtenidos desde las cantidades características del sistema y las propiedades físicas del fluido de interés.

La estrategia para obtener la ecuación de transferencia de masa adimensional fue la siguiente:

- A. Se inició con la forma dimensional de la ecuación de transferencia de masa para el elemento reaccionante  $i$ , ecuación (2A).
- B. Se identificaron las cantidades características del problema de transferencia de masa genérico y las propiedades físicas del fluido que pueden combinarse para representar las dimensiones. Luego se estimó el orden de magnitud de cada término en la ecuación de transferencia de masa. Las cantidades escalares características identificadas son:

- La velocidad en exceso  $\langle v_{in} \rangle$  es definida como la diferencia entre la velocidad superficial del gas y la velocidad mínima de fluidización.
- La longitud escalar  $L_0$ .

Dos de las cantidades características  $\langle v_{in} \rangle$  y  $L_0$  fueron usadas para construir una escala de tiempo característico, similar al tiempo de residencia promedio para el flujo en el reactor  $L_0 / \langle v_{in} \rangle$ . El factor de escalado dimensional para la velocidad de acumulación del proceso (primer factor del término izquierdo de la ecuación (2A)), se construyó combinando la densidad molar característica el reactante  $i$  y la escala de tiempo característica. Así:

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} \approx \frac{\langle v_{in} \rangle}{L_0} \frac{\partial w_i}{\partial t^*} \quad (4)$$

Donde: la variable  $t^*$  es el tiempo adimensional.

El factor de escalado dimensional para la velocidad de transferencia de masa convectiva se construyó combinando la velocidad promedio del fluido y una representación simple del gradiente de concentración. Puesto que el gradiente implica una velocidad de cambio espacial, la dimensión de  $\nabla$  es  $[L^{-1}]$ . Se ingresa entonces una nueva variable adimensional  $\nabla^*$ , para finalmente tener:

$$(v \cdot \nabla w_i) \approx \frac{\langle v_{in} \rangle}{L_0} (v^* \cdot \nabla^* w_i) \quad (5)$$

El factor de escalado dimensional para la difusión en la ecuación de transferencia de masa se construyó combinando el coeficiente de difusión del componente  $i$  y una representación simple del Laplaciano de la densidad molar. Como el operador Laplaciano denota segunda derivada espacial  $\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$ , su dimensión es  $[L^{-2}]$ . El factor de escalado dimensional será:

$$D_{i,miz} \nabla^2 w_i \approx \frac{D_{i,mix}}{L_0^2} \nabla^{*2} w_i \quad (6)$$

Finalmente, para el término que relaciona la densidad de flujo en la interfase, tenemos:

$$\frac{MW_i}{\rho} k_f a (C_{is} - C_i)$$

Se comienza expresando la concentración en función de la fracción másica, sustituyendo la densidad del catalizador y la constante de velocidad de reacción por cantidades características y variables dimensionales mientras la concentración de la especie fue sustituida por su fracción másica, expresión (7).

$$C_i = \frac{\rho w_j}{MW_j} \quad (7)$$

$$\frac{MW_i}{\rho} k_f a \left( \frac{\rho_s w_{is}}{MW_i} - \frac{\rho w_i}{MW_i} \right)$$

De esta forma la expresión se simplifica y se obtiene:

$$k_f a \left( \frac{\rho_s}{\rho} w_{is} - w_i \right) \quad (8)$$

Para la cual  $k_f a \frac{\rho_s}{\rho}$  y  $k_f a$  serían los factores característicos.

- C. Se introdujeron las variables adimensionales y escribió cada velocidad de transferencia de masa del proceso en términos de estas variables adimensionales y el factor de escalado dimensional correspondiente. Este factor de escalado contiene todas las dimensiones y el orden de magnitud estimado de la velocidad de transferencia de masa particular del proceso.

$$\frac{\langle v_{in} \rangle}{L_0} \left( \frac{\partial w_i}{\partial t^*} + v^* \cdot \nabla^* w_i \right) = \frac{D_{i,mix}}{L_0^2} \nabla^{*2} w_i + a k_f \left( \frac{\rho_s}{\rho} w_{is} - w_i \right) \quad (9)$$

- D. Se dividió la ecuación (9) de transferencia de masa de la fase fluida por un factor de escala; la selección fue arbitraria, en este caso se dividió por el factor de escala de transferencia por convección. De esta forma se generan los números adimensionales de transporte de masa.

La relación entre la velocidad de transferencia de masa convectiva a la velocidad de transferencia de masa difusiva para el componente  $i$  es representada por el número de Peclet de transferencia de masa. En el caso de la condición límite de densidad de flujo se obtuvieron dos parámetros adimensionales.

$$\frac{D_{i,mix} / L_0^2}{\langle v_{in} \rangle / L_0} = \frac{D_{i,mix}}{\langle v_{in} \rangle L_0} = \frac{1}{Pe_M}$$

$$\frac{\rho_s}{\rho} \quad (10)$$

$$\frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_0)$$

La forma final de la ecuación (9) de transferencia de masa adimensional para el componente  $i$  en mezclas pseudo-binarias con propiedades físicas constantes es entonces:

$$\left( \frac{\partial w_i}{\partial t^*} + \mathbf{v}^* \cdot \nabla w_i \right) = \frac{1}{Pe_M} \nabla^2 w_i + \left[ \frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_0) \left( \frac{\rho_s}{\rho} w_{is} - w_i \right) \right] \quad (11)$$

Partiendo de la ecuación (11), al desarrollar las operaciones de divergencia y despreciando la variación de la velocidad en dirección radial o angular se obtuvo la ecuación adimensional (12) que representan el balance de masa para la especie  $i$  en la fase gaseosa (vapores de hidrocarburos), para un modelo heterogéneo donde la reacción se lleva a cabo en la superficie catalítica.

*Balance de masa para la especie  $i$  en la fase gaseosa:*

$$\left( \frac{\partial w_i}{\partial t^*} + \mathbf{v}^* \frac{\partial w_i}{\partial z^*} \right) = \frac{1}{Pe_M} \frac{L_0}{R_0} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial w_i}{\partial r} \right) \right] + \left[ \frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_0) \left( \frac{\rho_s}{\rho} w_{icat} - w_i \right) \right] \quad (12)$$

Donde

$R_0$ : es el radio del reactor.

### 3.1.2. Adimensionamiento del balance de masa para la especie en la superficie catalítica:

Se siguió el procedimiento de la sección anterior para adimensionar la ecuación (2B) que representa el balance de masa de la especie  $i$  en la superficie catalítica y se dedujo el factor característico dimensional para la velocidad de transferencia debida a la reacción química que fue obtenido escribiendo una ley de velocidad para las reacciones catalíticas. Partiendo del

factor  $\frac{1}{\rho_s} \sum_m v_{im} MW_i \mathfrak{R}_m$  de la ecuación (2B), para el cual la expresión  $\sum_m v_{im} \mathfrak{R}_m$  tiene dimensión de moles por volumen por tiempo.

Con una expresión conocida de la cinética, que en el caso del craqueo catalítico obedece a la siguiente expresión [42]:

$$\sum_m v_{im} \mathfrak{R}_m = \frac{\Phi(1-\varepsilon)\rho_s}{MW_i} \left[ \sum_{j=1}^{i-1} MW_j K_{ji} (C_{js})^{n_j} - \sum_{j=i+1}^N MW_i K_{ij} (C_{is})^{n_i} \right] \quad (13)$$

Donde:

$j$  e  $i$  = representan las especies en reacción.

$C_{js}$  = es la concentración molar de la especie reaccionante  $j$

$n_j$  o  $n_i$  representan el orden de la reacción en dirección  $j$  a  $i$  o de  $i$  a  $j$  respectivamente.

$\Phi$  = es la función de desactivación dependiente de la concentración de coque en el catalizador.  $\Phi = e^{-\alpha C_c}$  (Expresión tipo Voorhies).

$\varepsilon$  = es la fracción de espacios vacíos.

$K_{ij}$  = constante de velocidad de reacción con unidades  $\left[ \frac{m^6}{kg_{cat} * kmol * s} \right]$  para

un orden de reacción  $n_i=2$  y  $\left[ \frac{m^3}{kg_{cat} * s} \right]$  para las reacciones de orden  $n_i=1$ .

La constante de velocidad de reacción es una función tipo Arrhenius.

$K_{ij} = A_{ij} \exp\left(\frac{-E_{ij}}{RT_s}\right)$  donde  $T_s$  es la temperatura en la superficie del sólido

catalítico.

Para transformar la expresión cinética a su forma adimensional se sustituyó la concentración de la especie reaccionante  $i$  en la superficie del catalizador por su fracción másica tal como aparece en la expresión (7).

$$C_{is} = \frac{\rho_s w_{js}}{MW_j} \quad (7)$$

Sustituyendo 7 en 13 se obtuvo:

$$\frac{MW_i}{\rho_s} \sum_m v_{im} \Re_m = \sum_{j=1}^{i-1} \left[ w_{js}^{n_j} \left[ \Phi(1-\varepsilon) K_{ji} \left( \frac{\rho_s^{n_j}}{MW_j^{n_j-1}} \right) \right] \right] - \sum_{j=i+1}^N \left[ w_{is}^{n_j} \left[ \Phi(1-\varepsilon) K_{ij} \left( \frac{\rho_s^{n_i}}{MW_i^{n_i-1}} \right) \right] \right] \quad (14)$$

Para la cual el factor característico dimensional es:

$$S_R^{++} = \Phi(1-\varepsilon) K_{ji} \left( \frac{\rho_s^{n_j}}{MW_j^{n_j-1}} \right) \quad \text{ó} \quad \Phi(1-\varepsilon) K_{ij} \left( \frac{\rho_s^{n_i}}{MW_i^{n_i-1}} \right) \quad (15)$$

De este modo la selección de uno u otro valor de la ecuación (15) depende del término de la sumatoria al que haga parte el factor característico. Los factores característicos de los diferentes términos de la ecuación de balance de  $i$  en la superficie catalítica son divididos por el inverso del tiempo característico  $\frac{\langle v_{in} \rangle}{L_0}$ , obteniendo los siguientes números adimensionales para los diferentes términos de la ecuación (2B):

$$\frac{D_{i,mix} / L_0^2}{\langle v_{in} \rangle / L_0} = \frac{D_{i,mix}}{\langle v_{in} \rangle L_0} = \frac{1}{Pe_M}$$

$$\frac{\rho}{\rho_s} \quad (16)$$

$$\frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_0)$$

$$\frac{\Phi(1-\varepsilon) K_{ji} \left( \frac{\rho_s^{n_j}}{MW_j^{n_j-1}} \right)}{\langle v_{in} \rangle / L_0} = \Lambda_{I,ji}^2$$

Donde:

$\Lambda_{I,ji}^2$  es una forma del número de Damköhler  $I$  para el componente  $i$  en una reacción química  $j \rightarrow i$  [126].

Finalmente la expresión para el balance de masa de la especie  $i$  en la superficie catalítica es:

$$\left( \frac{\partial w_{is}}{\partial t^*} + v^* \frac{\partial w_{is}}{\partial z^*} \right) = \frac{1}{Pe_M} \frac{L_0}{R_0} \left[ \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial w_{is}}{\partial r^*} \right) \right] - \left[ \frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_0) \left( w_{is} - \frac{\rho}{\rho_s} w_i \right) \right] + \dots \sum_{j=1}^{i-1} [w_{jcat}^{n_j}] \Lambda_{Iji}^2 - \sum_{j=i+1}^N [w_{icat}^{n_j}] \Lambda_{Iij}^2 \quad (17)$$

El tratamiento realizado a los balances de masa de las diferentes especies fue similarmente aplicado a los balances de energía y de cantidad de movimiento. Las formas dimensionales y adimensionales de dichos balances son presentadas a continuación.

### 3.1.3. Transferencia de Cantidad de Movimiento

El balance de cantidad de movimiento para cada uno de los fluidos en movimiento en un lecho fluidizado en un diferencial de volumen es representado por las ecuaciones (18) y (19) respectivamente, estas ecuaciones incluyen la densidad de flujo de cantidad de movimiento en la interfase más comúnmente conocido como arrastre  $F$ .

*Balance de cantidad de movimiento para los vapores de hidrocarburo:*

$$\rho \varepsilon \left( \frac{\partial v}{\partial t} + v \bullet \nabla v \right) = [\nabla \bullet \tau] - \rho g \varepsilon - \nabla P - F \quad (18)$$

*Balance de cantidad de movimiento para el catalizador:*

$$\rho_s (1 - \varepsilon) \left( \frac{\partial v_s}{\partial t} + v_s \bullet \nabla v_s \right) = [\nabla \bullet \tau_s] - \rho_s g (1 - \varepsilon) - \nabla P + F \quad (19)$$

La interpretación física de los términos de las ecuaciones (18) y (19) se resume a continuación: el primer término de la ecuación es el incremento de la cantidad de movimiento por unidad de volumen, el segundo término representa la variación de la cantidad de movimiento debido a la convección, el cuarto y sexto término representan la fuerza gravitacional por unidad de volumen y las fuerzas externas, mientras el tercer y quinto término es la densidad de flujo molecular de cantidad de movimiento que incluye las fuerzas viscosas y de presión por unidad de volumen.

La fuerza de arrastre entre el fluido y la partícula  $F$  está dada por la siguiente expresión:

$$F = \beta_1 (v - v_s) \quad (20)$$

Donde:

$$\beta_1 = \rho(1-\varepsilon)C_D |v - v_{cat}| \rho_p \frac{\varepsilon^{-2.65}}{(\rho_p - \rho)\phi dp} \quad (21)$$

$v$  y  $v_s$ : son las velocidades superficiales de la fase fluida y del catalizador

Y el coeficiente de arrastre  $C_D$  está dado por la correlación adimensional planteada por Haider y Levenspiel 1989 [127].

$$C_D = \frac{24}{Re} \left[ 1 + (8.1716e^{-4.0655}) Re^{0.096+0.5565\phi} \right] + \frac{73.69 Re e^{-5.0748\phi}}{Re + 5.378e^{6.2122\phi}} \quad (22)$$

Donde:

$\phi$  es la esfericidad de la partícula de catalizador.

$\rho_p$  es la densidad de partícula del catalizador.

Para calcular la velocidad es necesario expresar el tensor de esfuerzo en términos de ésta. Los tensores de esfuerzo asociados al fluido y la partícula en lechos transportados son convenientemente calculados desde la siguiente expresión [128]:

$$[\nabla \cdot \tau_{cat}] = \frac{f_i \rho_i \varepsilon_i v_i^2}{R} \quad (23)$$

Para la cual  $f_i$  es el factor de fricción e  $i$  representa los vapores de hidrocarburo o el catalizador, según sea el caso ver Anexo 5.

Introduciendo las siguientes variables adimensionales (\*):

$$v^* = \frac{v}{\langle v_{in} \rangle}, \quad t^* = \frac{tL_0}{\langle v_{in} \rangle}$$

Luego sustituyendo las expresiones (20) y (23) en las ecuaciones (18) y (19) y realizando el procedimiento de adimensionamiento descrito en la sección 3.1.1 obtenemos las ecuaciones adimensionadas (25) y (26):

$$\left( \frac{\partial \mathbf{v}^*}{\partial t^*} + \mathbf{v}^* \cdot \nabla^* \mathbf{v}^* \right) = f \frac{L_0}{R_0} (\mathbf{v}^*) - \frac{1}{Fr} - \frac{P_0}{\rho \langle v_{in} \rangle \varepsilon} (\nabla^* P^*) - \frac{\beta L_0}{\rho \langle v_{in} \rangle \varepsilon} (\mathbf{v}^* - \mathbf{v}_s^*) \quad (24)$$

El término  $\frac{P_0}{\rho \langle v_{in} \rangle \varepsilon} (\nabla^* P^*)$  puede ser ignorado cuando la velocidad del fluido es pequeña comparada con la velocidad del sonido [74], pues la presión absoluta no cambia lo suficiente para influenciar las propiedades dinámicas del fluido. Por lo tanto la ecuación de cantidad de movimiento adimensional para la mezcla de vapores de hidrocarburo es:

$$\left( \frac{\partial \mathbf{v}^*}{\partial t^*} + \mathbf{v}^* \cdot \nabla^* \mathbf{v}^* \right) = f \frac{L_0}{R_0} (\mathbf{v}^*) - \frac{1}{Fr} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} C_D \rho_p L_0 \frac{\varepsilon^{-2.65}}{(\rho_s - \rho) dp} \Big|_{\mathbf{v}^* - \mathbf{v}_{cat}^*} (\mathbf{v}^* - \mathbf{v}_{cat}^*) \quad (25)$$

Para el flujo de catalizador el balance de cantidad de movimiento adimensional sería entonces:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \mathbf{v}_s^*}{\partial t^*} + \mathbf{v}_s^* \cdot \nabla^* \mathbf{v}_s^* \right) &= f_s \frac{L_0}{R_0} (\mathbf{v}_s^*) - \frac{1}{Fr_s} + \frac{P_0}{\rho_s \langle v_{in} \rangle^2 (1-\varepsilon)} (\nabla^* P^*) + \dots \\ &\dots + C_D \rho L_0 \frac{\varepsilon^{-2.65}}{(\rho_s - \rho) dp} \Big|_{\mathbf{v}^* - \mathbf{v}_s^*} (\mathbf{v}^* - \mathbf{v}_s^*) \end{aligned} \quad (26)$$

Donde:

$Fr_s$  = es el número de Froude que representa la relación entre las fuerzas inerciales y las fuerzas de peso.

#### *Condiciones iniciales y límites*

La velocidad de la fase fluida en la pared será igual a 0.

$$r = R \quad , \quad \mathbf{v} = 0 \quad (27)$$

En el fondo del reactor mientras la velocidad del flujo de vapores depende de la velocidad de inyección, la velocidad del catalizador depende del flujo másico de catalizador  $G_{cat_0}$  proveniente del regenerador.

$$z = 0 \text{ para todo } r \quad v_{cat}(r,0) = \frac{G_{cat_0}}{\rho_{cat}(1-\varepsilon)} \quad \text{y} \quad v(r,0) = v_0 \quad (28)$$

Estas últimas ecuaciones (26) y (27) en su forma adimensional serán:

$$z^* = 0 \text{ para todo } r^*, \quad v_{cat}^*(r^*,0) = \frac{G_{cat}}{\rho_{cat} \langle v_{in} \rangle (1-\varepsilon)} \quad \text{y} \quad v^*(r^*,0) = \frac{v_0}{\langle v_{in} \rangle} \quad (29)$$

Mientras la condición límite adimensional para la velocidad en la pared:

$$r^* = R/L_0, \quad v_{s}^*(R/L_0, z^*) = v^*(R/L_0, z^*) = 0 \quad (30)$$

### 3.1.4. Transferencia de Energía

En la ecuación de conservación de energía se desprecian los cambios reversibles o irreversibles en la entalpía, debido a la disipación viscosa y la presión, así como las variaciones por flux másicos difusivos. La razón para tal simplificación es que para la mayoría de los sistemas reactivos, la contribución de energía entregada o adsorbida por la reacción química domina los términos originados desde las contribuciones viscosas y de presión.

Entonces partiendo de la ecuación de transferencia de energía expresada de la siguiente forma:

$$\frac{\partial \rho c_p T}{\partial t} + \nabla \cdot \rho c_p T \mathbf{v} = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) + \sum_m v_{im} (-\Delta H_m) \mathfrak{R}_m + h \Delta T \quad (31)$$

Donde: el primer y el segundo término de la ecuación (31) representan respectivamente la acumulación y el cambio de entalpía debido a la convección. El tercer término representa el cambio de la entalpía debido a la conducción donde  $q = -k \nabla T$  representa la densidad de flujo de entalpía. El cuarto término corresponde al cambio de entalpía debido a la reacción química. Los balances de energía y masa

están íntimamente ligados por la existencia del cuarto término de la ecuación, mientras la conexión con el balance de cantidad de movimiento se da en el segundo término. El quinto término de la ecuación representa la entalpía transferida entre las fases presentes en el sistema, este término de la ecuación relaciona las variaciones de entalpía entre la fase vapor y el catalizador sólido.

Desde la ecuación (31) y después de resolver algunas operaciones de gradiente se logra simplificar la expresión obteniendo finalmente la ecuación a adimensionalizar (32):

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \mathbf{v} \nabla \cdot T = (\nabla \cdot k \nabla T) + \sum_m v_{im} (-\Delta H_m) R_m + ha \Delta T \quad (32)$$

Haciendo uso de las variables adimensionales de velocidad, tiempo y concentración planteadas anteriormente e ingresando las siguientes nuevas variables adimensionales para la temperatura del seno del fluido y de la superficie catalítica:

$$T^* = \frac{T}{T_0}, \quad T_{cat}^* = \frac{T_{cat}}{T_0}$$

Se plantea el balance de energía adimensional para la mezcla de vapores de hidrocarburos mediante la siguiente ecuación:

$$\left( \frac{\partial T^*}{\partial t^*} + \mathbf{v}^* \cdot \frac{\partial T^*}{\partial \mathbf{z}^*} \right) = - \frac{1}{Pe_Q} \frac{L_0}{R_0} \left( \nabla^{*2} T^* \right) + St (aL_0) (T_s^* - T^*) \quad (33)$$

Donde

$$Pe_Q = \frac{c_p \rho R_0 \mathbf{v}}{k_{er}}$$

El número de Peclet de calor es:

$$St = \frac{h}{\langle \mathbf{v}_{in} \rangle c_p \rho}$$

Y el número de Stanton es:

Suponiendo que la reacción ocurre en la superficie catalítica y de allí los productos se difunden al seno del fluido, el balance de energía adimensional para la superficie catalítica será:

$$\left( \frac{\partial T_s^*}{\partial t^*} + \mathbf{v}_s^* \cdot \frac{\partial T_s^*}{\partial \mathbf{z}^*} \right) = - \frac{1}{Pe_{Q_s}} \frac{L_0}{R_0} \left( \nabla^{*2} T_s^* \right) - St_s (aL_0) (T_s^* - T^*) + \sum_{i=1}^N \left[ \sum_{j=i+1}^N [w_{i s}^{n_i}] \Lambda_{III ij} \right] \quad (34)$$

Donde:

El número  $\Lambda_{III\ ij}$  (Damköhler *III*) representa la relación entre la transferencia de masa por reacción y transferencia de masa convectiva, existiendo tantos  $\Lambda_{III\ ij}$  como reacciones ocurran.

$$\Lambda_{III\ ij} = - \frac{K_{ij} \Delta H_{ij} \rho_s^{n_i} \Phi (1 - \varepsilon) L_0}{MW_i^{n_i - 1} c_{ps} T_{0s} \langle v_{in} \rangle_s} \quad (35)$$

#### *Condiciones iniciales y límites*

En el reactor de lecho fluidizado no hay transferencia de energía a los alrededores pues la operación se considera adiabática. La temperatura inicial para el flujo de vapores y el catalizador se considera igual y equivalente a la temperatura alcanzada después de la vaporización instantánea de la carga; para este cálculo ver el Anexo 3.

Partiendo de los balances adimensionados se plantearon los modelos matemáticos de los reactores en estudio. En las siguientes secciones son presentados los modelos de los reactores MAT y DCR, las consideraciones que simplifican dichos modelos y adicionalmente las condiciones iniciales y frontera que definen el problema. Una breve exposición de los métodos numéricos y las rutinas matemáticas usadas para la solución de los modelos planteados en este capítulo es presentada en el Anexo 4.

### **3.2. MODELO MATEMÁTICO DEL REACTOR DE MICROACTIVIDAD (MAT)**

El microreactor MAT Figura 5 es un reactor cilíndrico de lecho fijo cargado con una pequeña cantidad de catalizador (de 1 a 5 gramos de catalizador), a través del cual se hace pasar un volumen de carga a condiciones de operación fijas durante un tiempo determinado. El equipo consta en general de cuatro secciones: el horno con cuatro zonas de calentamiento que se mantienen a una temperatura constante, el sistema de inyección de carga, que es apoyado por un flujo constante de inertes, la zona de almacenamiento de los productos y el lecho catalítico que reposa en el interior del horno y al cuál son acoplados los sistemas de inyección de carga y de almacenamiento de efluentes. Información adicional y diagramas del equipo pueden ser consultados en las normas ASTM D 3907 – 03 [129] y ASTM D5154 – 05 [130].

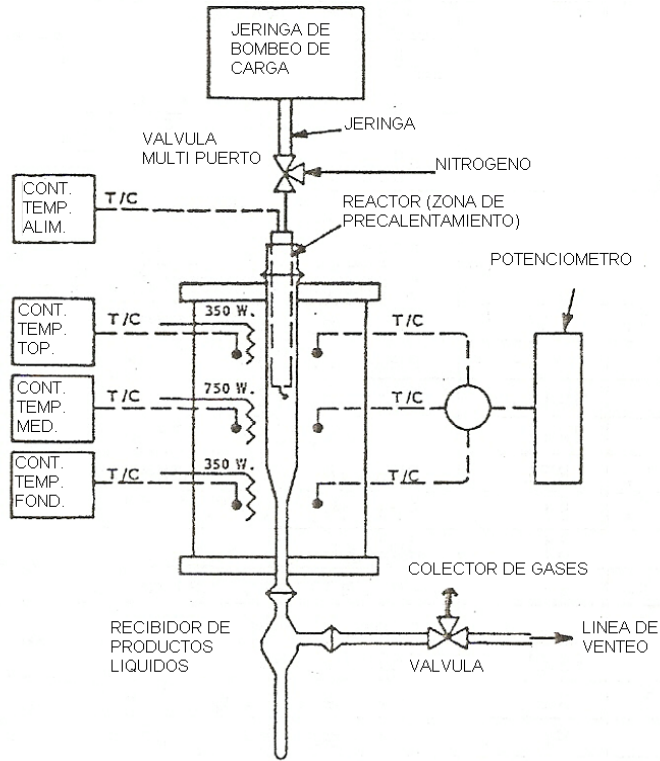


Figura 5. Esquema simplificado del reactor de microactividad MAT.

### 3.2.1. Balance de masa para los pseudocomponentes $i$ en la fase gaseosa y en el catalizador.

Partiendo de la ecuación de transferencia de masa dimensional expandida para el componente  $i$ , a la que adicionamos el término de transferencia de masa en la interfase, que es realmente una condición límite del proceso,

$$\rho \left( \frac{\partial w_i}{\partial t} + v_r \frac{\partial}{\partial r} (w_i) + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (w_i) + v_z \frac{\partial}{\partial z} (w_i) \right) = MW_i \sum_m v_{im} \mathfrak{R}_m + \dots$$

$$\dots + D_{i,mix} \rho \left( \frac{\partial^2 w_i}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial w_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 w_i}{\partial \theta^2} \right) + k_f a (\rho_s w_{is} - \rho w_i) \quad (36)$$

Y teniendo en cuenta las siguientes consideraciones para los pseudocomponentes  $i=1,\dots,4$  en la fase fluida:

- El flujo de los reactivos gaseosos se da en dirección axial únicamente  $v_r = v_\theta = 0$ .

- La transferencia de masa debida a la convección axial es muy grande comparada con la transferencia por difusión, por lo tanto el término difusivo en dirección axial puede despreciarse  $\frac{\partial^2 w_i}{\partial z^2} = 0$ .
- La distribución de concentración de las especies reaccionantes es simétrica alrededor del eje del tubo, por lo tanto no existen gradientes de masa angular  $\frac{\partial^2 w_i}{\partial \theta^2} = 0$
- Debido a los gradientes de temperatura radial es posible la existencia de un gradiente de concentración radial [122], por lo tanto el término difusivo radial se mantiene  $\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial w_i}{\partial r} \right) \neq 0$ .
- La reacción no se lleva a cabo en la fase fluida sino en la superficie del catalizador, por lo tanto el término de transferencia de masa por reacción química es nulo en el balance de materia del fluido.
- Hay transferencia de  $i$  desde la fase fluida a la superficie del catalizador y viceversa.

La expresión adimensional para transferencia de masa para el componente  $i$  de la fase fluida (pseudocomponentes = 1,...,4) es entonces:

$$\left( \frac{\partial w_i}{\partial t^*} + v_z^* \frac{\partial w_i}{\partial z^*} \right) = \frac{1}{Pe_M} \frac{L_o}{R_0} \left( \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial w_i}{\partial r^*} \right) \right) + \frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_o) \left( \frac{\rho_s}{\rho} w_{is} - w_i \right) \quad (37)$$

- Conociendo que es posible estimar los rendimientos instantáneos a partir de los rendimientos medios de los gases y líquidos en el MAT, el balance para la fase gaseosa finalmente se reduciría a:

$$v^* \frac{\partial w_i}{\partial z^*} = \frac{1}{Pe_M} \frac{L_o}{R_0} \left( \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial w_i}{\partial r^*} \right) \right) + \frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_o) \left( \frac{\rho_s}{\rho} w_{icat} - w_i \right) \quad (38)$$

Y en la fase partícula el balance de la especie  $i$  es:

$$\left[ \frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_o) \left( \frac{\rho}{\rho_s} w_i - w_{icat} \right) \right] = \left[ \sum_{j=1}^{i-1} [w_{jcat}^{n_j}] \Lambda^2_{Iji} - \sum_{j=i+1}^N [w_{jcat}^{n_j}] \Lambda^2_{Iij} \right] \quad (39)$$

Para  $i = 5$  pseudocomponente coque, el balance parte nuevamente de la ecuación (36), bajo las siguientes suposiciones:

- No existe transferencia de masa convectiva para el coque, lo que significa que el término  $\mathbf{v} \cdot \nabla w_i = 0$  es nulo.
- El coque producto de la reacción se adhiere a la superficie del catalizador uniformemente y de allí no se trasporta ni por difusión axial  $\frac{\partial^2 w_{is}}{\partial z^2} = 0$  o radial  $\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial w_{is}}{\partial r} \right) = 0$ , ni convección en ninguna dirección del reactor.
- La concentración de coque va aumentando en la superficie catalítica con el tiempo de reacción, por lo tanto hay acumulación que se considera homogénea en la superficie catalítica.
- Las reacciones de ruptura catalítica son llevadas a cabo en la superficie del catalizador.
- Hay transferencia de masa simultánea a la reacción entre la superficie catalítica y la fase fluida.

Estas simplificaciones llevan a plantear el balance de masa para el coque en la fase partícula como:

$$\frac{\partial w_{is}}{\partial t^*} = \left[ \sum_{j=1}^{i-1} [w_{js}^{n_j}] \Lambda^2_{I_{ji}} - \sum_{j=i+1}^N [w_{is}^{n_j}] \Lambda^2_{I_{ij}} \right] \quad (40)$$

### 3.2.2. Balance de energía, temperaturas de la fase fluida y del catalizador

Partiendo de la ecuación general extendida simplificada según las siguientes suposiciones, se obtienen las ecuaciones de transferencia de energía adimensionales para la fase fluida y para el catalizador.

- El flujo de energía así como el de reactivos se da en dirección axial únicamente  $v_r = v_\theta = 0$ .

- La transferencia de energía debida a la convección axial es muy grande comparada con la transferencia por difusión, por lo tanto el término difusivo en dirección axial puede despreciarse  $\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0$ .
- Gracias a la simetría de los perfiles de temperatura alrededor del eje del tubo, no existen gradientes de temperatura angular  $\frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} = 0$
- Existen gradientes radiales de temperatura por lo tanto el término difusivo radial de temperatura se mantiene  $\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \neq 0$ .

La ecuación para la fase fluida

$$v^* \frac{\partial T^*}{\partial z^*} = \frac{1}{Pe_Q} \frac{L_0}{R_0} \left[ \frac{1}{r^*} \frac{\partial T^*}{\partial r^*} + \frac{\partial^2 T^*}{\partial r^{*2}} \right] + St(aL_0)(T_{cat}^* - T^*) \quad (41)$$

Para la fase particulada (el catalizador), donde ocurren las reacciones de ruptura catalítica, la ecuación de transferencia de energía es:

$$St_{cat}(aL_0)(T_s^* - T^*) = \frac{1}{Pe_{Qcat}} \frac{L_0}{R_0} \left[ \frac{1}{r^*} \frac{\partial T_s^*}{\partial r^*} + \frac{\partial^2 T_s^*}{\partial r^{*2}} \right] + \sum_{i=1}^N \left[ \sum_{j=i+1}^N [w_{is}^{n_i}] \Lambda_{III ij} \right] \quad (42)$$

Las ecuaciones convectivas de masa y de calor son acopladas gracias a la dependencia de temperatura y composición de la velocidad de reacción. En el caso general, las ecuaciones del balance de calor son resueltas simultáneamente con las ecuaciones de balance de componentes en la reacción. La solución numérica es llevada a cabo mediante la discretización de las ecuaciones diferenciales parciales EDP por diferencias finitas para obtener un conjunto de ecuaciones algebraicas que son resueltas simultáneamente. Los detalles del tratamiento matemático del problema son presentados en el Anexo 4.

### 3.2.3. Balance de cantidad de movimiento

Además de las distribuciones de temperatura y de concentración en un reactor de lecho empacado es importante conocer el perfil de velocidad a lo largo del reactor. El

perfil de velocidad en un lecho empacado es muy complejo, generalmente cuando se mide la velocidad a distancias pequeñas de la superficie del empaque la velocidad puede considerarse uniforme excepto cerca a la pared del tubo. Por esta razón, los perfiles de velocidad son casi siempre modelados como funciones invariantes, lo que significa que los lechos empacados son modelados como un flujo pistón con gradientes radiales despreciables en composición y temperatura.

En este trabajo, el perfil de velocidad se determinó partiendo del balance de cantidad de movimiento presentado a continuación:

$$\rho \left( v \frac{\partial v}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial z} + \rho g \quad (43)$$

Para el cual se supone:

- No hay variación con el tiempo del perfil de velocidad.
- El flujo de gases es unidireccional, por lo tanto la velocidad tiene dirección axial.
- Los componentes que pueden variar la velocidad son: la caída de presión y la expansión volumétrica, considerada en el término de contribución de la gravedad. En cuanto a la expresión de caída de presión, ésta puede ser aproximada por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = f \frac{\rho v^2}{d_p} \quad (44)$$

Para la cual  $f$  es el factor de fricción y  $d_p$  es el diámetro de la partícula de catalizador. El cálculo del factor de fricción obedece a la extensión de la ecuación de Urgan (1952) propuesta por Tallmadge en 1970 [131], para altos números de Reynolds.

$$f = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \left[ 1.75 + \frac{4.2 \text{Re}^{5/6} (1-\varepsilon)}{\text{Re}} \right] \quad (45)$$

La distribución de fracción de vacíos en el lecho catalítico es uniforme y puede ser calculada a partir de la expresión de Haughey [132]:

$$\varepsilon = 0.38 + 0.073 \left[ 1 + \frac{\left( \frac{2R}{dp} - 2 \right)^2}{\left( \frac{2R}{dp} \right)^2} \right] \quad (46)$$

Reemplazando (45) en la ecuación (43) y desarrollando su adimensionamiento se obtiene la siguiente expresión para el balance de cantidad de movimiento en el lecho fijo:

$$\left( v^* \frac{\partial v^*}{\partial z^*} \right) = f \frac{L_0}{d_{p0}} \frac{v^{*2}}{d_p} + \frac{1}{Fr} \quad (47)$$

Para la cual  $Fr$  es el número de Froude

$$Fr = \frac{\langle v_{ini} \rangle^2}{gL_0}$$

### 3.2.4. Condiciones iniciales y límites

A la entrada del reactor en  $z=0$ , la densidad de la mezcla de la fase gaseosa es calculada como la mezcla ideal de los vapores de hidrocarburo y el gas de arrastre; la composición de la fase gaseosa depende de las condiciones operacionales y de la unidad en estudio. La temperatura a la entrada del reactor en cualquier punto de su sección transversal obedece a la temperatura inicial considerada la temperatura del horno donde se encuentra localizado el lecho de catalizador. La fracción másica de todos los pseudocomponentes a la entrada del reactor no varía radialmente.

$$\text{En } z=0 \text{ para cualquier } r \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho_0 = \frac{P_0 \sum_{i=1}^6 X_{m_{i0}} MW_i}{RT_0} \\ T = T_0, \quad \frac{\partial w_i}{\partial r} = 0 \\ \frac{\partial w_{icat}}{\partial r} = 0, T_{cat} = T_0 \end{array} \right.$$

(48)

Condiciones frontera para conservar la similaridad radial:

$$\text{En } r = 0 \text{ y para cualquier } z \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \\ \frac{\partial T_{cat}}{\partial r} = 0 \\ \frac{\partial w_i}{\partial r} = 0 \\ \frac{\partial w_{icat}}{\partial r} = 0 \end{array} \right.$$

(49)

La transferencia de calor en lechos empacados se debe principalmente a la convección en dirección axial y a la conducción a través del empaque sólido en la dirección radial. Cuando se está próximo a la pared la alta fracción de vacíos disminuye la conductividad efectiva en ésta región, presentándose resistencia a la transferencia de calor.

La siguiente condición frontera es usada para tener en cuenta la alta resistencia a la transferencia de calor cerca de las paredes en el reactor de lecho empacado, cuya existencia causa la presencia de perfiles radiales de temperatura, como lo confirman los resultados obtenidos en la Tabla 2 criterios 6 y 9 del anterior capítulo y el estudio experimental de la referencia [121].

La condición frontera en la pared del tubo: en  $r = R$  para cualquier  $z$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon k \frac{\partial T}{\partial r} = h_w (T - T_w) \\ \frac{\partial w_i}{\partial r} = 0 \end{array} \right. \quad (50)$$

Todas las anteriores condiciones se mantienen al reescribirlas en términos adimensionales a excepción de la condición de transferencia de energía en la pared que en su forma adimensional es escrita así:

$$\frac{\partial T^*}{\partial r^*} = \frac{h_w R_0}{k \varepsilon} (T^* - T_w^*) \quad (51)$$

Para la cual se define un número adimensional Nusselt igual a  $Nu = \frac{h_w R_0}{k}$ .

Finalmente reescribiendo la ecuación (48) en términos de Nusselt se obtuvo:

$$\frac{\partial T^*}{\partial r^*} = \frac{Nu}{\varepsilon} (T^* - T_w^*) \quad (52)$$

### 3.2.5. Correlaciones para los coeficientes de transporte

En los reactores de lecho empacado los gradientes radiales son considerados fenómenos limitantes y en ocasiones se aprecian grandes diferencias en temperatura y concentración en la sección transversal del reactor [22, 58, 113]. El efecto de la existencia de estos perfiles radiales de temperatura y composición en la velocidad de reacción global se tiene en cuenta al incluir el término de difusividad radial. El coeficiente de difusividad radial efectivo  $D_{i,mix}$  depende de la relación entre el diámetro del catalizador, el diámetro del reactor, del número de Reynolds y de las propiedades físicas del fluido y en este trabajo posee un valor igual para todos los reactantes  $D_{mix}$  reduciendo el problema de difusión multicomponente y permitiendo usar la estequiometría para eliminar la ecuación de balance para alguno de los componentes.

La transferencia de calor desde la pared al lecho se modela usando una conductividad térmica efectiva desde la pared a las partículas y a los vapores de hidrocarburo en reacción. Éste valor de conductividad térmica es una constante empírica. Para el cálculo de los diferentes coeficientes: coeficiente de difusión radial efectivo ( $D_{mix}$ ), el coeficiente efectivo de transferencia de masa entre la fase fluida y el catalizador ( $k_f$ ), el coeficiente efectivo de dispersión radial de temperatura ( $k$ ), el coeficiente efectivo de transferencia de calor entre la fase fluida y el catalizador ( $h$ ) y el coeficiente efectivo de transferencia de calor con la pared ( $h_w$ ), es necesario recurrir a un determinado número de correlaciones que también hacen parte del modelo. El cálculo de estos coeficientes y las correlaciones adoptadas se encuentra en el Anexo 5.

### 3.2.6 Grados de libertad del modelo

El primer paso en el desarrollo de un simulador debe ser el análisis de los grados de libertad del modelo base; especialmente en este caso se hace necesario por la complejidad numérica del modelo. El modelo para el microreactor MAT tiene ochenta y cuatro (84) variables desconocidas, excluyendo parámetros determinados como

dimensiones físicas del equipo, propiedades físicas de los diferentes pseudocomponentes, características físicas de la carga y el catalizador. Se tiene un total de sesenta y ocho (68) ecuaciones clasificadas del siguiente modo: seis (6) ecuaciones diferenciales parciales, dos (2) ecuaciones diferenciales ordinarias y sesenta (60) ecuaciones algebraicas. El modelo también cuenta con doce (12) condiciones frontera y doce (12) condiciones iniciales. De esta forma el modelo posee dieciséis (16) grados de libertad.

### 3.3. MODELO MATEMÁTICO DEL REACTOR DE LECHO TRANSPORTADO

En la sección 3.1 se presentó el modelo heterogéneo de un reactor catalítico de lecho transportado, ver las ecuaciones (12), (17), (25), (26), (33) y (34) correspondientes a los balances adimensionales de masa, cantidad de movimiento y calor tanto para los diferentes pseudocomponentes  $i$  como para el flujo de catalizador. El balance de cantidad de movimiento para las dos fases es complementado con las condiciones iniciales y límite también adimensionadas encontradas por las ecuaciones (29) y (30). Las anteriores ecuaciones son simplificadas teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- Modelo en estado estable:

$$\frac{\partial w_i}{\partial t^*} = \frac{\partial w_{is}}{\partial t^*} = \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial v_s}{\partial t} = \frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \frac{\partial T_s^*}{\partial t^*} = 0 \quad (53)$$

- No hay variación de la composición, de la temperatura o de la velocidad en la coordenada radial o angular:

$$\frac{1}{Pe_M} \frac{L_0}{R_0} \left[ \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial w_i}{\partial r^*} \right) \right] = - \frac{1}{Pe_{Qcat}} \frac{L_0}{R_0} (\nabla^2 T_s^*) = - \frac{1}{Pe_Q} \frac{L_0}{R_0} (\nabla^2 T^*) = 0 \quad (54)$$

- Las condiciones iniciales y límite presentadas en la sección 3.1 se mantienen.
- El sistema es adiabático.
- La fase discontinua se acelera debido al arrastre provocado por la mezcla evaporada y el efecto de retención por acción de la gravedad, alcanzando una

velocidad constante (terminal o de Stokes) ligeramente menor a la velocidad de la mezcla reactiva [133].

$$v_T = v - v_s = \sqrt{\left(\frac{2g(\rho_s - \rho)G_s}{\rho_s C_D \rho}\right)} \quad (55)$$

Bajo las anteriores consideraciones finalmente se tendría un sistema de ecuaciones diferenciales del siguiente tipo:

*Balance de masa para la especie i en la fase gaseosa*

El reactor transportado es modelado como un reactor heterogéneo, sin dispersión axial o radial, en estado estable. Las fracciones másicas de los 4 pseudocomponentes que comprenden la mezcla de vapores reaccionante puede ser calculada desde el siguiente balance, que indica que la variación de la concentración de la especie i en el seno del fluido depende únicamente de la velocidad de transferencia de masa entre el catalizador y la mezcla gaseosa:

$$\left(v^* \frac{dw_i}{dz^*}\right) = \left[\frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_0) \left(\frac{\rho_s}{\rho} w_{is} - w_i\right)\right] \quad (56)$$

*Balance de masa para la especie i en la superficie catalítica*

En el catalizador la variación de la concentración de las diferentes especies es resultado de la diferencia entre la velocidad de reacción y la velocidad de transferencia de masa entre la superficie catalítica y el seno del fluido. En el caso del pseudocomponente coque la velocidad de acumulación depende únicamente de la velocidad de craqueo a coque de la carga, pues se considera que no existe transferencia de coque a la fase continua.

$$v_s^* \frac{dw_{is}}{dz^*} = - \left[ \frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_0) \left( w_{is} - \frac{\rho}{\rho_s} w_i \right) \right] + \sum_{j=1}^{i-1} [w_{js}^{n_j}] \Lambda_{I,ji}^2 - \sum_{j=i+1}^N [w_{is}^{n_i}] \Lambda_{I,ij}^2 \quad (57A)$$

$$v_{cat}^* \frac{dw_{5s}}{dz^*} = [w_{1s}^2] \Lambda_{I,1,5}^2 \quad (57B)$$

### *Transferencia de cantidad de movimiento fase gaseosa*

El lado izquierdo de la ecuación representa la variación de la cantidad de movimiento con la altura que equivale a la sumatoria de las fuerzas gravitacionales, el arrastre y los esfuerzos. La fuerza debida a la presión no hace parte de la sumatoria pues cuando la velocidad del fluido es pequeña comparada con la velocidad del sonido o la presión absoluta no cambia apreciablemente para influenciar las termodinámicas del fluido, el término puede ser ignorado. El tercer término de la parte derecha de la ecuación es la fuerza entre la partícula y el fluido y está representada por un término de arrastre proporcional a la velocidad relativa entre las dos fases.

$$\left( v^* \frac{dv^*}{dz^*} \right) = f \frac{L_0}{R_0} (v^*) - \frac{1}{Fr} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} C_D \rho_s L_0 \frac{\varepsilon^{-2.65}}{(\rho_s - \rho) d_p} |v^* - v_s^*| (v^* - v_s^*) \quad (58)$$

### *Transferencia de cantidad de movimiento fase dispersa*

A continuación se presenta el balance de cantidad de movimiento adimensional simplificado para las partículas de catalizador en movimiento. En esta ecuación es considerada la caída de presión en el lecho en el balance, debido a que para el caso del sólido esta fuerza no es despreciable. Estos balances suponen que las dimensiones de elementos externos al lecho tales como el retorno de las partículas no afecta el comportamiento del "riser".

$$\left( v_s^* \frac{dv_s^*}{dz^*} \right) = f_s \frac{L_0}{R_0} (v_s^*) - \frac{1}{Fr_s} - \frac{P_0}{\rho_s \langle v_{in} \rangle^2 (1-\varepsilon)} (\nabla P^*) + C_D \rho L_0 \frac{\varepsilon^{-2.65}}{(\rho_s - \rho) d_p} |v^* - v_s^*| (v^* - v_s^*) \quad (59)$$

### *Transferencia de energía fase gaseosa*

$$v^* \frac{dT^*}{dz^*} = St (aL_0) (T_s^* - T^*) \quad (60)$$

### *Transferencia de energía en la superficie catalítica*

$$v_{cat}^* \frac{dT_s^*}{dz^*} = -St_s (aL_0) (T_s^* - T^*) + \sum_{i=1}^N \left[ \sum_{j=i+1}^N [w_{is}^{n_i}] \Lambda_{III ij} \right] \quad (61)$$

### 3.3.1. Correlaciones para los coeficientes de transporte

Las correlaciones para el cálculo de los coeficientes de transferencia como: el coeficiente de transferencia de calor desde la fase fluida al catalizador, el coeficiente de transferencia de masa entre la fase partícula y el catalizador, el coeficiente de arrastre, el coeficiente de fricción con la pared del gas y del sólido, así como el cálculo de la capacidad calorífica del gas y del catalizador hacen parte del modelo y se encuentran referenciadas en el Anexo 5.

### 3.3.2 Grados de libertad del modelo

El modelo desarrollado para el reactor de planta piloto y el reactor industrial únicamente difiere en las características geométricas de los equipos. Este modelo cuenta con sesenta (60) ecuaciones, trece (13) condiciones iniciales, ochenta y dos (82) variables desconocidas para un total de veintidós (22) grados de libertad.

### 3.4. PARÁMETROS ADIMENSIONALES QUE DEFINEN EL MODELO.

El desempeño del proceso FCC es afectado simultáneamente por las condiciones del proceso, la cinética de sus reacciones y las velocidades de transferencia de masa, energía y cantidad de movimiento. Los principales factores que están influenciando la cinética, la termodinámica y las propiedades de diseño del equipo, son combinados en los números característicos que definen el proceso. Estos números adimensionales que definen el sistema y que constituyen los parámetros de similitud obtenidos por inspección son resumidos en la Tabla 3.

Los números característicos que definen el sistema pueden resumirse en cinco grupos:

- Un primer grupo que representa la variación de la temperatura adiabática, éste ofrece información directa del efecto endotérmico de la reacción química, de gran importancia pues afecta el desempeño del sistema reactivo:

$$\Lambda_{III\ ij} = - \frac{K_{ij} \Delta H_{ij} \rho_s^{n_i} \Phi (1 - \varepsilon) L_0}{MW_i^{n_i - 1} c_{Ps} T_{0s} \langle v_{in} \rangle_s}$$

- Un segundo grupo que representa la relación entre el tiempo característico y la constante de tiempo cinético de la reacción, representado por el conjunto de números de Damköhler I.

$$\Lambda^2_{I_{ji}} = \frac{\Phi(1-\varepsilon)K_{ji}}{\langle v_{in} \rangle / L_0} \left( \frac{\rho_s^{n_j}}{MW_j^{n_j-1}} \right)$$

- El tercer grupo es el número de Stanton modificado, que combina todos los parámetros relevantes para determinar la capacidad calorífica del reactor químico y es equivalente a una constante de tiempo de enfriamiento del lecho:

$$\frac{h}{\rho C_p \langle v_{in} \rangle} (aL_0)$$

- El cuarto grupo es el número adimensional de transferencia de masa  $\frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_0)$ , que relaciona las velocidades de transferencia de masa en la interfase y la constante de tiempo característico del proceso.
- El quinto número adimensional encontrado en la expresión de velocidad de reacción es  $\frac{E_{ij}}{R_g T}$ .
- Estos números son complementados con la relación adimensional entre densidades  $\frac{\rho_s}{\rho}$ .
- El quinto y último grupo contiene los números adimensionales que determinan la similitud fluidodinámica. Este conjunto está conformado por siete números adimensionales (XIX - XXV), que representan los efectos de la caída de presión en el lecho, la aceleración de la gravedad, el arrastre entre las fases y la fricción.

PARAMETRO	GRUPO	PARAMETRO	GRUPO
I	$\frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_0)$	XIII	$\Lambda_{III 2,3} = - \frac{K_{23} \Delta H_{23} \rho_s \Phi(1-\varepsilon) L_0}{c_{Ps} T_{0s} \langle v_{in} \rangle_s}$
II	$\Lambda^2_{I 12} = \frac{\Phi(1-\varepsilon) K_{12}}{\langle v_{in} \rangle / L_0} \left( \frac{\rho_s^2}{MW_1} \right)$	XIV	$\Lambda_{III 2,4} = - \frac{K_{24} \Delta H_{24} \rho_s \Phi(1-\varepsilon) L_0}{c_{Ps} T_{0s} \langle v_{in} \rangle_s}$
III	$\Lambda^2_{I 13} = \frac{\Phi(1-\varepsilon) K_{13}}{\langle v_{in} \rangle / L_0} \left( \frac{\rho_s^2}{MW_1} \right)$	XV	$\Lambda_{III 3,4} = - \frac{K_{34} \Delta H_{34} \rho_s \Phi(1-\varepsilon) L_0}{c_{Ps} T_{0s} \langle v_{in} \rangle_s}$
IV	$\Lambda^2_{I 14} = \frac{\Phi(1-\varepsilon) K_{14}}{\langle v_{in} \rangle / L_0} \left( \frac{\rho_s^2}{MW_1} \right)$	XVI	$\Lambda_{III 1,5} = - \frac{K_{15} \Delta H_{15} \rho_s^2 \Phi(1-\varepsilon) L_0}{MW_1 c_{Ps} T_{0s} \langle v_{in} \rangle_s}$
V	$\Lambda^2_{I 15} = \frac{\Phi(1-\varepsilon) K_{15}}{\langle v_{in} \rangle / L_0} \left( \frac{\rho_s^2}{MW_1} \right)$	XVII	$\frac{h}{\rho_s c_{ps} \langle v_{in} \rangle} (aL_0)$
VI	$\Lambda^2_{I 2,3} = \frac{\rho_s K_{23} \Phi(1-\varepsilon)}{\langle v_{in} \rangle / L_0}$	XVIII	$\frac{h}{\rho C_p \langle v_{in} \rangle} (aL_0)$
VII	$\Lambda^2_{I 2,4} = \frac{\rho_s K_{24} \Phi(1-\varepsilon)}{\langle v_{in} \rangle / L_0}$	XIX	$f \frac{L_0}{R_0}$
VIII	$\Lambda^2_{I 3,4} = \frac{\rho_s K_{34} \Phi(1-\varepsilon)}{\langle v_{in} \rangle / L_0}$	XX	$f_s \frac{L_0}{R_0}$
IX	$\frac{\rho_s}{\rho}$	XXI	$C_D \rho L_0 \frac{\varepsilon^{-2.65}}{(\rho_p - \rho) dp} \left  v^* - v_{cat}^* \right $
X	$\Lambda_{III 1,2} = - \frac{K_{12} \Delta H_{12} \rho_s^2 \Phi(1-\varepsilon) L_0}{MW_1 c_{Ps} T_{0s} \langle v_{in} \rangle_s}$	XXII	$C_D \frac{(1-\varepsilon) L_0}{\varepsilon^{3.65}} \frac{\rho_p}{dp (\rho_p - \rho)} \left  v^* - v_{cat}^* \right $
XI	$\Lambda_{III 1,3} = - \frac{K_{13} \Delta H_{13} \rho_s^2 \Phi(1-\varepsilon) L_0}{MW_1 c_{Ps} T_{0s} \langle v_{in} \rangle_s}$	XXIII	$\frac{Eu}{(1-\varepsilon)} = \frac{P_0}{\rho_{cat} \langle v_{in} \rangle^2 (1-\varepsilon)}$
XII	$\Lambda_{III 1,4} = - \frac{K_{14} \Delta H_{14} \rho_s^2 \Phi(1-\varepsilon) L_0}{MW_1 c_{Ps} T_{0s} \langle v_{in} \rangle_s}$	XXIV	$\frac{G_{cat}}{\rho_{cat} \langle v_{in} \rangle (1-\varepsilon)}$
XXV	$\frac{1}{Fr}$		

**Tabla 3.** Números adimensionales que definen el sistema.

### **3.4.1. Adopción de una regla de similitud para el escalado.**

En la teoría de similitud existe una serie de requisitos que cumplir para realizar un escalado confiable de equipos o de la información de un proceso. Estos requisitos normalmente son estrictos al definir la similitud total del proceso en las unidades a diferente escala: “sólo es posible encontrar similitud total de dos procesos cuando se desarrollan en un espacio geométrico equivalente y cuando todos los números adimensionales necesarios para describirles tienen el mismo valor numérico” [71]. Por otro lado desde algunas investigaciones experimentales se ha demostrado que no es posible cumplir con todos los requisitos teóricos necesarios para encontrar similitud total [155]. Adicionalmente se ha demostrado que la existencia de similitud parcial no limita el escalado sino que genera un error en el valor escalado, y el valor de este error depende directamente del tipo de criterio de similitud que no se cumple [154, 155].

Partiendo de la teoría de similitud parcial y de la teoría de escalado se puede concluir que un aspecto muy importante en el cálculo de la similitud de reactores de lecho transportado es encontrar hasta qué punto es conveniente relajar las condiciones de similitud del proceso y responder a su vez los siguientes interrogantes: ¿cuáles son los números adimensionales que maximizan la similitud del proceso en las dos escalas?, ¿cómo deben llevarse a cabo las mediciones a escala piloto, para reducir al mínimo los números dimensionales requeridos para obtener un escalado adecuado?.

### **3.4.2. Relajación de los números adimensionales y similitud dinámica parcial.**

Para obtener el conjunto de números adimensionales adecuado, se comenzó por estudiar la similitud parcial y verificar la influencia de las no similitudes sobre los rendimientos del proceso, puesto que inevitablemente la ausencia de similitud total genera diferencias en los rendimientos de los productos entre las unidades a diferente escala, aún cuando éstas operen a las condiciones que teóricamente definen similitud en la mezcla, en la química y en la transferencia de masa y de calor.

Desde el adimensionamiento de balance de cantidad de movimiento del modelo, se encontró un total de siete parámetros adimensionales que definen la similaridad hidrodinámica del proceso, éstos fueron comparados con los encontrados en la literatura [69, 74, 76, 107, 150, 155 - 158], ver Tabla 4.

Parámetro adimensional balance cantidad de movimiento	Aproximaciones en literatura	Diferencias en el sistema en estudio
$\frac{1}{Fr} = \frac{gL_0}{\langle v_{ini} \rangle^2}$	<p>Las referencias 74 y 157 mantienen este parámetro de la misma forma.</p> <p>Las referencias 104 y 150 trabajan con la raíz cuadrada de la expresión y la velocidad es definida como una variable en exceso:</p> $\langle v_{ini} \rangle = v_0 - v_{mf}$	<p>Las investigaciones citadas encuentran que Froude es uno de los parámetros más importantes para definir la similaridad hidrodinámica y que cuando éste es definido como una función de exceso, permite remover los efectos de las diferencias geométricas en el flujo. El parámetro es encontrado desde dos tipos de análisis, por inspección y el análisis experimental basado en la teoría del caos.</p>
$\frac{G_{cat}}{\rho_{cat} \langle v_{in} \rangle (1 - \varepsilon)}$	<p>Las referencias 74 y 150, referencian este número como una de las leyes de similaridad hidrodinámicas en lechos fluidizados más importante, la expresión citada por estas investigaciones es la siguiente:</p> $\frac{G_{cat}}{\rho_{cat} \langle v_{in} \rangle}$ <p>La referencia 158 cita el número adimensional como una propiedad en exceso de la velocidad superficial y la velocidad terminal</p> $\frac{G_{cat}}{\rho_{cat} (v - v_t)}$	<p>Para encontrar esta relación en el caso de la referencia 74 se parte de los balances de cantidad de movimiento generalizado, para lechos fluidizados.</p> <p>En el caso de la referencia 158 se encuentra con un análisis mediante el método Pi de Buckingham, para un modelo de reactor CFB y partiendo de la información experimental concluyen que la expresión en términos de la velocidad en exceso con respecto a la velocidad terminal permite una buena similaridad.</p>

$C_D \frac{(1-\varepsilon) L_0}{\varepsilon^{3.65}} \frac{\rho_p}{dp (\rho_p - \rho)} \left  v^* - v_{cat}^* \right $ <p style="text-align: center;">Y</p> $C_D \rho L_0 \frac{\varepsilon^{-2.65}}{(\rho_p - \rho) dp} \left  v^* - v_{cat}^* \right $	Las referencias 74 y 157 referencian un número adimensional similar.	La diferencia del parámetro estimado con el de literatura está en la relación entre densidades que para el de la literatura es sencilla: $\frac{\rho_p}{\rho}$
$f \frac{L_0}{R_0} \text{ y } f_s \frac{L_0}{R_0}$	Todos las referencias enunciadas en esta tabla tienen en cuenta la relación de forma. $\frac{L_0}{R_0}$	Pero ninguno tiene en cuenta los coeficientes de fricción por poseer un valor muy pequeño.
$\frac{Eu}{(1-\varepsilon)} = \frac{P_0}{\rho_{cat} \langle v_{in} \rangle^2 (1-\varepsilon)}$	La referencia 74 encuentra un Euler que se diferencia del encontrado en este trabajo en que tal número no está dividido por la fracción de sólidos en el reactor.	Generalmente este término es despreciado cuando la presión absoluta no cambia mucho o cuando la velocidad del gas es menor que la velocidad del sonido.

**Tabla 4.** Comparación de leyes de similitud deducidas versus información de literatura.

Partiendo de la información de literatura y desde el análisis del orden de magnitud de cada término en el balance adimensionado, se concluyó: los números que representan la fricción y las fuerzas de arrastre gas-sólido (XIX - XXII) pueden ser despreciados en el caso de lechos fluidizados con régimen de fluidización turbulenta y a mayores velocidades de flujo [74].

Otra razón que justifica esta relajación, es la no similaridad geométrica de los reactores deducida desde la relación L/D que para planta piloto es de 170,7 mientras que para planta industrial es de 14,2. Debido a la gran diferencia de estas relaciones, el número adimensional  $f \frac{L_0}{R_0}$  no llega a su igualdad en los dos reactores ver Tabla 5.

Unidad	$f$	$f$	$f \frac{L_0}{R_0}$	$f \frac{L_0}{R_0}$
<b>UOPII</b>	<b>máximo</b>	<b>mínimo</b>	<b>máximo</b>	<b>mínimo</b>
Catalizador	1.16E-02	8.34E-03	1.65E-01	1.18E-01
Gases	2.82E-03	2.59E-03	4.01E-02	3.68E-02
<b>DCR</b>	<b>máximo</b>	<b>mínimo</b>	<b>máximo</b>	<b>mínimo</b>
Catalizador	8.04E-03	7.80E-03	1.37E+00	1.33E+00
Gases	5.15E-03	5.09E-03	8.79E-01	8.69E-01

**Tabla 5.** Cálculos de los factores de fricción y los números adimensionales  $f \frac{L_0}{R_0}$ .

Al despreciar los números adimensionales de fricción y arrastre, sólo quedan tres números adimensionales para definir la similaridad dinámica entre lechos, uno de ellos es el número de Euler modificado que permitiría igualar la caída de presión en los dos lechos. Sin embargo la similaridad de caída de presión es muy difícil de obtener y además es imposible mantener similitud en la caída de presión y el perfil de temperatura axial. Por otro lado la transferencia de calor y el perfil de temperatura en el reactor de los dos lechos son las variables más importantes para obtener conversiones similares, por lo tanto se debe renunciar a la similaridad en caída de presión.

Finalmente si la relación entre los números adimensionales de Froude  $Fr$  (que mantiene el equilibrio entre el efecto de las fuerzas inerciales y gravitacionales) y el número  $\frac{G_{cat}}{\rho_{cat} \langle v_{in} \rangle (1 - \varepsilon)}$  (que mantiene la fracción volumétrica de sólidos y el retraso del flujo de sólidos) conserva su valor numérico, podría esperarse que en los dos lechos se mantengan similares: el retraso de los sólidos, la fracción volumétrica de sólidos y además el movimiento macroscópico de los sólidos.

De esta forma se han descartado cinco números adimensionales y confirmado los parámetros adimensionales que permitirán definir las condiciones experimentales para el escalado, teóricamente las relaciones entre estos números adimensionales deberán mantenerse para alcanzar conversiones cercanas en los reactores de diferente escala.

### 3.4.3. Similaridad en la transferencia de masa y la velocidad de reacción.

En la sección anterior se definieron los parámetros que restringen las condiciones hidrodinámicas, y es importante notar que debido a la complejidad del proceso y a las diferentes interacciones entre los fenómenos de transferencia presentes en el sistema, las reglas de similitud hidrodinámica afectan las velocidades de otros fenómenos tales como la velocidad de transferencia de masa y las velocidades de reacción.

En los reactores de lecho fluidizado, para obtener una conversión química similar, no sólo la transferencia de masa, sino también la velocidad de reacción deben ser similares [150]. Revisando los parámetros adimensionales deducidos en este trabajo, se encontró que para el modelo de reacción la contribución del intercambio de las especies entre la fase gaseosa y el sólido es expresado por el parámetro adimensional

$\frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_0)$ , mientras que la velocidad de reacción está relacionada con los parámetros

II –VIII, X y XVI de la Tabla 3.

Un requisito para obtener similitud química en dos reactores de lecho fluidizado es que los fenómenos difusivos puedan considerarse despreciables en el sistema, puesto que la relación entre el efecto de la difusión y la convección en la transferencia de masa, determina las relaciones en el número de unidades de transferencia de las dos unidades, aún por reacción química controle el proceso. En el caso de la determinación del número de unidades de reacción, el factor más importante es determinar cuál es la relación de tiempos de residencia de la reaccionante en los reactores. Si este requerimiento se logra después de tener parámetros de mezcla y unidades de transferencia de masa similares es posible alcanzar la similitud química.

### 3.4.4. Determinación de los factores de escalado.

Hasta ahora se han encontrado con el adimensionamiento un conjunto de parámetros adimensionales que definen el sistema, este conjunto se ha seleccionado a partir de una serie de criterios de relajación. Antes de explicar la metodología de deducción de los factores de escalado es importante aclarar que los valores de estos números

adimensionales no tienen que ser el mismo en los dos sistemas, pero necesariamente las relaciones entre los mismos [69].

De esta forma las relaciones de escala o factores de escala se obtienen combinando los diferentes números adimensionales, por ejemplo si se combinan el número de Reynolds basado en el diámetro del lecho y la raíz cuadrada del número de Froude tenemos:

$$\frac{\sqrt{gL_0}}{\langle v_{in} \rangle} * \frac{\rho \langle v_{in} \rangle L_0}{\mu} = \left[ \frac{\rho L_0^{3/2} \sqrt{g}}{\mu} \right]_{DCR} = \left[ \frac{\rho L_0^{3/2} \sqrt{g}}{\mu} \right]_{UOPII}$$

Reorganizando ( $L_0$  representa una longitud característica del sistema):

$$\frac{(L_0)_{DCR}}{(L_0)_{UOPII}} = \left[ \frac{\mu_{DCR} \rho_{UOPII}}{\rho_{DCR} \mu_{UOPII}} \right]^{2/3} = x \quad (62)$$

En este trabajo se realizan tres combinaciones entre los números adimensionales que definen el modelo.

**Primero:** se combina  $\frac{G_{cat}}{\rho_{cat} \langle v_{in} \rangle (1-\varepsilon)}$  y el producto de los números de Reynolds y

Froude y se obtuvo:

$$\frac{[G_{cat}]_{DCR}}{[G_{cat}]_{UOPII}} = \left[ \frac{\mu_{DCR} \rho_{UOPII}}{\rho_{DCR} \mu_{UOPII}} \right]^{1/3} = x^{1/2} \quad (63)$$

La anterior expresión (60) muestra que la relación de flujo de sólidos es proporcional a la raíz cúbica de la relación entre viscosidades cinemáticas en los lechos. Adicionalmente esta relación entre flujos de sólidos, representa la relación entre escalas de tiempo de residencia del catalizador en el reactor. Este valor  $x^{1/2}$  es la escala de tiempo necesaria para lograr escalar la cinética del proceso.

**Segundo:** se relacionan los números de Froude entre lechos y se obtiene la misma relación de tiempo de contacto. Desde estas deducciones se confirma el factor de escala en tiempo  $\sqrt{x}$ .

$$\left[ \frac{\langle v_{ini} \rangle_{DCR}}{\langle v_{ini} \rangle_{UOPH}} \right] = \left[ \frac{(L_0)_{DCR}}{(L_0)_{UOPH}} \right]^{1/2} = \sqrt{x} \quad (64)$$

**Tercero:** para encontrar las relaciones adimensionales que permiten escalar la cinética del proceso, se debe trabajar con los números de unidades de transferencia y de reacción que corresponden a  $N_m$  y  $N_r$ .

$$N_m = \frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_0) \quad (65)$$

$N_r = \Lambda_{I_{A,B}}^2$ , que hace referencia a los diferentes números de Damköhler I de la Tabla 3.

Si se supone que la temperatura de reacción a la salida del reactor y la caída de presión se mantienen en los dos lechos, es posible asumir que la velocidad de reacción es la misma en los dos reactores. Y usando las relaciones de escalado encontradas anteriormente se obtiene:

$$[N_r]_{DCR} = \sqrt{x} [N_r]_{UOPH} \quad (66)$$

La relación (66) nos dice que la constante de velocidad de reacción cambia con una relación  $1/\sqrt{x}$  con una variación en la longitud del reactor es  $1/x$ , esta relación es similar a la encontrada por Horio y colaboradores en 1986 [150], quienes desarrollan el procedimiento de escalado para un reactor de lecho fluidizado burbujeante en dos dimensiones con comportamiento núcleo – anulo para la concentración de los sólidos. Esta similitud confirma la veracidad de la relación de escala o factor de escala encontrado.

En cuanto al número de unidades de transferencia de masa se consideró que la transferencia de masa es dominada por los fenómenos convectivos y la difusión no tiene mayor incidencia en el proceso. Esta consideración es justificada desde el punto de vista de los resultados experimentales [61, 69, 106] y se puede suponer adicionalmente que los fenómenos difusivos de transferencia de calor son insignificantes debido a que a temperaturas menores de 600°C y partículas pequeñas el componente convectivo de calor es el efecto de transferencia de calor más significativo, que depende directamente de la concentración de partículas y de la

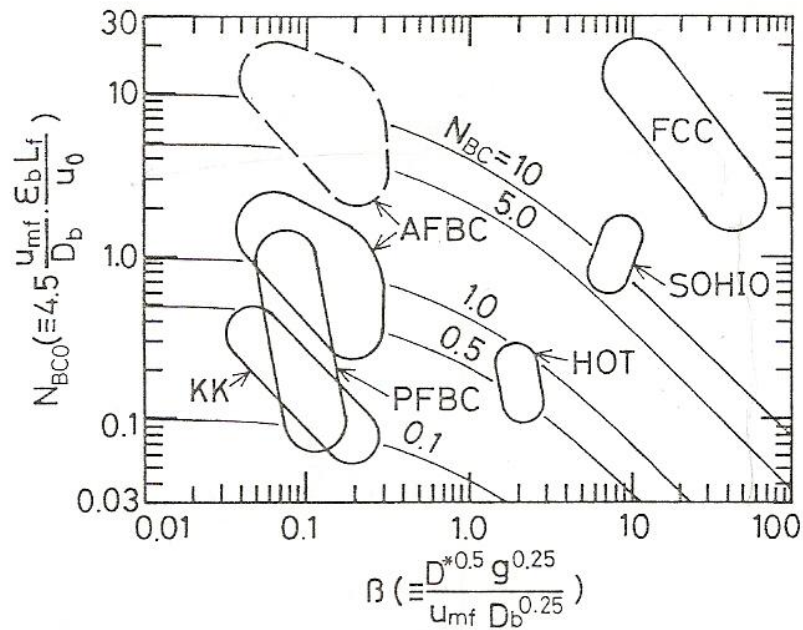
superficie de intercambio de calor. De esta forma se puede suponer que el número de unidades de transferencia es el mismo en la unidad piloto y la industrial [77].

$$[N_m]_{DCR} = [N_m]_{UOPII} \quad (67)$$

Un criterio de verificación de esta aproximación fue propuesto por Horio y colaboradores [150], quienes parten de la siguiente expresión propuesta por Davidson y Harrison (1963):

$$k_f = 4.5 \frac{u_{mf}}{d_b} + 5.85 \frac{D_{ef}^{0.5} g^{0.25}}{d_b^{1.25}} \quad (68)$$

Y plantean que si el factor  $\beta \equiv \frac{D_{ef}^{0.5} g^{0.25}}{d_b^{1.25}}$  es mayor que la unidad, la hidrodinámica no afecta la tasa de intercambio de masa pues los fenómenos difusivos son despreciables; más si el valor de  $\beta$  es menor de 1 la hidrodinámica controla el proceso. Los valores numéricos calculados para este criterio en la unidad piloto, aproximando el diámetro de burbuja  $d_b$  al del catalizador [60], son mayores de 15 y menores de 30, confirmando la suposición de igual número de unidades de transferencia de masa. En cuanto a la validez de este criterio en las unidades comerciales, el mismo Horio [150] en una grafica (ver Figura 6) sitúa los procesos típicos llevados a cabo en lechos fluidizados y muestra que la ruptura catalítica fluidizada presenta valores de  $\beta$  mayores de 1 entre 10 y 100.



- AFBC Combustión en lecho fluidizado a presión atmosférica
- FCC Ruptura catalítica fluidizada
- PFBC Combustión en lecho fluidizado presurizado
- HOT procesos de tratamiento de crudos pesados
- KK procesos de cracking térmico Kunii-Kunugi
- SOHIO proceso de acrilonitrilo

**Figura 6.** Criterio para determinar si en el proceso la hidrodinámica afecta los fenómenos de transferencia de masa, tomado de Horio y colaboradores 1986 [150].

Los parámetros adimensionales que representan la transferencia de calor por reacción química y convección no se tendrán en cuenta en este estudio, puesto que el cumplimiento de las condiciones impuestas por los números de unidades de reacción ecuación (67), asumen que la similitud térmica debe mantenerse para obtener conversiones equivalentes en las dos escalas.

Adicionalmente al asumir que las relaciones de velocidades de conversión se mantienen en el desarrollo de proceso a lo largo del reactor, se está no sólo suponiendo que las velocidades de reacción se mantienen constantes, sino también

que las relaciones de deposición de coque sobre el catalizador y de desactivación por este fenómeno son similares.

## 4. PROGRAMA EXPERIMENTAL, INFORMACIÓN CINÉTICA Y VALIDACIÓN DE MODELOS

### 4.1. CARACTERÍSTICAS DE LA CARGA Y EL CATALIZADOR

Las características del conjunto carga-catalizador usado en las experimentaciones de laboratorio y planta piloto son resumidas en la Tabla 6. Éstos corresponden a la carga y el catalizador de equilibrio de la corrida COMPACT UOPII de febrero 8 del 2007.

CARGA	Valor	Unidades
Gravedad específica	0,925	[-]
Contenido de hidrógeno	12,141	[%wt]
Contenido de carbono	86,796	[%wt]
Nitrógeno total	0,179	[%wt]
Azufre total	0,706	[%wt]
Peso molecular	448	[kg/kmol]
Nitrógeno básico	630	[ppmw]
Carbón Conradson	1,580	[%wt]
Sodio	10,087	[ppm wt]
Níquel	1,941	[ppm wt]
Vanadio	4,449	[ppm wt]
Viscosidad a 100°C	12,082	[cSt]
Contenido total de Aromáticos	14,530	[%wt]
UOPK	11,886	[-]
<b>CATALIZADOR (RESIDCAT® -1421)</b>		
Tamaño promedio de partícula	68	[1e-6 m]
Concentración de tierras raras	5	[ppm wt]
Área superficial total	132	[m <sup>2</sup> /g]
Área de superficie de la matriz	30	[m <sup>2</sup> /g]
Volumen de poro	0,37	[cm <sup>3</sup> /g]
Contenido de zeolita activa	103	[%wt]
Densidad Aparente	870	[lb/f <sup>3</sup> ]
Micro actividad	68	[%]
Factor de producción de hidrógeno	131	[-]
Factor de producción de coque	1,3	[-]
Factor de producción de gas	5,3	[-]

**Tabla 6.** Características de la carga y el catalizador de equilibrio.

### 4.2. CORRIDAS EXPERIMENTALES MAT Y FILTRADO DE LA INFORMACIÓN

El diseño experimental es un factor extremadamente importante en el modelamiento cinético del proceso FCC, pues afecta los estimados numéricos de los parámetros del

modelo. La incidencia del diseño experimental en el modelamiento se ve reflejada en los resultados de los límites de confianza de los parámetros de ajuste del modelo. Las pruebas experimentales MAT planteadas en este trabajo, fueron planteadas buscando obtener resultados a tres tiempos de inyección y temperaturas diferentes.

De esta forma para la determinación de los parámetros cinéticos en la unidad MAT fueron realizadas 21 corridas experimentales, para las cuales el reactor fue cargado con catalizador estabilizado y posteriormente la carga (0,633 - 2,024 g) fue inyectada durante un tiempo controlado (20 – 60 s). La unidad fue purgada continuamente con nitrógeno (15 ml/min) durante la prueba. Las condiciones experimentales de las diferentes pruebas en el microreactor MAT son presentadas en la Tabla 7.

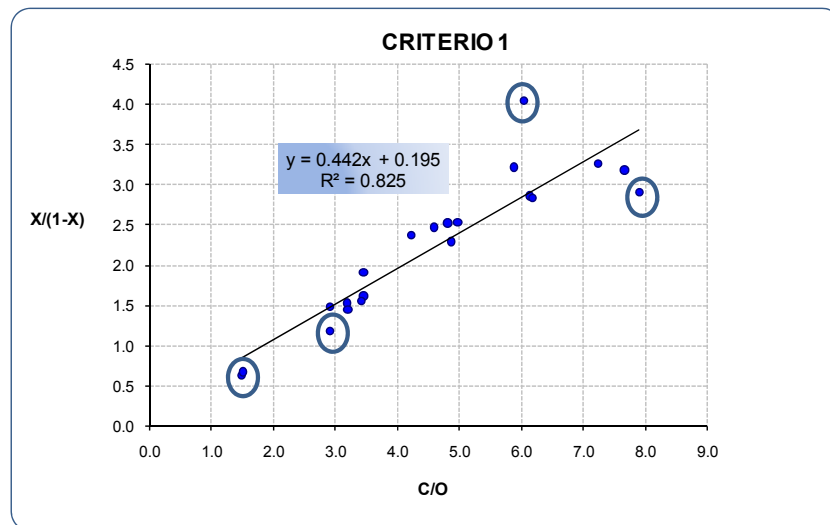
Nº corrida	Temperatura [°C]	Tiempo de inyección [s]	WHSV [1/h]	Carga [g]	Catalizador [g]	Relación C/O
3	535	20	61.90	1.72	5	2.91
4	535	20	42.71	1.19	5	4.21
5	535	20	39.20	1.09	5	4.59
6	535	20	30.62	0.85	5	5.88
9	535	20	24.88	0.69	5	7.23
10	535	20	29.80	0.83	5	6.04
14	535	20	29.36	0.82	5	6.13
18	530	20	29.12	0.81	5	6.18
19	535	20	52.69	0.88	3	3.42
12	530	25	29.65	0.82	4	4.86
16	535	25	29.98	0.83	4	4.80
20	526	25	28.99	0.81	4	4.97
11	526	33	31.65	0.87	3	3.45
15	530	33	31.68	0.87	3	3.44
7	535	40	11.75	0.65	5	7.66
8	535	40	11.40	0.63	5	7.90
13	535	40	31.06	0.86	2.5	2.90
17	526	40	28.34	0.79	2.5	3.18
21	530	40	28.17	0.78	2.5	3.19
1	535	60	40.48	2.02	3	1.48
2	535	60	39.93	2.00	3	1.50

**Tabla 7.** Condiciones experimentales de las corridas en el reactor de laboratorio MAT.

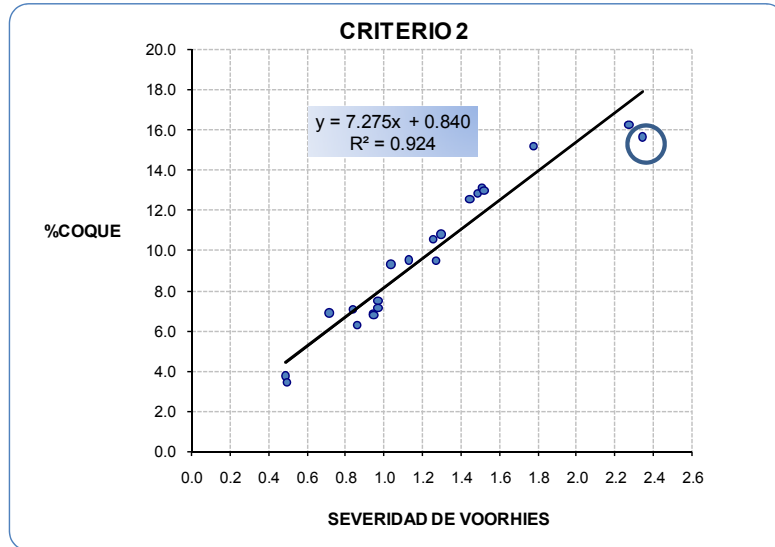
Los productos líquidos MAT (REL) fueron colectados, pesados y analizados por destilación simulada (ASTM D 2887) para determinar los rendimientos de la gasolina (IBP/216°C), los demás productos líquidos (aceite liviano de ciclo, aceite pesado de ciclo y fondos) se consideran carga no convertida. Los productos gaseosos (REG), gas seco y gases licuados del petróleo (GLP), son analizados por cromatografía gaseosa.

El coque depositado en el catalizador al final de la prueba fue determinado mediante el análisis de carbón LECO.

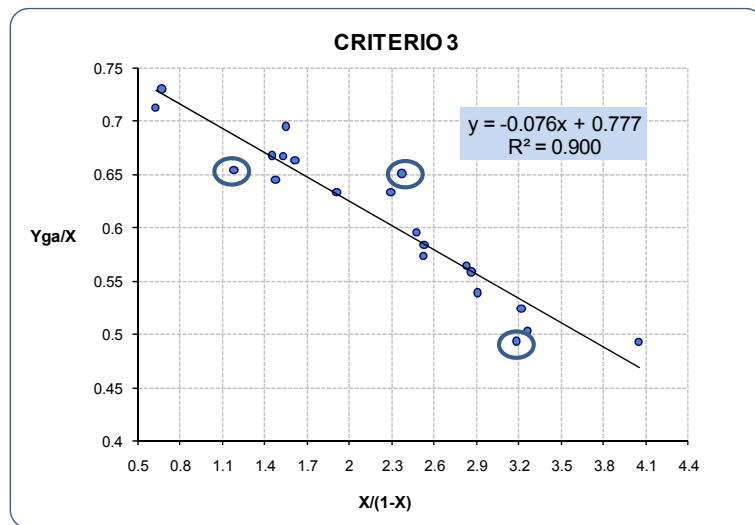
Los resultados obtenidos de las pruebas MAT fueron analizados mediante tres criterios: el primero de estos criterios es la existencia de una relación lineal entre la relación catalizador aceite y la conversión de segundo orden, (Figura 7), el segundo criterio considera la existencia de una relación lineal entre la severidad de la reacción y la formación de coque (Figura 8), y el tercer criterio y último es la relación lineal inversa entre el aumento de la conversión de segundo orden y la selectividad a gasolina (Figura 9). El uso de estos criterios permite descartar experimentos con resultados sospechosos y asegura de cierta forma que la información usada en la determinación de los parámetros cinéticos está libre de errores experimentales [49, 119].



**Figura 7.** Criterio 1, "Linealidad entre la relación catalizador aceite C/O y la conversión de segundo orden  $X/(1-X)$ ."



**Figura 8.** Criterio 2, “Relación lineal entre la severidad Voorhies y los rendimientos [%wt] de coque”.



**Figura 9.** Criterio 3, “Relación lineal inversa entre la selectividad a gasolina y la conversión de segundo orden”.

En las Figuras 7 a 9 los datos considerados como sospechosos son identificados con un círculo a su alrededor, su selección se debe al % de desviación presentado por el dato a la línea de tendencia de la relación lineal graficada. Teniendo en cuenta la desviación relativa de los datos a la línea correlacionada se seleccionó los

experimentos a descartar, encontrando que estos datos sospechosos coinciden con las pruebas en donde los balances máxicos son más cercanos al 100% y pruebas con balances de masa cercanos al 90%, por lo tanto el criterio de un balance de masa bajo no sirve como indicativo de la confianza de la prueba.

La información experimental a descartar corresponde a las pruebas número 1, 2, 7, 8, 10 y 13, que experimentalmente cierran sus balances en 99.34%, 99.26%, 99.31%, 101.35%, 91.31% y 98.57% respectivamente. En cuanto a las condiciones experimentales los datos descartados cumplen con la particularidad de pertenecer a las pruebas extremas (mínimo y máximo) del intervalo de la relación catalizador-aceite (C/O), concluyendo que la realización de pruebas MAT para el conjunto catalizador-carga en estudio puede presentar inconvenientes en su realización u otorgar resultados poco confiables a relaciones C/O menores de 2 y mayores de 7.

#### 4.3. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS EN EL MICROREACTOR MAT.

Partiendo de la información experimental obtenida en MAT se calcularon los parámetros cinéticos (Energías de activación, factores de frecuencia y coeficiente de desactivación) del modelo reacción seleccionado [48, 49]. Los parámetros estimados van a estar influenciados por la calidad de los datos experimentales así como por otros factores como el uso de técnicas de reparametrización [49], y la existencia de un número limitado de observaciones experimentales en un no tan amplio rango de condiciones operacionales.

Los parámetros cinéticos obtenidos para el modelo de cinco pseudocomponentes son como lo indica su límite de confianza del 95%, el resultado de un relativamente alto grado de precisión, otro indicativo de la calidad de la estimación es el valor de error relativo de los rendimientos calculados (ver Tabla 8) que en promedio no es mayor a un 10%.

PSEUDOCOMPONENTE	% ERROR
Carga	4.9
Gasolina	2.2
GLP	8.2
Gas seco	19.4
Coque	17.1

**Tabla 8.** Errores relativos medios en los rendimientos calculados.

REACCIÓN	PARÁMETRO	INTERVALO DE CONFIANZA			
		$\beta$	$\beta-\Delta$	$\Delta$	$\beta+\Delta$
1----2	$A_{1,2} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	7.01E+12	7.01E+12	9.40E+02	7.01E+12
	$E_{1,2} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	6.70E+04	6.70E+04	8.43E+00	6.70E+04
1----3	$A_{1,3} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	1.10E+09	1.10E+09	5.04E+03	1.10E+09
	$E_{1,3} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	5.72E+04	5.71E+04	7.42E+01	5.73E+04
1----4	$A_{1,4} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	8.91E-05	-1.70E+08	1.70E+08	1.70E+08
	$E_{1,4} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	3.83E+04	-6.33E+07	6.33E+07	6.34E+07
1----5	$A_{1,5} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	2.73E+19	2.73E+19	0.00E+00	2.73E+19
	$E_{1,5} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	9.39E+04	9.39E+04	8.68E+00	9.40E+04
2----3	$A_{2,3} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	1.88E+08	1.88E+08	1.57E+03	1.88E+08
	$E_{2,3} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	5.04E+04	5.04E+04	2.81E+01	5.05E+04
2----4	$A_{2,4} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	2.24E+15	2.24E+15	1.68E+09	2.24E+15
	$E_{2,4} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	1.08E+05	-6.73E+07	6.74E+07	6.76E+07
3----4	$A_{3,4} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	4.84E+07	4.84E+07	3.91E+03	4.84E+07
	$E_{3,4} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	4.83E+04	4.82E+04	7.79E+01	4.84E+04
$\forall$ reacciones	$\alpha [=] \text{ kg cat}/\text{kg coque}$	1.05E+02	1.03E+02	1.57E+00	1.06E+02

**Tabla 9.** Parámetros cinéticos estimados desde las corridas MAT.

Los parámetros cinéticos ( $\beta$ ) del modelo del microreactor MAT (ver Tabla 9) fueron encontrados usando el procedimiento de estimación paramétrica sugerido por Guerra y Montagut [49]. Este procedimiento minimiza la función objetivo de la sumatoria de los errores en la predicción de los rendimientos al cuadrado mediante el algoritmo de Marquardt, la minimización es realizada usando la función *lsqnonlin* de las herramientas de optimización del software **MATLAB**, en la que se encuentra implementado el algoritmo de optimización seleccionado. Los intervalos de confianza de los parámetros estimados fueron calculados siguiendo el procedimiento descrito por Reyna y Vega [50], en la tabla son los valores [ $\beta-\Delta$ ,  $\beta+\Delta$ ]. Las diferencias entre la estimación paramétrica realizada en la referencia [49] y la realizada en este trabajo radica en: el modelo de reactor simulado, el número de variables, los grados de libertad del modelo y el cálculo de los pesos de la función objetivo que en este caso obedece al inverso de la varianza de los datos cuyos valores numéricos son presentados en la Tabla 10.

PSEUDOCOMPONENTE	VARIANZA
Carga	3.99E-03
Gasolina	3.73E-04
GLP	5.18E-04
Gas seco	3.87E-05
Coque	7.58E-04

**Tabla 10.** Varianza de los rendimientos para las corridas en el reactor MAT.

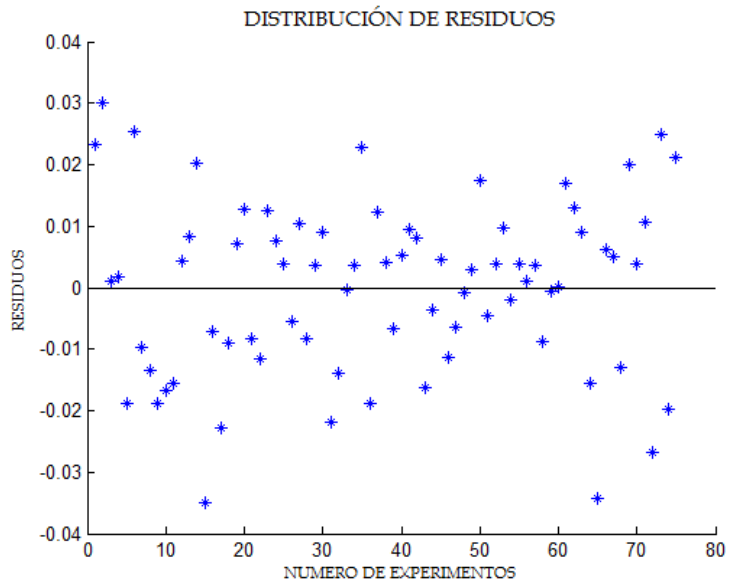
Aunque fijar simultáneamente los parámetros cinéticos (Energías de activación y factores de frecuencia de cada reacción entre pseudocomponentes) es una tarea complicada, puede esperarse que las aproximaciones obtenidas desde esta técnica sean preferidas sobre otros métodos, donde las constantes cinéticas y los factores de frecuencia globales son obtenidos independientemente. Pues al incluir la energía de activación es posible evaluar el grado de correlación entre los factores de frecuencia y las energías de activación y el uso de la técnica de reparametrización de los parámetros cinéticos permite reducir la correlación entre los mismos y mejorar el intervalo de confianza de los estimados.

#### 4.4. DIAGNÓSTICO Y VALIDACIÓN DEL MODELO MAT

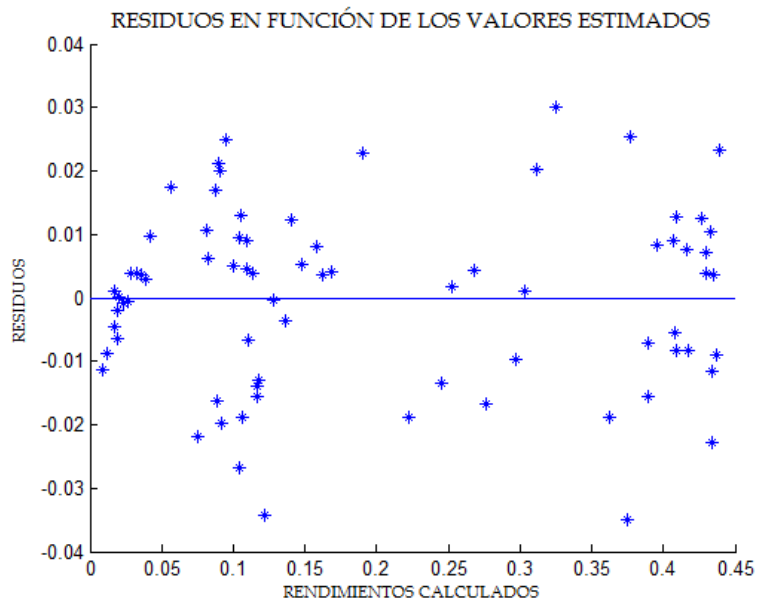
Una prueba final realizada para verificar la adecuada selección del modelo del reactor MAT, es el análisis de los residuos del modelo. Los residuales del modelo pueden ser indistintamente positivos o negativos, y si el modelo es correcto, toda la información de los procesos es extraída por el modelo, y los residuales deben tener un comportamiento al azar.

Generalmente se acepta que la observación visual de los residuales pueda dar indicaciones acerca de su distribución al azar o que no provean idea de términos o grupos adicionales que deban ser incluidos en el modelo. Por ejemplo la presencia de cualquier tendencia lineal, cuadrática o valores de residuales incrementando constantemente, podría sugerir que el modelo usado puede ser insuficiente para representar los datos obtenidos [151]. La Figura 10 representa los datos experimentales versus los residuos, la tendencia aleatoria que claramente se puede apreciar permite considerar que el modelo seleccionado para el reactor MAT es adecuado.

En algunas ocasiones es posible encontrar un comportamiento anormal en los residuos ocasionado por tratamientos de las variables o parámetros que definen el modelo, en este trabajo se realizó una reparametrización de los parámetros cinéticos, por lo tanto es conveniente revisar si éste tipo de tratamiento afectó de alguna forma la respuesta del modelo.



**Figura 10.** Análisis de los residuos.



**Figura 11.** Relación entre el valor esperado de la respuesta y los residuos.

El criterio para determinar si el modelo seleccionado es adecuado y si los tratamientos a los parámetros no generan comportamiento anormal a los residuos, es la relación entre el valor de los residuos y el valor esperado de la respuesta. Se dice que si el modelo es adecuado, los residuos no deben estar relacionados con los valores de ninguna variable (variable dependiente). El criterio se evalúa dibujando los residuos en función de los valores estimados de los rendimientos (ver Figura 11). La Figura 11 no muestra algún tipo de anomalía ocasionada por el tratamiento de reparametrización sobre los parámetros cinéticos del modelo, por lo tanto, la reparametrización sólo constituye una herramienta que disminuye el tiempo de optimización y no incide directamente en la respuesta del valor dependiente calculado.

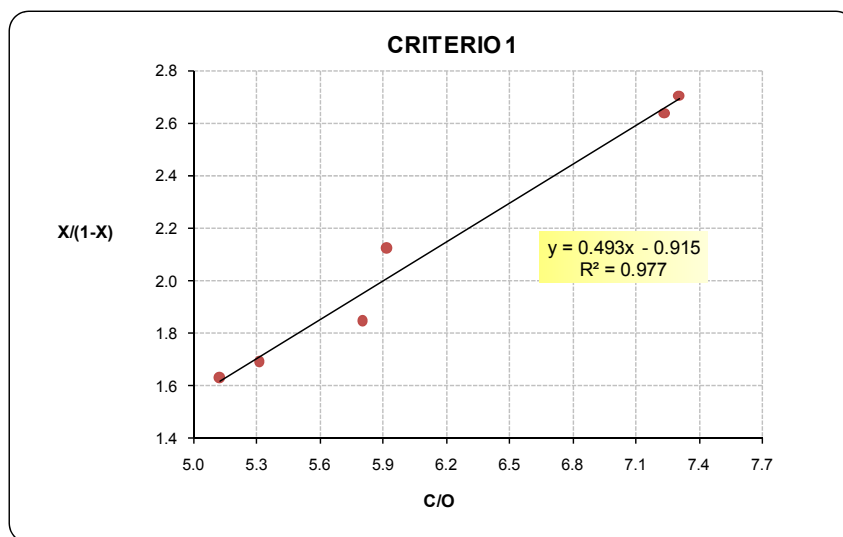
#### 4.5. CORRIDAS EXPERIMENTALES DCR Y ESTIMACIÓN PARAMÉTRICA.

Según la metodología planteada en este trabajo y el esquema de flujo de información (Figura 4, capítulo 2), las energías de activación  $E_{ij}$  calculadas en el microreactor MAT y las relaciones de los factores de frecuencia  $A_{ij}/A_{1,2}$  deberían ser trasladados al reactor DCR. Sin embargo al realizar la estimación paramétrica en DCR manteniendo constantes las relaciones  $A_{ij}/A_{1,2}$  no fue posible obtener convergencia de la herramienta de optimización. Debido a lo anterior, las energías de activación fueron trasladadas directamente y los factores de frecuencia  $A_{ij}$ , la constante de desactivación  $\alpha$ , los calores de reacción y los coeficientes de transferencia de masa y energía, se calcularon desde la información de las corridas en planta piloto DCR sin restringir la optimización a cumplir las relaciones de los factores de frecuencia.

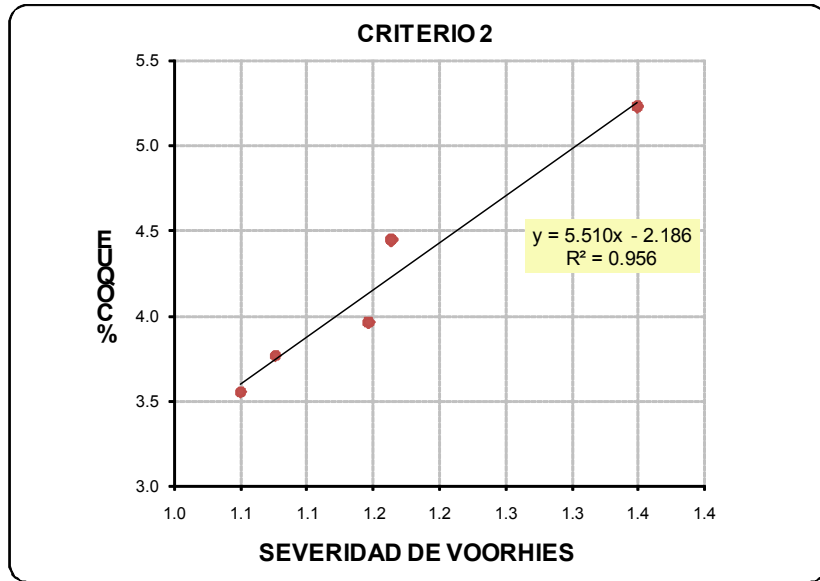
Las pruebas experimentales en la unidad DCR fueron realizadas en tipo de operación adiabática, modo de operación seleccionado puesto que esta condición operacional tiene mayor similitud al comportamiento operacional de la unidad industrial [159]. Las condiciones operacionales experimentales se encuentran referenciadas en la Tabla 11, los rendimientos experimentales fueron verificados desde los criterios de identificación de datos sospechosos referenciados en la sección 4.2. Encontrándose que cumplen cercanamente los criterios de evaluación (ver Figuras 12a, 12b, 12c - Criterios 1, 2 y 3).

CORRIDA	CARGA	C/O	GAS DE ARRASTRE	VAPOR	PRESION	Cc
	[g/h]	[g/g]	LSPH	[g/h]	[psig]	[kgcoque/kg catalizador]
812	954	5.31	170	120	19.9	0.002976
813	953	5.13	170	120	20.6	0.003080
814	955	5.8	170	120	20.4	0.002724
815	955	5.92	170	120	21.7	0.002669
816	953	7.24	170	120	21.9	0.002182
817	955	7.31	170	120	21.4	0.002161

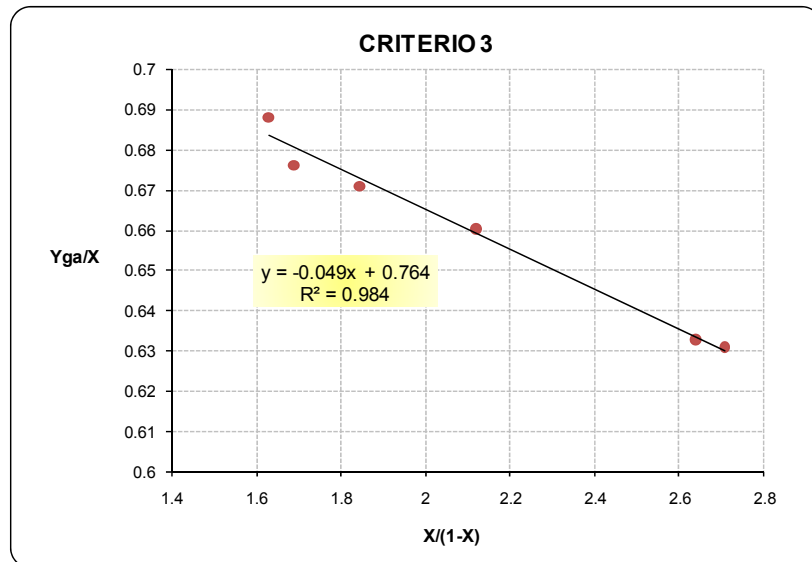
**Tabla 11.** Condiciones operacionales corridas reactor de planta piloto DCR.



**Figura 12a.** Criterio 1. "Linealidad entre la relación catalizador aceite C/O y la conversión de segundo orden  $X/(1-X)$ ."



**Figura 12b.** Criterio 2, “Relación lineal entre la severidad Voorhies y los rendimientos [%wt] de coque”.



**Figura 12c.** Criterio 3, “Relación lineal inversa entre la selectividad a gasolina y la conversión de segundo orden”.

#### 4.6. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS PLANTA PILOTO DCR.

La evaluación de los parámetros cinéticos del modelo de cinco pseudocomponentes requiere la integración numérica del conjunto de ecuaciones diferenciales presentado en el Capítulo 3 del presente documento y la superposición por medio de una restricción en la optimización del perfil de temperatura experimental.

El algoritmo de integración usado en la simulación fue el método de Runge-Kutta de cuarto orden implementado en la herramienta numérica **ode45** de MATLAB. Las ecuaciones diferenciales del modelo y la función objetivo fueron solucionadas y optimizadas respectivamente por el programa **parámetros323.m** desarrollado en este trabajo en MATLAB 2008. Los parámetros en el modelo DCR al igual que en el caso del reactor MAT fueron reparametrizados buscando obtener un valor numérico más uniforme entre ellos, la reparametrización obedece a la expresión siguiente:

$$X_{ij} = \exp(x_{i,j}) \quad (69)$$

Donde:

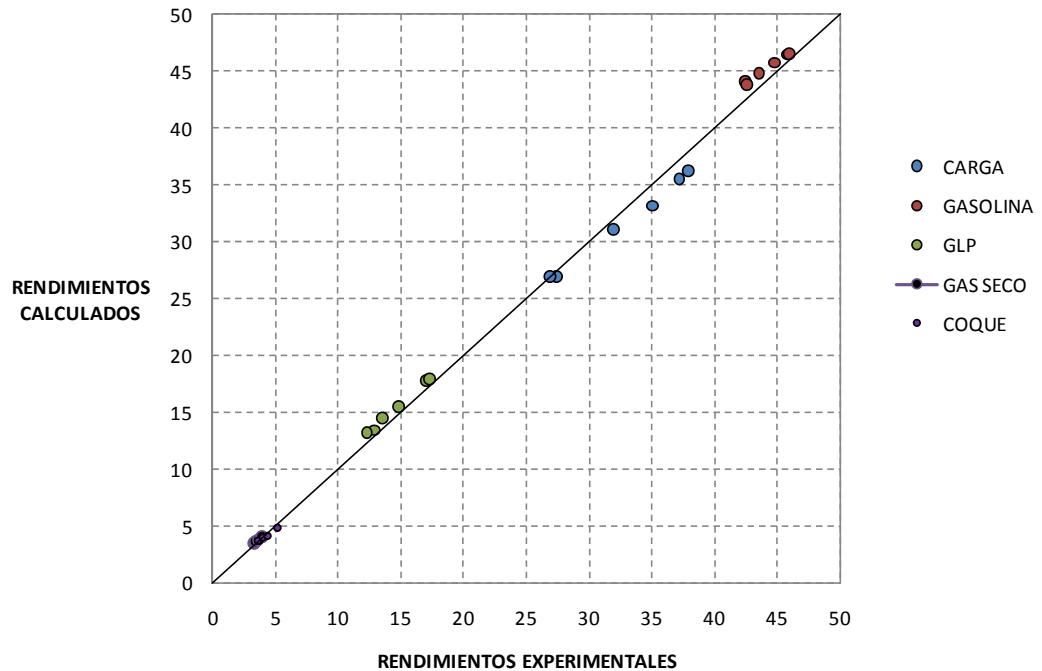
$X_{ij}$  toma el valor tanto del factor de frecuencia como de la energía de activación sin reparametrizar, y  $x_{ij}$  es el valor del parámetro reparametrizado.

Finalmente los parámetros cinéticos estimados desde la experimentación conjunta DCR y MAT son presentados en la Tabla 12, con sus respectivos intervalos de confianza. El cálculo de los coeficientes de transferencia de masa y energía así como de los calores de reacción, fue realizado a lo largo del reactor de tal forma que la variación de estos parámetros de transferencia se tuvo en cuenta durante el cálculo de los parámetros cinéticos.

La Figura 13 presenta la aproximación de los rendimientos calculados con el modelo para cada uno de los experimentos. En la Tabla 13 son referenciados los errores promedio relativos de los rendimientos calculados, tanto la figura como los valores de la tabla evidencian la buena correlación obtenida entre el modelo y la información experimental.

REACCIÓN	PARÁMETRO	INTERVALO DE CONFIANZA			
		$\beta$	$\beta-\Delta$	$\Delta$	$\beta+\Delta$
1----2	$A_{1,2} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	1.48E+03	1.40E+03	8.28E+01	1.57E+03
	$E_{1,2} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	6.70E+04	6.70E+04	8.43E+00	6.70E+04
1----3	$A_{1,3} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	4.80E+07	4.79E+07	1.13E+05	4.82E+07
	$E_{1,3} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	5.72E+04	5.71E+04	7.42E+01	5.73E+04
1----4	$A_{1,4} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	2.75E+02	-1.25E+02	4.00E+02	6.74E+02
	$E_{1,4} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	3.83E+04	-6.33E+07	6.33E+07	6.34E+07
1----5	$A_{1,5} [=] \text{ m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg cat} \cdot \text{s})$	3.57E+02	1.66E+02	1.91E+02	5.49E+02
	$E_{1,5} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	9.39E+04	9.39E+04	8.68E+00	9.40E+04
2----3	$A_{2,3} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	1.60E+06	1.60E+06	2.47E+02	1.60E+06
	$E_{2,3} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	5.04E+04	5.04E+04	2.81E+01	5.05E+04
2----4	$A_{2,4} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	7.92E-01	-3.38E+01	3.46E+01	3.54E+01
	$E_{2,4} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	1.08E+05	-6.73E+07	6.74E+07	6.76E+07
3----4	$A_{3,4} [=] \text{ m}^3/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$	1.00E+00	-5.95E+02	5.96E+02	5.97E+02
	$E_{3,4} [=] \text{ kJ}/(\text{kmol})$	4.83E+04	4.82E+04	7.79E+01	4.84E+04
$\forall$ reacciones	$\alpha [=] \text{ [kg cat/kg coque]}$	6.18E+02	6.02E+02	1.62E+01	6.34E+02

**Tabla 12.** Parámetros cinéticos estimados desde las corridas DCR y MAT.



**Figura 13.** Paridad entre los datos calculados y experimentales modelo DCR.

PSEUDOCOMPONENTE	% ERROR
Carga	1.141
Gasolina	0.270
GLP	0.765
Gas seco	0.329
Coque	0.015

**Tabla 13.** Errores relativos medios en los rendimientos calculados DCR.

En cuanto a la validez de los parámetros estimados, las energías de activación calculadas se encuentran en un rango de 38326.80 - 107848.47 [kJ/(kmol)] mientras los valores referenciados en literatura [152] para un conjunto catalizador-carga diferente es de 31946.81 - 72895.67 [kJ/(kmol)], esta comparación permite suponer que los valores en energías de activación estimados pueden ser correctos, aunque el estimado obedece a un valor que depende netamente del ajuste óptimo del modelo a los datos experimentales y como tal no puede dársele una interpretación física [153]. En cuanto al valor numérico de las energías de activación calculadas se encontró que la energía de activación de producción de Gas seco a partir de gasolina, es muy alta situación que puede llevarnos a suponer que dicha reacción no se está llevando a cabo. Pero como a estos parámetros no se les puede interpretar físicoquímicamente la conclusión anterior puede que no tenga validez.

PARAMETRO	LITERATURA (152)	CALCULADO
	[kJ/(kmol )]	[kJ/(kmol )]
E <sub>1,2</sub>	57320.03	66961.08
E <sub>1,3</sub>	52170.02	57176.39
E <sub>1,4</sub>	49406.60	38326.80
E <sub>1,5</sub>	31946.81	93941.57
E <sub>2,3</sub>	72895.67	50428.57
E <sub>2,4</sub>	42623.66	107848.47
E <sub>3,4</sub>	39734.63	48304.79

**Tabla 14.** Comparación Energías de activación calculadas y de literatura [152].

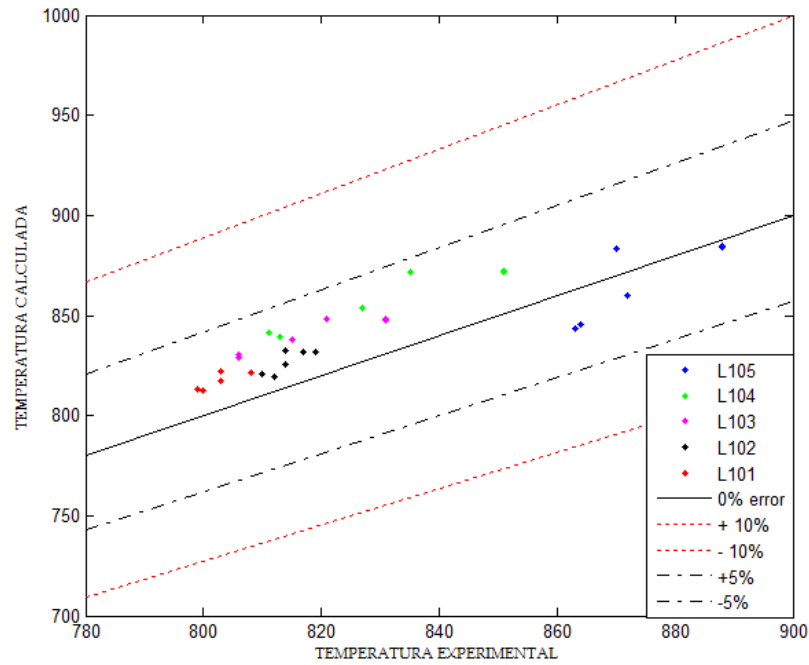
#### 4.7. APROXIMACIÓN DEL PERFIL DE TEMPERATURA EN EL RISER DCR

Los coeficientes de transferencia de calor fueron calculados partiendo de los procedimientos detallados en los Anexos 3 y 5. Los perfiles promedio de temperatura a lo largo del reactor de planta piloto DCR para mezcla catalizador-gases permiten comparar las temperaturas experimentales y las calculadas encontrando que el error relativo del cálculo de los estimados es menor a 4.5% ver Tabla 15. Es importante aclarar que la estimación de los parámetros cinéticos fue restringida a que el perfil de temperatura calculado teóricamente estuviese lo más cercanamente posible al perfil de temperatura experimental.

CORRIDA	% ERROR				
	L105	L104	L103	L102	L101
812	2.1	3.8	3.0	1.3	1.8
813	2.3	3.2	2.8	0.9	1.5
814	1.4	3.2	2.9	1.5	1.8
815	1.5	4.4	3.3	2.3	2.4
816	0.5	2.4	2.0	1.8	1.7
817	0.4	2.5	2.1	1.6	1.7

**Tabla 15.** Errores relativos medios en las temperaturas calculadas DCR.

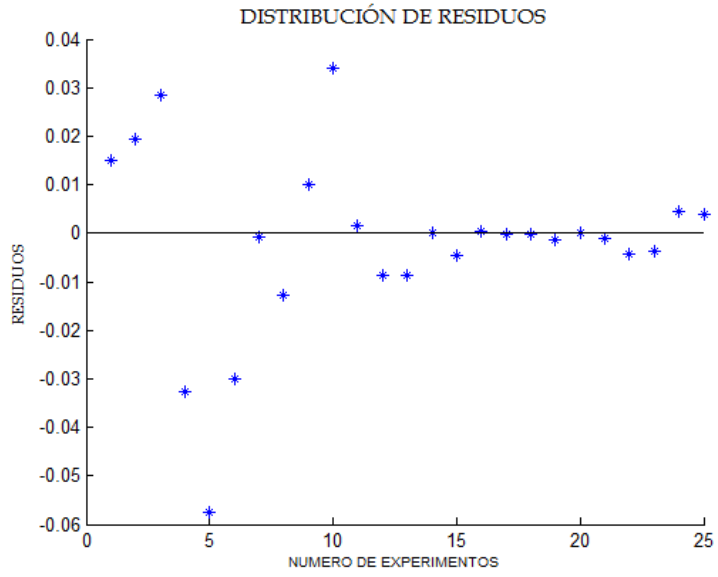
La aproximación en los resultados puede visualizarse en la gráfica 14, que representa una gráfica de paridad entre resultados experimentales y calculados, permitiendo deducir que la mayoría de los datos calculados de las temperaturas experimentales de las termocuplas en el reactor están sobreestimados en un rango del 5%, mientras que en la zona de contacto inicial del catalizador con la carga la temperatura tiende a subestimarse.



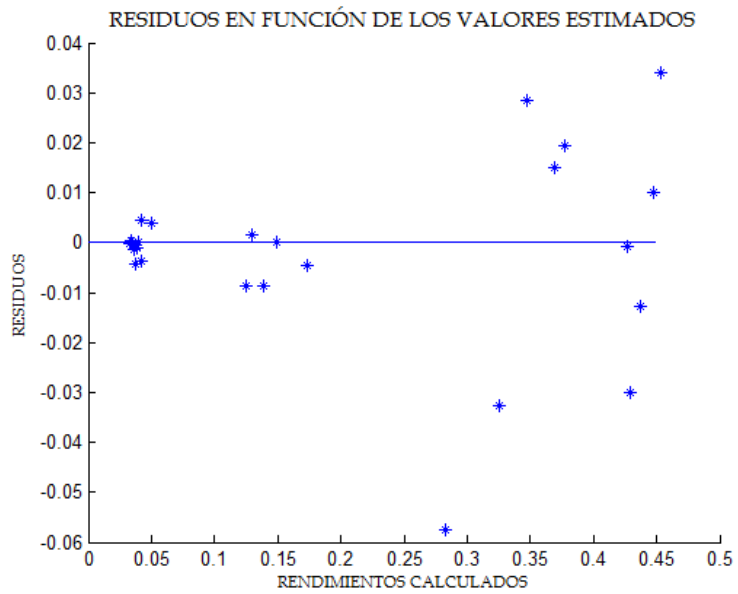
**Figura 14.** Paridad entre Temperatura calculada y experimental en el reactor DCR.

#### 4.8. DIAGNÓSTICO Y VALIDACIÓN DEL MODELO DCR

Los mismos criterios evaluados en la sección 4.4 para determinar si el modelo MAT seleccionado es adecuado para representar la unidad, fueron usados para evaluar la conveniencia en el uso del modelo desarrollado en este trabajo para el reactor de la unidad de planta piloto DCR. Las gráficas de verificación (ver Figuras 15 y 16) *no* muestran una tendencia clara de los residuos, por lo tanto, podría asegurarse que los residuos son aleatorios, situación que permite concluir que el modelo es adecuadamente seleccionado y el tratamiento de reparametrización de los parámetros no genera un comportamiento anormal a los residuos [151].



**Figura 15.** Análisis de los residuos modelo DCR.



**Figura 16.** Valor esperado de la respuesta y los residuos para el modelo DCR.

#### 4.9. ESCALADO DE LA INFORMACIÓN EXPERIMENTAL DCR A LA UNIDAD INDUSTRIAL

Partiendo de las ecuaciones del modelo adimensional deducidas en el del Capítulo 3 (ecuaciones 64 y 65) y la información obtenida desde las pruebas experimentales secciones 4.3 a 4.7, se realizó la estimación de los rendimientos en el reactor industrial, cuyo resultado sirve como información para la etapa de validación de la metodología de escalado desarrollada en esta investigación.

##### 4.9.1. Metodología de estimación de los rendimientos industriales

**Primero** se definió el modelo para el escalado partiendo de las ecuaciones adimensionadas del modelo de lecho transportado, reemplazando en éste las cantidades características del proceso en planta piloto por las cantidades características del proceso industrial. Luego se reemplazan los números de unidades de transferencia de masa y los números de unidades de transferencia de reacción del modelo DCR por los números correspondientes de la unidad UOPII, encontrados a partir de las relaciones de escala (63) y (64). Los números de unidades de transferencia de masa  $N_m$  y número de unidades de reacción  $N_{r,A,B}$  obedecen a las siguientes expresiones:

$$N_m = \frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_0) \quad (70)$$

$$N_{r,A,B} = \Lambda_{I A,B}^2 \quad (71)$$

Al ingresar las expresiones en las ecuaciones adimensionales del modelo de lecho transportado, en este caso adaptado a las características de la unidad industrial, se obtiene la expresión para el balance de masa de la especie  $i$  en la fase gaseosa y el balance de masa para la especie  $i$  en la superficie catalítica.

$$\left( v^* \frac{dw_i}{dz^*} \right) = \left[ N_m \left( \frac{\rho_s}{\rho} w_{icat} - w_i \right) \right] \quad (72)$$

$$v_{cat}^* \frac{dw_{icat}}{dz^*} = - \left[ N_m \left( w_{icat} - \frac{\rho}{\rho_s} w_i \right) \right] + \sum_{j=1}^{i-1} [w_{jcat}^{n_j}] \frac{N_{rji}}{\sqrt{x}} - \sum_{j=i+1}^N [w_{icat}^{n_i}] \frac{N_{rij}}{\sqrt{x}} \quad (73)$$

$$v_{cat}^* \frac{dw_{scat}}{dz^*} = \left[ w_{1cat}^2 \right] \frac{N_{r1,5}}{\sqrt{x}} \quad (74)$$

Las expresiones matemáticas de los balances de cantidad de movimiento (58), (59) y de energía (60) y (61) para los gases y el catalizador conservan su estructura.

**Segundo:** se calcularon los valores de unidades de transferencia de masa y energía al igual que los valores de los demás parámetros adimensionales en la unidad DCR, los valores de los parámetros adimensionales son listados en la Tablas 16, su orden de magnitud permite identificar, cuáles de los fenómenos físicos son los que más aportan a las diferentes expresiones adimensionales de los balances de masa, energía y calor, considerados los de mayor incidencia en los resultados del proceso, aunque en el caso del número adimensional  $\frac{G_{cat}}{\rho_{cat} \langle v_{in} \rangle (1-\varepsilon)}$  no es la norma, pues la importancia de

este parámetro radica en que hace parte de las condiciones frontera del sistema y es de vital importancia a la hora de definir el estado hidrodinámico del sistema.

**Tercero:** En esta etapa se parte de los valores de los números unidades de transferencia de masa y de reacción DCR para el cálculo de los rendimientos de productos a escala industrial. El modelo adimensional es entonces resuelto como un caso de simulación industrial y el escalado consiste en el uso de los parámetros adimensionales encontrados en DCR al reemplazar en el modelo los números de unidades de transferencia y de reacción así como el factor de escala encontrado. Los rendimientos experimentales y los rendimientos estimados mediante el escalado son presentados en la Tabla 17. Las condiciones experimentales de cada una de las corridas industriales así como las características del conjunto catalizador-carga para cada corrida industrial son presentadas en las Tablas 18, 19 y 20.

VALOR NUMÉRICO	GRUPO	VALOR NUMÉRICO	GRUPO
185.58	$\frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_0)$	699831.32	$\Lambda_{III\ 2,3} = -\frac{K_{23}\Delta H_{23}\rho_s\Phi(1-\varepsilon)L_0}{c_{Ps}T_{0s}\langle v_{in} \rangle_s}$
4987.81	$\Lambda^2_{I\ 12} = \frac{\Phi(1-\varepsilon)K_{12}}{\langle v_{in} \rangle/L_0} \left( \frac{\rho_s^2}{MW_1} \right)$	2.08E-118	$\Lambda_{III\ 2,4} = -\frac{K_{24}\Delta H_{24}\rho_s\Phi(1-\varepsilon)L_0}{c_{Ps}T_{0s}\langle v_{in} \rangle_s}$
2.54E-12	$\Lambda^2_{I\ 13} = \frac{\Phi(1-\varepsilon)K_{13}}{\langle v_{in} \rangle/L_0} \left( \frac{\rho_s^2}{MW_1} \right)$	155.017	$\Lambda_{III\ 3,4} = -\frac{K_{34}\Delta H_{34}\rho_s\Phi(1-\varepsilon)L_0}{c_{Ps}T_{0s}\langle v_{in} \rangle_s}$
963.42	$\Lambda^2_{I\ 14} = \frac{\Phi(1-\varepsilon)K_{14}}{\langle v_{in} \rangle/L_0} \left( \frac{\rho_s^2}{MW_1} \right)$	285681.28	$\Lambda_{III\ 1,5} = -\frac{K_{15}\Delta H_{15}\rho_s^2\Phi(1-\varepsilon)L_0}{MW_1c_{Ps}T_{0s}\langle v_{in} \rangle_s}$
392.25	$\Lambda^2_{I\ 15} = \frac{\Phi(1-\varepsilon)K_{15}}{\langle v_{in} \rangle/L_0} \left( \frac{\rho_s^2}{MW_1} \right)$	439.35	$\frac{h}{\rho_s C_{ps} \langle v_{in} \rangle} (aL_0)$
237.62	$\Lambda^2_{I\ 2,3} = \frac{\rho_s K_{23} \Phi(1-\varepsilon)}{\langle v_{in} \rangle / L_0}$	48320.82	$\frac{h}{\rho C_p \langle v_{in} \rangle} (aL_0)$
7.76E-121	$\Lambda^2_{I\ 2,4} = \frac{\rho_s K_{24} \Phi(1-\varepsilon)}{\langle v_{in} \rangle / L_0}$	0.927	$f \frac{L_0}{R_0}$
1.89	$\Lambda^2_{I\ 3,4} = \frac{\rho_s K_{34} \Phi(1-\varepsilon)}{\langle v_{in} \rangle / L_0}$	1.56	$f_s \frac{L_0}{R_0}$
357.54	$\frac{\rho_s}{\rho}$	0.18	$C_D \rho L_0 \frac{\varepsilon^{-2.65}}{(\rho_p - \rho) dp} \left  v^* - v_{cat}^* \right $
743602.24	$\Lambda_{III\ 1,2} = -\frac{K_{12}\Delta H_{12}\rho_s^2\Phi(1-\varepsilon)L_0}{MW_1c_{Ps}T_{0s}\langle v_{in} \rangle_s}$	25.89	$C_D \frac{(1-\varepsilon)L_0}{\varepsilon^{3.65}} \frac{\rho_p}{dp(\rho_p - \rho)} \left  v^* - v_{cat}^* \right $
7.14E-10	$\Lambda_{III\ 1,3} = -\frac{K_{13}\Delta H_{13}\rho_s^2\Phi(1-\varepsilon)L_0}{MW_1c_{Ps}T_{0s}\langle v_{in} \rangle_s}$	1.55	$\frac{Eu}{(1-\varepsilon)} = \frac{P_0}{\rho_{cat} \langle v_{in} \rangle^2 (1-\varepsilon)}$
462367.35	$\Lambda_{III\ 1,4} = -\frac{K_{14}\Delta H_{14}\rho_s^2\Phi(1-\varepsilon)L_0}{MW_1c_{Ps}T_{0s}\langle v_{in} \rangle_s}$	0.00021	$\frac{G_{cat}}{\rho_{cat} \langle v_{in} \rangle (1-\varepsilon)}$
185.58	$\frac{1}{Fr}$		

**Tabla 16.** Orden de magnitud de los números adimensionales que definen el sistema.

RENDIMIENTOS INDUSTRIALES					
PSEUDOCOMPONENTE	UNIDADES	12-oct-06	08-feb-07	12-feb-07	20-mar-07
Carga	%wt	23.08	23.28	22.59	24.16
Gasolina	%wt	48.43	47.41	47.54	48.03
GLP	%wt	17.94	19.13	19.09	17.93
Gas seco	%wt	4.45	3.94	4.41	3.26
Coque	%wt	6.11	6.24	6.36	6.61
RENDIMIENTOS ESCALADOS					
PSEUDOCOMPONENTE	UNIDADES	12-oct-06	08-feb-07	12-feb-07	20-mar-07
Carga	%wt	23.46	21.11	22.92	25.48
Gasolina	%wt	47.56	49.07	48.31	46.42
GLP	%wt	18.65	19.39	18.50	17.56
Gas seco	%wt	4.01	4.15	4.05	3.87
Coque	%wt	6.31	6.28	6.22	6.67

**Tabla 17.** Rendimientos estimados usando la metodología de escalado y rendimientos experimentales industriales.

Para la selección de las corridas de validación industriales se revisaron los siguientes criterios:

- **Condiciones Operacionales diferentes:** en la Tabla 19 son presentadas las condiciones operacionales de las corridas seleccionadas para validación y el intervalo de operación de la unidad con la misma carga de catalizador. Como se puede apreciar en la información suministrada por la Tabla 18, las condiciones operacionales se movieron en un amplio rango considerando el histórico del intervalo de operación de la unidad con el mismo tipo de catalizador.

CONDICIONES OPERACIONALES						INTERVALO
VARIABLE	UNIDADES	12-oct-06	08-feb-07	12-feb-07	20-mar-07	MIN - MAX
Temperatura de reacción	[°F]	980	986	988	990	973 - 990
Temperatura de Precaliente	[°F]	480	488	492	494	389 - 430
C/O	[kg cat/kg carga]	7.1	7.1	6.8	7.2	6.1 - 7.2
Flujo de carga	[kg/s]	46	53	52	46	46 - 66

**Tabla 18.** Condiciones operacionales de las corridas industriales de validación.

- **Similaridad en la carga:** ésta fue evaluada comparando las calidades de las cargas de las diferentes corridas industriales, las propiedades de las diferentes cargas son listadas en la Tabla 19. Como puede apreciarse las propiedades de las cargas son muy cercanas de tal forma que es posible asumir la igualdad entre este conjunto de cargas y la carga usada en el estudio (08-feb-07).

CARGAS COMBINADAS COMPACT					
PROPIEDAD	UNIDADES	12-oct-06	08-feb-07	12-feb-07	20-mar-07
Gravedad específica	[-]	0.93	0.92	0.92	0.93
Contenido de hidrógeno	[%wt]	12.02	12.14	12.17	12.08
Contenido de carbono	[%wt]	86.83	86.80	86.82	86.78
Contenido de nitrógeno total	[%wt]	0.21	0.18	0.17	0.21
Contenido de azufre total	[%wt]	0.71	0.71	0.67	0.72
Peso molecular	[kg/kmol]	462.84	448.00	443.44	466.92
Nitrógeno básico	[ppmw]	640.00	630.00	620.00	690.00
Carbón Conradson	[%wt]	1.93	1.58	1.66	2.15
Contenido de sodio	[ppm wt]	8.15	10.09	6.29	0.47
Contenido de níquel	[ppm wt]	3.96	1.94	2.13	3.77
Contenido de vanadio	[ppm wt]	7.24	4.45	4.49	5.76
Viscosidad a 100°C	[cSt]	15.44	12.08	11.21	15.92
V50	[-]	29.17	27.91	27.51	29.32
Curva de destilación simulada					
PFI- 450°F	[%wt]	0.00	0.00	0.00	0.00
450 - 750°F	[%wt]	7.51	8.54	9.62	8.51
750 °F más que la carga	[%wt]	80.31	76.68	75.00	77.64
1000 °F PFE	[%wt]	28.32	22.57	22.20	27.65
Distribución de aromáticos					
Mono Aromaticos	[%wt]	4.64	4.62	4.43	4.80
Di-Aromaticos	[%wt]	3.16	3.31	3.22	3.44
Tri-Aromaticos	[%wt]	3.42	3.54	3.39	3.68
Tetra plus aromaticos	[%wt]	3.76	3.06	3.08	3.53
Total aromaticos	[%wt]	14.98	14.53	14.12	15.45
Indice de anillos	[-]	41.68	40.21	39.90	41.09
UOPK	[-]	11.87	11.89	11.89	11.91

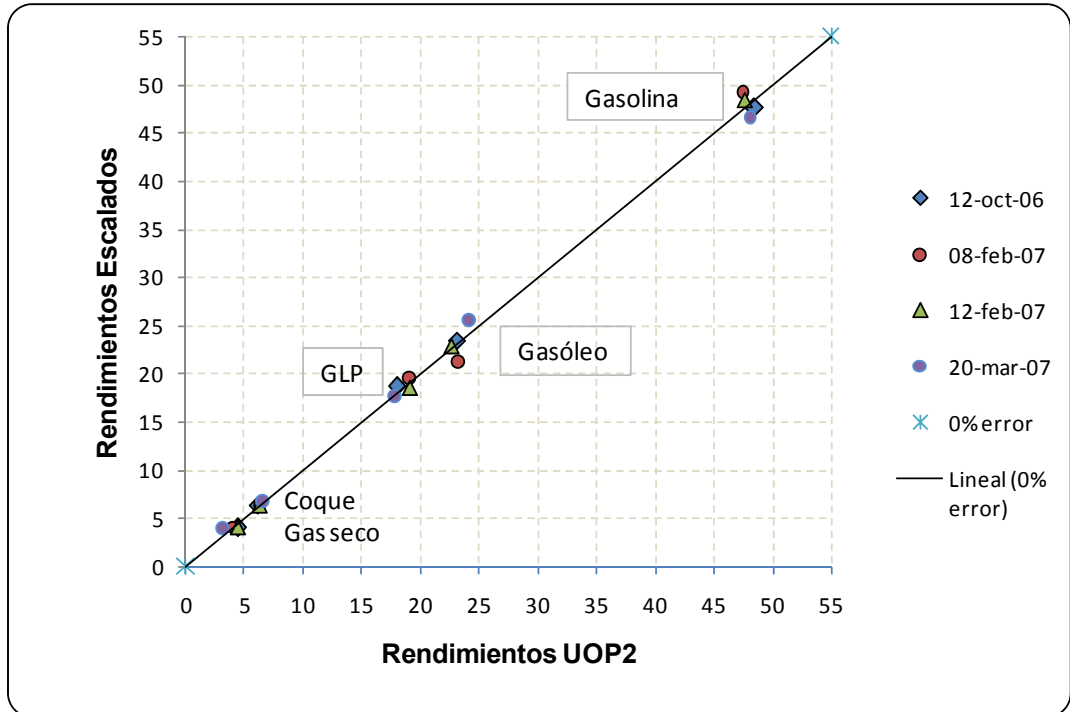
**Tabla 19.** Comparación de la calidad de la carga estudiada y las corridas industriales seleccionadas para la validación de la metodología.

- **Similaridad del catalizador:** éste criterio fue evaluado comparando la calidad del mismo tipo de catalizador a las diferentes corridas en el tiempo, como se puede apreciar en la información suministrada en la Tabla 20, las principales características del catalizador, como la microactividad, el área de la superficie de la matriz, el nivel de contaminantes entre otras corresponden a valores muy cercanos, sugiriendo similaridad catalítica.

CATALIZADOR DATOS DESDE COMPACT					
PROPIEDAD	UNIDADES	12-oct-06	08-feb-07	12-feb-07	20-mar-07
Tipo de catalizador	[-]	RESIDCAT® -1421	RESIDCAT® -1421	RESIDCAT® -1421	RESIDCAT® -1421
Catalizador total en la unidad	[short ton]	249.33	249.61	249.44	249.38
% de Adición	[%]	1	1	1	1
Distribución de tamaño de partícula					
0-20 micron	[%wt]	2	2	1	1
20-40 micron	[%wt]	14	15	14	8
40-60 micron	[%wt]	50	50	51	52
60-80 micron	[%wt]	0	0	0	0
80-105 micron	[%wt]	0	0	0	0
>105 micron	[%wt]	0	0	0	0
Tamaño promedio de partícula	[1e-6 m]	69	68	69	74
Contaminación del catalizador					
Contenido de nickel (Ni)	[ppm wt]	2622	2384	2307	2578
Contenido vanadium (V)	[ppm wt]	5176	4412	4355	4582
Contenido de antimony (Sb)	[ppm wt]	0	0	0	0
Contenido de Hierro (Fe)	[ppm wt]	4900	4900	4900	4800
Contenido de sodio (Na)	[ppm wt]	3300	3200	3300	3700
Tierras raras	[ppm wt]	4.91	5	5.08	5.22
Area total de superficie	[m2/g]	121	132	137	137
Area de superficie de la matriz	[m2/g]	30	30	30	30
Volumen de poro	[cm3/g]	0.37	0.37	0.37	0.4
Contenido zeolita	[%wt]	98	103	108	109
Densidad aparente	[lb/cf]	900	870	860	850
Microactividad	[%]	70	68	71	69
Factor de producción de hidrógeno	[-]	158	131	137	201
Factor de producción de coque	[-]	1.5	1.3	1.2	1.5
Factor de producción de gas	[-]	5.3	5.3	5.1	5.3

**Tabla 20.** Comparación de la calidad del catalizador de las corridas industriales seleccionadas para la validación de la metodología de escalado propuesta.

En esencia los resultados obtenidos en el escalado (ver Tabla 17) nos lleva a suponer que la metodología de escalado propuesta en esta investigación es válida, puesto que partiendo de la información de las corridas de planta piloto y MAT se encontró un conjunto de factores de escala y de unidades de transferencia y reacción que permitieron calcular con una modesta precisión los resultados industriales. La paridad entre datos medidos y calculados normalmente es más sencilla de apreciar desde una figura de paridad como la presentada en la Figura 17, donde es clara la concordancia entre los resultados escalados y los experimentales.



**Figura 17.** Paridad entre los resultados experimentales y los rendimientos estimados desde el escalado de la información DCR-MAT.

## 5. CONCLUSIONES

### ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS A PARTIR DE PRUEBAS CONJUNTAS EN LA UNIDAD DE LABORATORIO MICROREACTOR (MAT) Y REACTOR PLANTA PILOTO FCC (DCR)

- Los modelos de microreactor MAT [50] y de reactor de la unidad de planta piloto DCR [49], desarrollados en investigaciones UIS – ICP, debido a las consideraciones y simplificaciones en su planteamiento no pueden ser usados en el escalado de la información de planta piloto a planta industrial. Por esta razón se desarrollaron nuevos modelos de las unidades MAT y DCR matemáticamente más complejos pero que permiten obtener unos rendimientos escalados cercanos a los industriales.

### RELAJACIÓN DE CRITERIOS Y SIMILARIDAD PARCIAL

- Las ecuaciones adimensionales del modelo del reactor de planta piloto, muestran que es imposible alcanzar la similaridad total para dos reactores tubulares, puesto que para alcanzar ésta es necesario contar simultáneamente con similaridad en la mezcla, en la transferencia de calor y en la cinética, estas similaridades no es posible lograrlas debido a las diferencias en la estructura geométrica e hidrodinámicas a las diferentes escalas.
- Para poder mantener los mismos números de Damköhler II y con ellos la conversión en los reactores, se hace necesario conservar el tiempo de residencia y el perfil de temperatura axial en los reactores a diferente escala. Sin embargo para desarrollar el mismo perfil axial de temperatura es necesario mantener constante el perfil de temperatura radial. Esta situación se alcanza únicamente logrando una velocidad de dispersión radial de calor equivalente en los dos reactores, para lo cual, es necesario que permanezca constante el diámetro del reactor. Los anteriores requisitos son imposibles de alcanzar experimentalmente en este trabajo, lo que lleva a encontrar diferencias entre los rendimientos experimentales de planta industrial y los rendimientos estimados desde el escalado.

- Es posible obtener una relación de tiempos de residencia de los sólidos en el reactor de las dos diferentes escalas, de tal forma que la distribución de fracción local de volumen de sólidos, y la eficiencia de contacto gas-sólido a lo largo del reactor permitan llegar a una similaridad térmica y química. Este puede ser un método adecuado para estimar las condiciones experimentales óptimas de operación industrial en la unidad a escala piloto.
- Debido a los diferentes análisis del modelo adimensionado se encontró necesario abandonar la similaridad hidrodinámica entre reactores, logrando mantener las relaciones de eficiencia de contacto gas-sólido reduciendo los números adimensionales que definen la hidrodinámica al uso exclusivo de Froude y el número adimensional  $\frac{G_{cat}}{\rho_{cat} \langle v_{in} \rangle (1 - \varepsilon)}$ .

#### FACTORES DE ESCALADO Y ESCALADO DE RENDIMIENTOS

- Partiendo de los números adimensionales seleccionados, se encontró que la raíz cuadrada del factor de escala ( $x^{1/2}$ ) es proporcional a un tercio de la relación de viscosidades cinemáticas entre la fase gaseosa.
- Bajo las suposiciones de temperatura de reacción similar en las unidades a diferente escala y caída de presión despreciable, La constante de velocidad de reacción en el sistemas en estudio cambia con una relación  $1/\sqrt{x}$  con una variación en la longitud del reactor es  $1/x$ .
- El hecho de obtener un conjunto de rendimientos calculados mediante el escalado próximos a los resultados simulados industrialmente, permite concluir que la metodología de escalado propuesta y desarrollada es útil para el escalado de información de planta piloto a las diferentes unidades industriales.

## 6. RECOMENDACIONES

- Es conveniente realizar un diseño experimental más juicioso para el cálculo de los parámetros en microreactor MAT y planta piloto con el objetivo de encontrar un intervalo de operación de las dos unidades donde claramente se pueda validar la pertinencia de la asunción de este proyecto de igualdad en la energía de activación en las dos unidades.
- Es conveniente desarrollar un programa experimental y de escalado con diferentes conjuntos carga-catalizador que posean la información de desempeño de la unidad industrial, este estudio permitirá una validación más precisa de la metodología de escalado propuesta en este trabajo.
- Este estudio no cubre el análisis de la similaridad entre las unidades piloto e industrial cuando se tiene en cuenta la dinámica reactor- regenerador, por lo tanto una fase complementaria y necesaria para el escalado de información es la determinación de cómo la dinámica reactor- regenerador afecta los parámetros de escala encontrados y la metodología de escalado propuesta en esta investigación.
- El análisis de la ecuación de cantidad de movimiento, demuestra que para que el perfil de caída de presión sea similar en los dos reactores es necesario que los números de Euler modificado y los números adimensionales que relacionan la fuerza de fricción con la relación altura diámetro del reactor permanezcan constantes con la escala. Para lograr esto es necesario encontrar un equilibrio en las diferencias de las condiciones de presión y velocidad de entrada de la mezcla reaccionante y las diferencias geométricas y dimensiones del reactor de planta piloto y el reactor industrial, es conveniente realizar un estudio experimental que determine éstas equivalencias.

## 7. BIBLIOGRÁFIA

**BISIO, A. and KABEL, R.**, Scaleup of chemical processes: conversion from laboratory scale test to successful commercial size design, John Wiley & Sons, Canada, 1985.

**BOTTON, R.** Lits fluidizes pour l'industrie chimique. Extrapolation et amelioration des catalyseurs. *Oil & gas science and technology rev. IFP*, 2000, 55, p. 87 – 121.

**KNOWLTON, T. M.** , Scale-up of fluidized-bed hydrodynamics, *Powder Technology*, 2005, 150, p. 72 - 77.

**NG, S.; YANG, H.; WANG, J.; ZHU, Y.; FAIRBRIDGE, C. and YUI, S.**, Comparison of catalytic cracking performance between riser reactor and microactivity test (MAT) unit, *Energy & Fuels*, 2001, 15, p. 783 – 785.

## 8. BIBLIOGRAFÍA CITADA

- [1] Gao, J.; Xu, Ch.; Lin, S.; Yang G. , Advanced model for turbulent gas-solid flow and reaction in FCC riser reactor, *AIChE J.*, 1999, 45 (5), 1095 – 1111.
- [2] Gupta, R.; Kumar, V. Fluid catalytic cracking riser modeling in heat transfer mode. *Chemical Product and Process Modeling*, 2008, 3, 1 – 11.
- [3] Bollas, G.M.; Papadokonstadakis, S.; Michalopoulos, J.; Arampatzis, G.; Lappas, A.A.; Vasalos, I.A.; Lygeros, A., Using hybrid neural networks in scaling up an FCC model from a pilot plant to an industrial unit, *Chem. Eng. and Proc.*, 2003, 42, 697 – 713.
- [4] Gupta, A. and Rao, S., Effect of feed atomization on FCC performance: simulation of entire unit, *Chem. Eng. Sci.*, 2003, 58 4567 – 4579.
- [5] Landeghem, F. V.; Nevicato, D.; Pitault, L.; Forissier, M.; Turlier, P.; Derouin, C.; Bernard, J., Fluid catalytic cracking: modeling of an industrial riser. *Appl. Catal. A*, 1996, 138, (2),159.
- [6] Kumar, s.; Chadha, A; Gupta, R; Sharma, R., CATCRACK: a process simulator for an integrated FCC-regenerator system. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, 3737.
- [7] Dewachtere, N.V.; Santella, F.; Froment, G., Application of a single event kinetic model in the simulation of an industrial riser reactor for the catalytic cracking of vacuum gas oil., *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54, 3653 - 3660.
- [8] López Isunza, F., Dynamic modeling of an industrial fluid catalytic cracking unit, *Comp. Chem. Eng.*, 1992, 16 (suppl.) 139.
- [9] McFarlane, R. C.; Reineman, R.; Bartee, J.; Georgakis, C., Dynamic simulator for a model IV fluid catalytic cracking unit, *Comp. Chem. Eng.*, 1993, 17, 275.
- [10] Ali, H.; Rohani, S., Dynamic modeling and simulation of a riser-type fluid catalytic cracking unit, *Chem. Eng. Tech.*, 1997, 20, 118.
- [11] Arandes, J.; Azkoiti, M.; Bilbao, J.; de Lasa, H. Modeling FCC Unit under steady and unsteady-state conditions, *Can. J. Chem. Eng.* 2000, 78, 111.
- [12] López, F.; Alvarez, J.; Aguilar, R., A strategy to regulate temperature in FCC units with poor knowledge of Chemicals kinetics. *Comp. Chem. Eng.*, 1996, 20 (suppl.), 859.
- [13] Alvarez, J.; Aguilar, R.; López, F., Robust regulation of temperature in reactor-regenerator fluid catalytic cracking units. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35(suppl.), 1652.

- [14] Ali, H.; Rohani, S.; Corriou, J. P., Modeling and control of a riser type fluid catalytic cracking (FCC) unit, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 1997 75<sup>a</sup>, (1997) 401.
- [15] Lee, W.; Weekman, V., Advanced control practice in the chemical process industry: a view from industry, *AIChE J.*, 1976, 22, 27.
- [16] Theologos, K. N. and Markatos N. C., Advanced modeling of fluid catalytic cracking riser-type reactors, *AIChE J.*, 1993, 39, 1007 – 1017.
- [17] Theologos, K. N.; Nikou, I.; Lygeros, A.; Markatos N. C., Simulation and design of fluid catalytic cracking riser reactor, *AIChE J.*, 1997, 43, 486.
- [18] Das, A. K.; Baudrez, E.; Marin, G.; Heynderickx, G., Three-dimensional simulation of a fluid catalytic cracking riser reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, 2602 - 2617.
- [19] Gao, J.; Xu, C.; Lin, S.; Yang, G., Feedstock atomization effects on FCC riser reactors selectivity, *AIChE J.*, 2001, 47, 677.
- [20] Gates, B.C.; Katzer, J.R.; Schuit, G.C.A. Chemistry of catalytic process, New York: McGraw-Hill, 1979.
- [21] Farag, H.; Blasetti, A.; de Lasa, H., Catalytic cracking with FCCT loaded with tin metal traps. Adsorption constants for gas oil, gasoline, and light gases, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 3131 – 3140.
- [22] Weekman, Jr.; Vern, W.; Nace, D., Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving, and fluid bed reactors, *AIChE J.*, 1970, 16, 397-405.
- [23] Wei, J., and Prater, C.D., A new approach to first-order chemical reaction system, *AIChE J.*, 1963, 9, 77 - 81.
- [24] Lee, L.; Chen, Y.; Huang, T; Pan, W., Four lump kinetic models for fluid catalytic cracking process. *Can. J. Chem. Eng.*, 1987 a, 67, 615-619.
- [25] Yen, L.C.; Wrench, R.E.; Ong, A.S., Reaction kinetic correlation equation predicts fluid catalytic cracking coke yields, *Oil & Gas Journal*, 1988, 86, 67-70.
- [26] Larocca, M.; Ng, S.; de Lasa, H., Catalytic cracking of heavy gas oils: modeling coke deactivation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, 29(2), 171 - 180.
- [27] Coxon, P.G.; Bischoff, K.B., Lumping Strategy, 1 Introduction techniques and application of cluster analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, 26, 1239 - 1248.
- [28] Takatsuka, T.; Sato, S.; Morimoto, Y.; Hashimoto, H., A reaction model for fluidized-bed catalytic cracking of residual oil, *Int. Chem. Eng.*, 1987, 27(1), 107 - 116.
- [29] Jacob, S.M.; Gross, B., Voltz; S.E.; Weekman, V.W., Jr., A lumping and reaction scheme for catalytic cracking, *AIChE J.*, 1976, 22, 701 - 713.
- [30] Mao, X.; Weng, H.; Zhu, Z.; Wang, S.; Zhu, K., Investigation of the lumped kinetic model for catalytic cracking: III. Analyzing ligh oil feed and products and measurement

- of kinetic constants, 1985, *Acta Pet. Sin.* (Pet. Process Sect.), 1, 11, (ref. Gao et al., 1999)
- [31] Pitault, I.; Nevicato, D.; Forissier, M.; Bernard, J.R., Kinetic model on a molecular description for catalytic cracking of vacuum gas oil, *Chem. Eng. Sci.*, 49, (1994) 4249-4262.
- [32] Oliveira, L.L. "Estimação de Parâmetros e Avaliação de Modelos de Craqueamento Catalítico, M.Sc. Thesis (in Portuguese), University Federal do Rio de Janeiro, Brazil. (1987).
- [33] Liguras, D.K, and Allen, D.T, Sensitivity of octane number to catalytic cracking rates and feedstock structure, *AIChE J.*, 1990, 36(10), 1617-1621.
- [34] Feng, W.; Vynckier, E.; Froment, G.F., Single event kinetics of catalytic cracking. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32, 2997 - 3005.
- [35] Vynckier, E. and Froment, G.F, Modeling of the kinetics of complex processes based upon elementary steps. In kinetic and thermodynamic lumping of multicomponent mixtures, Edited by Astarita, G, and Sandler, S.I., 1991.
- [36] Dewachtere, N.V.; Santaella, F.; Froment, G.F., Application of a single event kinetic model in the simulation of an industrial riser reactor for the catalytic cracking of vacuum, *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54, 3653-3660
- [37] Froment, G.F. The kinetics of complex catalytic reactions, *Chem. Eng. Sci.*, 1987, 42, 1073 - 1087.
- [38] Froment, G.F. Rev. Modélisation cinétique des réactions catalytiques complexes kinetic modeling of complex catalytic reactions, *Oil & Gas Science and Technology*, 1991, 46, 491 - 500.
- [39] Froment, G.F. Kinetics and reactor design in the thermal cracking for olefins production, *Chem. Eng. Sci.*, 1992, 47, 9 - 11, 2163 - 2177.
- [40] Sugungun, M.; Kolesnikov, I. M.; Vinogradov, V.M.; Kolesnikov, S. I., Thermodynamic and kinetic modeling of FCC process, International symposium in catalysis and process of heavy oil conversion, 213<sup>th</sup> National meeting, American chemical society, San Francisco, C.A., pp 457 – 460, 1997.
- [41] Pruski, J. Pekediz, A.; de Lasa, H., Catalytic cracking of hydrocarbons in a novel riser simulator: lumps adsorption parameters under reaction conditions, *Chem. Eng. Sci.* 1996, 51(10), 1799 – 1806.
- [42] Martignoni, W. Modeling and simulation of FCC riser reactors: and heterogeneous approach, Thesis PhD, The University of Western Ontario, 1998.

- [43] Shuurmans, H. J.; Measurements in a commercial catalytic cracking unit, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1980, 19, 267- 271.
- [44] Derouin, C.; Nevicato, D.; Forissier, M.; Wild, G.; Bernard, J. R., Hydrodynamics of riser units and their impact on FCC operation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 4504 – 4515.
- [45] Peixoto, F.C.; de Medeiros, J.L., Reactions in multi indexed continuous mixtures: Catalytic cracking of petroleum fractions, *AIChE J.*, 2001, 47, 935-947.
- [46] Bidabehere, C.M.; Sedran, U., Simultaneous diffusion, adsorption, and reaction in fluid catalytic cracking catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001,40, 530-535.
- [47] Govindhakannan, J.; Riggs, J., On the construction of a continuous concentration – reactivity function for the continuum lumping approach. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46, 1653 – 1656.
- [48] Ancheyta, J.; López, F.;Aguiar, E., 5- Lump kinetic model for gas oil catalytic cracking, *Appl. Cata. A. General*, 1999, 177, 227 – 235.
- [49] Guerra, O.; Montagut, S., Estimación de los parámetros cinéticos de un modelo de 5 pseudocomponentes para el craqueo catalítico fluidizado (FCC) con datos de planta piloto. Tesis (Ingeniería Química) Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga Colombia. 2005.
- [50] Reina, E.; Vega, J. Modelamiento teórico de un reactor de lecho fijo en estado no estacionario para la ruptura catalítica y la desactivación de cargas. Tesis de pregrado Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. 2005
- [51] Theologos, K. N. and Markatos N. C., Advanced modeling of fluid catalytic cracking riser-type reactors, *AIChE J.*, 1993, 39, 1007 – 1017.
- [52] Fligner, M.; Schipper, P.H.; Sapre, A.V.; Krambeck, F.J., Two phase cluster model in riser reactors: Impact of radial density distribution on yields, *Chem. Eng. Sci.*, 1994, 49, 5813 - 5818.
- [53] Xu, B.H.; Yu, A.B., Numerical simulation of the gas-solid flow in a fluidized bed by combining discrete particle method with computational fluid mechanics, *Chem. Eng. Sci.*, 1997, 52, 2785 - 2809.
- [54] Gupta, A. and Rao, S., Model for the performance of a fluid catalytic cracking (FCC) riser reactor: effect of feed atomization, *Chem. Eng. Sci.*, 2001, 56 4489 – 4503.
- [55] Voories, A., Carbon formation on catalytic cracking, *Ind. Eng. Chem.*, 1945, 37, 318 -322.
- [56] Wojciechowski, B.W., A theoretical treatment of catalyst decay. *Can. J. Chem. Eng.* 1968, 46, 48 - 52.

- [57] Wojciechowski, B.W., The kinetic foundation and practical application of the time on stream theory of catalyst decay, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 1974, 9, 79 - 113.
- [58] Gross, B.; Nace, D.M.; Voltz, S.E., Application of a kinetic model for comparison of catalytic cracking in fixed bed microreactor and a fluidized dense bed, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1974, 13, 199 - 203.
- [59] Moustafa, T. M.; Froment, G. F. , Kinetic modeling of coke formation and deactivation in the catalytic cracking of vacuum gas oil, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 25, 4214.
- [60] D. Kunii, O. Levenspiel, Fluidization engineering, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, 1991.
- [61] Knowlton, T. M. et al, Fluidization solids handling and processing, Cap. 2, Edited by Wen Ching Yang, 1999.
- [62] Yates, J., Fundamentals of fluidized-bed chemical process, Butterworths Monographs in Chemical Engineering, 1983.
- [63] Abba, I. A.; Grace, J. R.; Bi, H. T., Variable-gas-density fluidized bed reactor model for catalytic processes, *Chem. Eng. Sci.*, 2002, 57, 4797 – 4807.
- [64] Grace, J. R.; Abba, I. A.; Bi, H.; Thompson, M. L. Fluidized bed catalytic reactor modeling across the flow regimes, *Can. J. Chem. Eng.*, 1999, 77, 305 - 311.
- [65] Theologos, K.N., Lygeros, A.I., Markatos, N.C. Feedstock atomization effects on FCC riser reactors selectivity. *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54, 5617 - 5625.
- [66] Berry, T. A. ; McKeen, T. R.; Pugsley, T. S.; Dalai, A. K. , Two-dimensional reaction engineering model of the riser section of a fluid catalytic cracking unit, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, 5571 - 5581.
- [67] Klinzing, G. E., Vertical pneumatic transport of solids in the minimum pressure drop region, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1979, 18 (3), 404 - 408.
- [68] Gupta, R. K.; Kumar, V.; Srivastava, V. K., A new generic approach for the modeling of fluid catalytic cracking (FCC) riser reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 2007, 62, 4510 – 4528.
- [69] Knowlton, T. M. et al, Scale-up of fluidized-bed hydrodynamics, *Powder Technology*, 2005, 150, 72 - 77.
- [70] Euzen, J. P.; Trambouze P.; Wauquier J.P. Méthodologie pour l'extrapolation des procédés chimiques. Institut Francais du Pétrole Publications. Editions Technip, 1993.
- [71] Zlokarnik, M., Scale-up in chemical engineering, Wiley-VCH, 2005.
- [72] Bisio, A.; Kabel, R., Scaleup of chemical processes: conversion from laboratory scale test to successful commercial size design, John Wiley & Sons, Canada, 1985.

- [73] Werther, J.; Hartge, E., Modelling of fluidized bed reactors, *International Journal of Chem. React. Eng.*, 2003, 1, Paper 1.
- [74] Wen Ching Yang, Fluidization solids handling and processing, Glicksman, L., Cap. 1, William Andrew Inc. 1999.
- [75] Avidan, A.; Edwards, M.; Owen, H., 50 years of catalytic cracking, *Oil and Gas Journal*, 1990, 33.
- [76] Botton, R. Lits fluidizes pour l'industrie chimique. Extrapolation et amelioration des catalyseurs. *Oil & gas science and technology rev. IFP*, 2000, 55, 87 – 121.
- [77] Kelkar, V.V; Ng, K. M., Development of fluidized catalytic reactors screening and scale-up, *AIChE J.*, 2002, 48 (7), 1498 – 1518.
- [78] Broadhurst, T. E. Particle oscillation in fluidized beds, Chapter 25, Encyclopedia of Fluid Mechanics, vol 4, Gulf Publishing Company, Houston, 1986.
- [79] Fan, L. T.; Tho-Ching, H.; Hiraoka, S., Pressure fluctuations in a fluidized bed, *AIChE J.*, 1981, 27, 388 - 396.
- [80] Svoboda, K.; Cermak, J.; Hartman, M.; Drahos, J.; Selucky, K., Pressure fluctuations in gas-fluidized beds at elevated temperatures, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1983, 22, 514 - 520.
- [81] Segarra, M. A., Dinámica no lineal en lechos fluidizados, Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1996.
- [82] Karamavruç, A. I.; Clark, N. N. Local differential pressure analysis in a slugging bed using deterministic chaos theory, *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 52 (3), 357 - 370.
- [83] Coualoglou C. A.; Tavlarides L. L., Drop size distributions and coalescence frequencies of liquid-liquid dispersions in flow vessels, *AIChE J.*, 1976, 22 (2), 289 – 297.
- [84] Lockett M. J.; Safekourdi A. A., Light transmission through bubble swarms, *AIChE J.*, 1977, 23 (3), 395 – 398.
- [85] El-Sayed A. H.; Ishigaki I.; Rabie A.; Dessouki A. M.; Okamoto J., The study on radiation grafting of acrylic acid onto fluorine-containing polymers. IV. Properties of membrane obtained by preirradiation grafting onto poly (tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene), *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, 28 (4), 1465 – 1479.
- [86] Barnea D.; Shoham O.; Taitel Y., Flow pattern transition for vertical downward two phase flow, *Chem. Eng. Sci.*, 1982, 37, 741-744.
- [87] Werther, J., Measurement techniques in fluidized beds, *Powder technology*, 1999, 102, 15 - 36.

- [88] Lancia, A., Nigro, R., Volpicelli, G.; Santoro, L., Transition from slugging to turbulent flow regimes in fluidized beds detected by means of capacitance probes, *Powder Technology*, 1988, 56, 49 – 56.
- [89] Stringer, J., Is a fluidized bed a Chaotic Dynamic System?, *Proc. 10th Int. Conf. On Fluid. Bed Combustion*, 1989, 1, 265-272.
- [90] Daw, C.S., William, F. L., Darryl, J.D., Clapp, N. E. Jr., (1990) Chaotic characteristics of a complex gas-solids flow, *Phys. Rev. A*, 41, 1179-1181.
- [91] Vander Stappen, M. L.; Schouten, J. C.; Van den Bleek, C. M., Application of deterministic chaos theory in understating the fluid dynamics behaviour of gas-solids fluidization, *AIChE Sym. Ser.*, 1993, 89, 91 - 102.
- [92] Hay, J. M.; Nelson, B. H.; Briens, C. L.; Bergougnou, M. A., The calculation of the characteristics of a chaotic attractor in a gas-solid fluidized bed, *Chem. Eng. Sci.*, 1995, 50, 373 - 380,
- [93] Huiling, L.; Gidaspow, D.; Bouillard, J. X., Dimension measurements of hydrodynamic attractors in circulating fluidized beds, *AIChE Sym. Ser.*, 1995, 91, 103 - 110.
- [94] Schouten, J. C., Zijerveld, R. C. y Van den Bleek, C. M. Scale-up of bottom bed dynamics and axial solids-distribution in circulating fluidized beds of Geldart-B particles, *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54, 2103 - 2112.
- [95] Schouten, J.C; Vander Stappen, M. L. M.; Van den Bleek, C. M., Scale-up of chaotic fluidized bed hydrodynamics, *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51, 1991 - 2000.
- [96] Van Wachem, B. G. M.; Schouten, J. C.; Krihsna, R.; Van den Bleek, C. M., Validation of the eulerian model simulated dynamic behaviour of gas-solid fluidized beds, *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54, 2141 - 2149.
- [97] Van Ommen, J.R.; Coppens, M. O.; Van den Bleek, C. M.; Schouten, J. C.; Early warning of agglomeration in fluidized beds by attractor comparison, *AIChE J.*, 2000, 46, 2183 - 2197.
- [98] Lothar, R., Haiwen, Y., (2000) Neural networks for on-line prediction and optimization of circulating fluidized bed process steps, *Powder Technology*, 2000, 111, 123 - 131.
- [99] Martinez Pons, J.A., Aplicación de las teorías del caos determinista al estudio de lechos fluidizados gas-sólido, Tesis Doctoral, Universidad de Alcalá de Henares, 2000.
- [100] Johnsson, F.; Zijerveld, R.C.; Schouten, J.C.; Van den Bleek, C.M.; Lecknera, B.; Characterization of fluidization regimes by time-series analysis of pressure fluctuations, *Int. J. Multiphase Flow*, 2000, 26, 663 - 715.

- [101] Lim, K. S.; Argarwald, P. K.; O'Neill, B. K., Measurement and modelling of bubble parameters in atwo dimensional gas-fluidized bed using image analysis, *Powder Technol.*, 1990, 60, 159 - 171.
- [102] Levenspiel, O., G/S reactor models-packed beds, bubbling fluidized beds, turbulent fluidized beds and circulating (fast) fluidized beds, *Powder Technol.*, 2002, 122, 1 - 9.
- [103] Van de Bleek, C. M., Schouten, J. C., Can deterministic chaos create order in fluidized-bed scale up?, *Chem. Eng. Sci.*, 1993, 48, 2367 - 2373.
- [104] Villa Briongos, J., Estudio de la dinámica caótica de lechos fluidizados sólido/gas, Tesis doctoral, Universidad de Alcalá de Henares, 2004.
- [105] Hovmand, S.; Davidson, J., Fluidization, Davidson and Harrison eds., Academic Press, London, 1971.
- [106] Knowlton, T.M. and Reddy, S.B., Hydrodynamic scale-up of circulating fluidized beds. 2007 ECI conference on the 12th international conference on fluidization - new horizons in fluidization engineering, Vancouver, Canada, Editors: Franco Berruti, The University of Western Ontario, Xiaotao (Tony) Bi, The University of British Columbia, Todd Pugsley, University of Saskatchewan, (2007), P2.
- [107] Ancheyta, J.J.; Lopez, I.H.; Aguilar, R.E.; Moreno, M.J., A strategy for kinetic parameter estimation in the fluid catalytic cracking process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 5170-5174.
- [108] Quiroga, O.D.; Gottifredi, J. Avances en la determinación de parámetros cinéticos en sistemas de reacciones químicas complejas. *CONICET*, Argentina, 1982.
- [109] Sapre, A. V., Translation of Laboratory Fluid Cracking Catalyst Characterization Tests to Riser Reactors, Mobil Research and Development Corporation, 1991.
- [110] Maya-Yescas, R.; Leon-Becerril, E.; Salazar-Sotelo, D. Cálculo de cinéticas instantáneas a partir de datos semicontinuos de laboratorio. *Revista Mexicana de ingeniería Química*, 2004, 3, 233 – 239
- [111] Jiménez, G.; Aguilar, R.; León, E.; Maya, R., Scaling-up of instantaneous data of complex kinetics, *Fuel*, 2007, 86, 1278-1281.
- [112] Cerqueira, H.; Biscaia E.; Aguiar, E., Mathematical modeling of deactivation by coke formation in the cracking of gasoil, *Studies in Surface Sci. Catalysis*, 1997a, 111, 303 - 310.
- [113] Cerqueira, H.; Biscaia E.; Souza-Aguiar, E.F., Mathematical modeling and simulation of catalytic cracking of gasoil in a fixed bed coke formation, *Appl. Catal. A General*. 1997b, 164 (1-2), 35 - 45.

- [114] Ng, S.; Wang, J.; Zhu, Y.; Zheng, L.; Ding, F.; Yang, L.; Fairbridge, C., A new approach to determining product selectivity in Gas oil cracking using a four-lump kinetic model, *Energy & Fuels*, 2004, 16, 593 – 600.
- [115] Boock, L.; Zhao, X., Recent advances in FCC catalyst evaluations: MAT vs. DCR pilot plant results. American Chemistry Society, Division of petroleum chemistry, En: Fluid Cracking Catalysts, Edited by Mario Occelli and Paul O'Connor, 1996.
- [116] Maya-Yescas, R.; Leon-Becerril, E.; Salazar-Sotelo, D. Translation of MAT kinetic data to model industrial catalytic cracking units, *Chem. Eng. Tech.*, 2004, 27(7), 777 – 780.
- [117] Ng, S.; Yang, H.; Wang, J.; Zhu, Y.; Fairbridge, C.; Yui, S., Comparison of catalytic cracking performance between riser reactor and microactivity test (MAT) unit, *Energy & Fuels*, 2001, 15, 783 – 785.
- [118] Mo, W.; Hadjigeorge, G.; Khouw, F.; Van Der Werf, R.; Muller, F., FCCU process modelling and development in Shell, *Hydrocarbon Asia*, 2002, 30 - 42.
- [119] Catalytic Cracking Process Guide. OGRC Process Guide. Shell International Oil Products B. V. Last Updated 2002.
- [120] Petroleum refining process correlations. HPI Consultants, Inc. Revised Edition 1987.
- [121] Dávila, Aura Cecilia, Modificación de la unidad de microactividad (MAT) para la evaluación de catalizadores de ruptura catalítica con cargas pesadas. Tesis MSc. Universidad Industrial de Santander, 1998.
- [122] Mears, D. E., Tests for transport limitation in experimental catalytic reactors, *Ind. Eng. Process Des. Develop.*, 1971, 10, 541 - 547.
- [123] Kulkarni, B. D.; Doraiswamy, L. K., Estimation of effective transport properties in Packed bed reactors, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1980, 22 (3), 431 - 483.
- [124] Hari, C.; Balaraman, K. S.; Balakrishnan, A. R., *Chem. Eng. Technol.*, 1995, 18, 364 – 369.
- [125] Finlayson, B. A., Packed bed reactor analysis by orthogonal collocation, *Chem. Eng. Sci.*, 1971, 26, 1081 – 1091.
- [126] Himmelblau, D. M.; Bischoff, K. B., Process Analysis and Simulation, Wiley, New York, 1965.
- [127] Haider, A.; Levenspiel, O., Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles, *Powder Technology*, 1989, 58, 63 – 70.

- [128] Han, In-Su; Chung, Chang-Bock, Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process. Part I: Process modeling, *Chem. Eng. Sci.*, 2001, 56, 1951 - 1971.
- [129] ASTM –D 3907-03, Annual Book of ASTM Standards, 2003, ps. 1 – 6.
- [130] ASTM –D 5154-05, Annual Book of ASTM Standards, 2005, ps. 1 – 8.
- [131] Tallmadge, J. A., Withdrawal of flat plates from power law fluids, *AIChE J.*, 1970, 16, 925.
- [132] Haughey, D. T.; Beveridge, S. G., Local voidage variation in a randomly packed bed of equal-sized spheres, *Chem. Eng. Sci.*, 1966, 21, 905.
- [133] McCabe, W. L.; Smith, J. C., Unit Operations of Chemical Engineering. 3<sup>a</sup> ed. Mc Graw-Hill, Nueva York, 1976.
- [134] Osorio, J. P. Soporte proyecto modelamiento FCC y correlaciones fisicoquímicas de gasóleos. Instituto Colombiano del Petróleo ICP, Unidad de Investigaciones UIN, Informe Anual de Investigaciones 2004 (Informe Interno). Piedecuesta Diciembre 2004.
- [135] Detamore, M. S.; Swanson, M. A.; Frender, K. R.; Hrenya, C. M., A kinetic-theory analysis of the scale-up of circulating fluidized beds. *Powder Technology*, 2001, 116, 190 – 203.
- [136] Grace, J. R.; Avidan, A. A.; Knowlton, T. M. Circulating fluidized beds. Blackie Academic & Professional, Londres, 1997.
- [137] Bolas, G. M., Modelling small-diameter FCC riser reactors. A hydrodynamics and kinetic approach., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41(22), 5409 - 5419.
- [138] Klinzing, G. E., Vertical pneumatic transport of solids in the minimum pressure drop region. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1979, 18 (3), 404 - 408.
- [139] Berry T. A., Two-dimensional reaction engineering model of riser section of a fluid catalytic cracking unit. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43 (43), 5571 – 5581.
- [140] Satterfield, C. N.; Sherwood, T. K., The role of diffusion in catalysis, Addison-Wesley, 1963.
- [141] Nelson, W. L. Petroleum refinery engineering. Tokyo: McGraw-Hill.1958, Wesley publishing company, Massachusetts, 1963, 29 - 43.
- [142] American Petroleum Institute (API), Technical data book petroleum refining, Sixth edition 1997.
- [143] Kulkarni, B. D.; Doraiswamy, L. K., Estimation of effective transport properties in Packed bed reactors, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1980, 22 (3), 431-483.

- [144] Villafuerte, E. F.; Aguilar, R.; Maya, R., Cambio de los coeficientes de transferencia en reactores de desintegración catalítica. *Revista mexicana de ingeniería química*, 2003, 63 – 68.
- [145] Gupta, R. S., Modeling and simulation of fluid catalytic cracking unit, Thapar Institute of Engineering and Technology, Deemed University, India, 2006.
- [146] Reza, S., Fluid catalytic cracking handbook, second edition, Gulf professional publishing, 2000.
- [147] Austin, G. T., Shreve's chemical process industries, Fifth edition, McGraw-Hill, 1984.
- [148] Constantinides, A.; Mostoufi, N., Numerical methods for chemical engineers with MATLAB applications. Prentice Hall PTR, 1999.
- [149] Van der Meer, E.H.; Thorpe, R.B. and Davidson, R.B., Dimensionless groups for practicable similarity of circulating fluidized beds., *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54, 5369 – 5376.
- [150] Horio, M.; Nonaka, A.; Sawa, Y. and Muchi, I., A new similarity rule for fluidized bed scale-up., *AIChE J.*, 1986, 32 (9), 1466 -1482.
- [151] Box, G.; Hunter, W. Hunter, J. S. , Estadística para investigadores, introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos, Editorial Reverté S. A. Barcelona, 1993.
- [152] Ancheyta, J.; Sotelo, R., Estimation of kinetic constants of a five-lump model for fluid catalytic cracking process using simpler sub-models, *Energy & Fuels*, 2000, 14, 1226-1231.
- [153] Blasetti, A.; Multitubular reactor exchanger for FCC: design and kinetic modeling, The University of Western Ontario, 1994.
- [154] Boyadjiev, C.; Diffusion models and scale-up, *Thermal Science*, 2005, 9 (9), 43 – 72.
- [155] Van Greem, K.; Zajdlík, R.; Reyniers, M.; Marin, G. B., Dimensional analysis for scaling up and down steam cracking coils, *Chem. Eng. Journal*, 2007, 134, 3 – 10.
- [156] Foscolo, P. U.; Gilibaro, L. G.; Pistone, L.; Piccolo, V., Scaling relations for fluidization: the generalized particle bed model, *Chem. Eng. Sci.* 1990, 45 (6), 1647 - 1851.
- [157] Glicksman, L. R.; Hyre, M., Scale models of fluidized bed combustor: simplification of the scaling laws over all flow regimes from bubbling to circulating flow and the scaling of heat transfer, *Association for information and image management*, 1992, 1 – 11.

[158] Teplitskiy, Yu. S.; Ryabov, G. A., Scaling in a circulating fluidized bed: particle concentration and heat transfer coefficient in a transport zone, *International journal of heat and mass transfer*, 1999, 42, 4065 – 4075.

[159] Maya, R.; Salazar, D.; Mariaca, E.; Rodríguez, S.; García, L., Fluidized-bed catalytic cracking units emulation in pilot plant. *Revista mexicana de ingeniería química*, 2006, 5, 97 – 103.

## ANEXO 1. NOMENCLATURA

$Re_p$	Reynolds en términos del diámetro de la partícula catalítica, [-]
$L$	Longitud del lecho catalítico, [L]
$d_p$	Diámetro de partícula, [L]
$x$	Conversión de la carga.
$n$	Número de moles a la salida del reactor, [MOL]
$D_R$	Diámetro del reactor, [L]
$Pe_{\min}$	Número de Peclet mínimo, [-]
$h_w$	Coefficiente de transferencia de calor por conducción con la pared del tubo, [FL/L <sup>2</sup> θT]
$k_e$	Conductividad térmica radial efectiva del lecho, [FL/L <sup>2</sup> θ(T/L)]
$(-\Delta H)$	Entalpía gastada en las reacciones de ruptura catalítica, [FL/MOL]
$(-r)$	Velocidad de reacción global del proceso, [θ <sup>-1</sup> ]
$\beta$	Coefficiente $\beta = 0,1$ que representa la máxima diferencia de temperatura que puede existir dentro de la partícula con respecto a la temperatura superficial de la misma.
$k_p$	Conductividad de la partícula de catalizador, [FL/L <sup>2</sup> θ(T/L)]
$T_s$	Temperatura de la superficie del sólido, [T]
$\gamma$	Factor adimensional que expresa la sensibilidad de la reacción a la temperatura.
$h$	Coefficiente de transferencia de calor entre el fluido y la superficie catalítica, [FL/L <sup>2</sup> θT]
$E$	Energía de activación, [FL/MOL]
$T_b$	Temperatura del lecho catalítico, [T]
$T_w$	Temperatura (absoluta) en la pared del reactor, [T]
$w_i$	Fracción másica del pseudocomponente $i$ en la fase gaseosa, [-]
$Xm_i$	Fracción molar del pseudocomponente $i$ en la fase gaseosa, [MOL <sub><math>i</math></sub> /MOL <sub>T</sub> ]

$\rho$	Densidad de la mezcla de vapores de hidrocarburos reaccionantes, [M/L <sup>3</sup> ]
$v$	Velocidad de la mezcla gaseosa, [L/ $\theta$ ]
$v_{im}$	Coefficiente estequiométrico de la reacción $m$ , [-]
$MW_i$	Peso molecular de la especie $i$ reaccionante, [M/MOL]
$\mathfrak{R}_m$	Velocidad de reacción, [MOL/L <sup>3</sup> $\theta$ ]
$R_g$	Constante de los gases, [FL/ MOL T]
$v_{cat}$	Velocidad de los sólidos catalíticos, [L/ $\theta$ ]
$D_{i,mix}$	Coefficiente de dispersión radial, [L <sup>2</sup> / $\theta$ ]
$k_f$	Coefficiente de transferencia de masa en la interfase gas-sólido, [L/ $\theta$ ]
$C_{is}$	Concentración de la especie $i$ en la superficie del sólido, [MOL/L <sup>3</sup> ]
$t$	Tiempo de reacción, [ $\theta$ ]
$a$	Área superficial de transferencia de masa por unidad de volumen, [L <sup>2</sup> /L <sup>3</sup> ]
$\langle v_{in} \rangle$	Velocidad de la mezcla de hidrocarburos a la salida de la zona de mezcla, [L/ $\theta$ ]
$L_0$	Longitud de referencia, [L]
$t^*$	Variable tiempo adimensional, [-]
$\nabla$	Operador gradiente, [L <sup>-1</sup> ]
$\nabla^2$	Operador Laplaciano, [L <sup>-2</sup> ]
$n_j$ ó $n_i$	Orden de la reacción $m$ , [-]
$\Phi$	Función de desactivación, [-]
$\rho_{cat}$	Densidad aparente del catalizador, [M/L <sup>3</sup> ]
$\alpha$	Coefficiente de desactivación catalítica, [-]
$\varepsilon$	Espacios vacíos, [-]
$K_{ij}$	Constante de velocidad para la reacción de $i$ a $j$ , [L <sup>6</sup> /(MOL M $\theta$ )] y [L <sup>3</sup> /(M $\theta$ )]

$A_{ij}$	Factor acéntrico, reacción $i$ a $j$ , [ $L^6/(MOL M \theta)$ ] y [ $L^3/(M \theta)$ ]
$E_{ij}$	Energía de activación, reacción $i$ a $j$ , [FL/MOL]
$Pe_M$	Peclet de masa, [-]
$\Lambda_{Iji}$	Número de Damköhler I para la velocidad de reacción, [-]
$\tau$	Vector de esfuerzo, [M/L $\theta^2$ ]
$\nabla P$	Caída de presión, [F/L $^2$ ]
$F$	Fuerza de arrastre, [M/L $^2\theta^2$ ]
$\beta_1$	Coefficiente de la función de arrastre, [M/L $^3\theta$ ]
$\phi$	Esfericidad de partícula, [-]
$\rho_p$	Densidad de partícula catalítica, [M/L $^3$ ]
$C_D$	Coefficiente de arrastre, [-]
$f_i$	Factor de fricción de la fase $i$ , [-]
$R$	Radio del reactor, [L]
$v^*$	Velocidad adimensional, [-]
$Fr$	Número de Froude para la fase gaseosa, [-]
$P_0$	Presión de referencia, [F/L $^2$ ]
$Fr_{cat}$	Número de Froude para el flujo de catalizador, [-]
$G_{cat_0}$	Flujo másico de catalizador regenerado, [M/ $\theta$ ]
$\Lambda_{IIIij}$	Número de Damköhler III, [-]
$St$	Número de Stanton, [-]
$T^*$	Temperatura adimensional, [-]
$T_{cat}$	Temperatura del catalizador, [T]
$T_0$	Temperatura de referencia, [T]

$z^*$	Longitud adimensional, [-]
$r^*$	Longitud radial adimensional, [-]
$c_p$	Capacidad calorífica, [FL/MT]
$(-\Delta H_m)$	Entalpía de la reacción $m$ , [FL/M]
$k$	Conductividad térmica radial efectiva del lecho, [FL/L <sup>2</sup> $\theta$ (T/L)]
$Pe_Q$	Peclet de calor, [-]
$w_{i\ cat}$	Fracción másica del pseudocomponente $i$ en la superficie catalítica, [-]
$St_{cat}$	Número de Stanton para el catalizador, [-]
$Nu$	Número de Nusselt, [-]
$v_T$	Velocidad terminal, [L/ $\theta$ ]
$g$	Aceleración de la gravedad, [L/ $\theta$ ]
$Eu$	Número de Euler, [-]
$\rho_o$	Porosidad de la partícula catalítica, [-]
$\rho_s$	Densidad esquelética del sólido catalítico, [M/L <sup>3</sup> ]

## ANEXO 2. DETERMINACIÓN DEL REGIMEN DE FLUIDIZACIÓN

### A2.1. FLUIDIZACIÓN DE PARTÍCULAS SÓLIDAS [60, 136, 138, 139].

Cuando un gas pasa a través de un lecho de partículas sólidas finamente divididas, existen tres posibles estados para el sólido dependiendo de la velocidad del gas, lecho fijo, lecho fluidizado y transporte neumático. A bajas velocidades el gas únicamente pasa por los espacios vacíos entre los sólidos, sin que la altura del sólido se modifique; en este punto la caída de presión es creciente y esta directamente relacionada con la velocidad del gas. A una cierta velocidad llamada velocidad mínima de fluidización ( $u_{mf} = 2$  a  $3$  mm/s), la caída de presión se iguala a el peso del lecho por unidad de área y las partículas no logran mantenerse en una posición fija, y son suspendidas por el gas. Si la velocidad del gas ( $u_s$ ) continúa aumentando se alcanzan distintos regímenes de flujo, según las características hidrodinámicas como el perfil de espacios vacíos que se genere, así:

- Velocidad de mínimo burbujeo ( $u_{mb} = 6$  a  $10$  mm/s), el cual se produce cuando se observan las primeras burbujas dentro del lecho.
- Velocidad de mínimo slugging ( $u_{ms}$ ), sucede cuando las burbujas coalescen y su tamaño alcanza dimensiones similares a las del diámetro de la columna del lecho.
- Velocidades de transición a fluidización turbulenta, para la cuál se observa un pico de fluctuación en la presión ( $u_k$ ), hasta un punto de estabilización de la misma ( $u_c$ ,  $\varepsilon_c=0.65$ ); se ha determinado que en el caso de los catalizadores para FCC  $u_k$  es aproximadamente igual a  $u_c$ .
- Velocidad de transporte ( $u_{tr} / u_{se}$ ,  $\varepsilon_c=0.96$  a  $0.99$ ), para la cuál se pasa de fluidización turbulenta a fluidización rápida, debido a que se ha llegado a una condición de “ahogo”, y un número significativo de partículas es llevado fuera del lecho, este régimen es considerado como fluidización rápida en fase densa, pero a diferencia de los regímenes anteriores, el fenómeno de retromezcla del sólido es bajo, de forma que el fluido gas-sólido se hace muy

cercano al flujo tapón; este fenómeno es especialmente aprovechado por las cracking actuales, para reducir el tiempo de residencia del catalizador en el Riser y disminuir el sobre craqueo, en búsqueda de máximos rendimientos en gasolina y bajos en coque.

- Por último cuando se supera una determinada velocidad de gas ( $v_{ca}$ ,  $\varepsilon_{ca} > 0.98$ ) y se alcanza una amplia dispersión del sólido en toda la columna (desaparece la fase densa y ahora solo queda la fase diluida), este es transportado rápidamente fuera de ella, es decir se alcanza el régimen de transporte neumático, caracterizado por densidades relativamente altas y grandes fluctuaciones de presión en el fondo de la columna.

Los catalizadores FCC están comúnmente clasificados como Geldart Grupo A (Clasificación Geldart de Partículas). Según esta clasificación su comportamiento fue estudiado y clasificado su régimen de fluidización.

#### A2.1.1. Caída de presión en el reactor.

El principal cálculo en la determinación del régimen de fluidización que opera el reactor de la unidad de planta piloto DCR es el cálculo de la caída de presión. La literatura [137] sugiere que dicho cálculo parta del balance presentado a continuación:

$$\Delta P = \Delta P_{fg} + \Delta P_{fs} + \Delta P_{ac} + \Delta P_{hs} + \Delta P_{hg} \quad \text{A2-1}$$

Donde:

$\Delta P_{fg}$  es la caída de presión debida a la fricción del gas con la pared A2-2.

$$\Delta P_{fg} = \frac{2f_g \varepsilon \rho_g u_g^2}{D} Z \quad \text{A2-2}$$

$$f_g = 16 / \text{Re} = 0.079 / \text{Re}^{0.313} \quad \text{si } \text{Re} > 0 > 2300$$

$$u_g \text{ (velocidad intersticial del gas)} = \frac{u_{sg} \text{ (velocidad superficial del gas)}}{\varepsilon}$$

$\Delta P_{fs}$  la fricción del sólido está dado por A2-3:

$$\Delta P_{fs} = \frac{2f_s Z}{D} * \frac{G_s^2}{\rho_p (1-\varepsilon)} \text{ donde } f_s = \frac{0.0285\sqrt{gD}}{\left[ \frac{G_s}{\rho_p (1-\varepsilon)} \right]} \text{ [Konno and Saito]} \quad \text{A2-3}$$

$\Delta P_{ac}$  el delta de presión por aceleración de las partículas en la zona de evaporación de carga está dada por:

$$\Delta P_{ac} = \frac{G_s^2}{\rho_p (1-\varepsilon)} \quad \text{A2-4}$$

$\Delta P_{hg}$  es la caída de presión por el flujo de gases

$$\Delta P_{hg} = \varepsilon \rho_g gZ \quad \text{A2-5}$$

$\Delta P_{hs}$  la caída de presión por el flujo de sólidos

$$\Delta P_{hs} = (1-\varepsilon)\rho_p gZ \quad \text{A2-6}$$

La fracción de vacíos ( $\varepsilon$ ) se calcula de la siguiente forma:

$$\varepsilon_{avg} = 1 - \frac{G_s s}{u_s \rho_s + G_s s} \quad \text{A2-7}$$

$$\text{Con } s = 1 + \frac{5.6}{Fr^2} + 0.47 Fr^{0.41} \quad [137]$$

### A2.1.2. Cálculo de la velocidad terminal del sólido y viscosidad del gas.

Otro cálculo indispensable para determinar el régimen de flujo es el de la velocidad terminal. Ésta es la velocidad estimada de caída libre a la que un sólido cae sobre el seno de un fluido, con base en la mecánica del fluido.

$$u_t = \left[ \frac{4d_p (\rho_s - \rho_g) g}{3\rho_g C_D} \right]^{0.5} \quad \text{A2-8}$$

Donde:

$$C_D = \frac{24}{Re_p} + 3.3643 Re_p^{0.3471} + \frac{0.4607 Re_p}{Re_p + 2682.5} \text{ para } \phi_s=1 \quad [60]$$

Para la evaluación directa de la velocidad terminal se tiene la siguiente ecuación:

$$u_t^* = \left[ \frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{0,591}{(d_p^*)^{0.5}} \right]^{-1} \text{ para } 0.5 < \phi_s < 1 \text{ [60] donde:} \quad \text{A2-9}$$

La viscosidad del gas puede hallarse por solución simultanea de las ecuaciones A2-8 y A2-9, por prueba y error del valor de la velocidad terminal, mientras la densidad del gas se obtiene asumiendo gas ideal (altas temperaturas y bajas presiones).

### **A2.1.3. Cálculo de la caída de presión del reactor.**

El cálculo de la caída de presión en el reactor DCR se desarrolla mediante un procedimiento sugerido por Osorio [134], quien parte de la información suministrada por el simulador de la unidad DCR [49]. El modelo DCR brinda una curva simulada de pesos moleculares los cuales describen el comportamiento cinético de la mezcla reaccionante en el reactor.

La caída de presión calculada resulta diferente a la caída de presión experimental para la cual sólo se tiene algunos datos experimentales poco confiables. El reactor entonces es simulado con un diámetro promedio y un perfil de pesos moleculares simulado aproximando a lo largo del reactor, suponiendo 2/3 de la conversión a 1/3 de la altura, valor típico de operación en una URC industrial.

A partir del cálculo de caída de presión mediante el balance de la sección anterior se calcula la velocidad de los gases y el catalizador, luego se evalúa en que régimen hidrodinámico se encuentra operando la unidad.

### **A2.1.4. Régimen fluido dinámico de operación.**

El reactor DCR opera aproximadamente en la transición de régimen turbulento a fluidización rápida, lo que quiere decir que es posible que exista aún una retromezcla considerable entre el catalizador y el gas; sin embargo es necesario , tener en cuenta que el aumento de la velocidad del gas por la reducción del área de flujo, tiene el

inconveniente de producir mayor arrastre de catalizador, a tal punto que de exagerarse la disminución del diámetro se pasaría a un régimen de transporte neumático (transporte en fase diluida); en la Figura A2-1 se observa un punto típico de fluidización actual en el reactor y el límite tentativo para la transición del régimen de fluidización rápida a transporte neumático ( $u_{ca} = 300 \text{ cm/s}$ ).

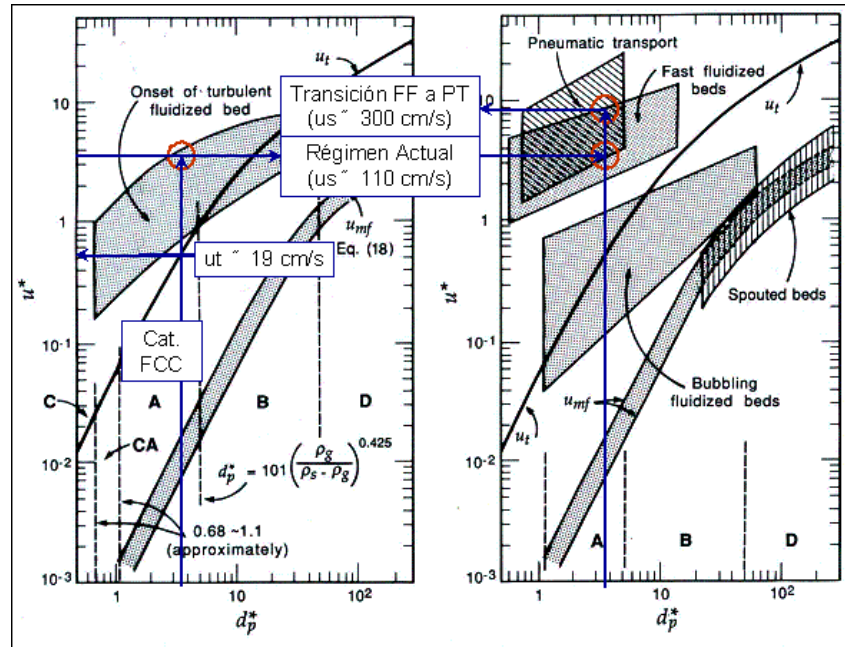


Figura A2-1 Régimen de fluidización reactor planta piloto DCR.

## A2.2. IDENTIFICACIÓN DEL RÉGIMEN FLUIDODINÁMICO EN LA UNIDAD INDUSTRIAL.

Para los cálculos de la caída de presión en la unidad industrial generalmente la caída presión por fricción es despreciada y el balance se resume en dos términos, el delta de presión por aceleración de las partículas sólidas en la zona de vaporización de carga y la caída de presión debido al tiempo de retención en el reactor.

La velocidad de flujo en el caso del reactor industrial fue calculada desde los datos de seguimiento de corridas industriales de la unidad UOPII, encontrados en COMPACT. Mediante el cálculo de la velocidad de flujo de productos se puede deducir simplemente que el reactor opera hidrodinámicamente como un lecho transportado.

Los datos de diseño de la unidad, y algunos rangos de variables operacionales para 49 corridas industriales son presentados en la Tabla A2-1, al igual que el cálculo de la velocidad promedio de la mezcla reaccionante.

<b>Magnitudes de Diseño UOPII</b>		
Volumen del reactor [ft <sup>3</sup> ]	942,3	
Longitud del reactor [ft]	62,3	
<b>Condiciones Operacionales</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
Flujo volumétrico de productos *10 <sup>-3</sup> [ft <sup>3</sup> /min]	36,35	42,25
Flujo volumétrico promedio * 10 <sup>-3</sup> [ft <sup>3</sup> /min]	20,81	28,97
Caída de presión [psi]	20,92	26,05
Temperatura [°F]	973,0	990,2
Velocidad calculada [ft/min] a la salida	1221,72	1420,18
Velocidad calculada [ft/min] promedio	699,36	973,82
Tiempo de residencia [m]	0,07	0,09
<b>Características del catalizador</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
Diámetro de partícula [cm]	0,0067	0,0081
Densidad aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	0,82	0,91
<b>Propiedades del flujo reaccionante gaseoso a la salida del reactor</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
Viscosidad [g/cm*s]	1,2500E-04	1,6453E-04
Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	0,0019	0,0025

**Tabla A2-1.** Información de diseño de la unidad UOPII, condiciones operacionales industriales y propiedades físicas de las fases.

Desde éstos cálculos iniciales se puede concluir que la unidad opera con una fluidodinámica de transporte neumático, debido a que las velocidades de flujo estimadas, tanto en el tope del reactor como la promedio, son mayores a la velocidad mínima necesaria para encontrarse en este régimen que es de 300 cm/s.

Para confirmar este resultado se procede a realizar los cálculos necesarios para la localización en el diagrama A2-1 del régimen de fluidización. Encontrando nuevamente que el régimen en el que opera la unidad es como se puede corroborar en la Figura A2-1 el transporte neumático.

Los resultados de los cálculos matemáticos de los diferentes factores que permiten identificar el régimen de fluidización a que opera la unidad industrial son presentados en la Tabla A2-2.

Identificación del régimen fluidodinámico	máximo	Mínimo
$C_D = \frac{24}{Re_p} + 3.3643 Re_p^{0.3471} + \frac{0.4607 Re_p}{Re_p + 2682.5}$	15,20	15,98
$Re_p = \frac{d_p u \rho_g}{\mu}$	72,19	84,37
$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2}$	39,27	41,56
$d_p^* = d_p \left[ \frac{\rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \right]^{1/3}$	3,42	3,47
$u_t^* = \left[ \frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{0,591}{(d_p^*)^{0.5}} \right]^{-1}$	0,53	0,55
$u_t = \left[ \frac{4d_p (\rho_s - \rho_g) g}{3\rho_g C_D} \right]^{0.5}$	16,02	20,05
$u^* = u \left[ \frac{\rho_g^2}{\mu(\rho_s - \rho_g) g} \right]^{1/3}$	20,79	24,82

**Tabla A2-2** Valores de los parámetros adimensionales para la identificación del régimen de fluidización a que opera la unidad industrial.

### ANEXO 3. CALORES DE REACCIÓN Y TEMPERATURA DE VAPORIZACIÓN

#### A3.1 CÁLCULO DE LOS CALORES DE REACCIÓN

Los calores de reacción fueron estimados inicialmente a una temperatura de referencia de 25°C desde la diferencia entre el calor de formación del producto y el calor de formación del reactivo [145].

$$\Delta H_{ij}^0 = \left( v_{ij} H_{form}^j - H_{form}^i \right) \quad (A3-1)$$

Los calores de formación son calculados a partir de los calores de combustión mediante la siguiente relación [142]:

$$\Delta H_{form}^j = \Delta H_{comb}^j - \left( \frac{3844,28(nC)MW_{CO_2}}{MW_i} + \frac{5770,9(nH_2)MW_{H_2O}}{MW_i} \right) \quad \text{en} \quad (A3-2)$$

[BTU/lb]

Donde:

$nC$  es el número de moles de carbono que tiene una mol de  $i$

$nH_2$  es el número de moléculas de hidrógeno que tiene una molécula de  $i$

El  $nC$  se calcula desde las siguientes relaciones [146]:

$$nC = MW_{i,go} / (12 * (1 + 1/r)) \quad (A3-3)$$

$$nC = 12nH_2 / r \quad (A3-4)$$

Donde:

$r$  = relación carbono hidrógeno determinada desde el procedimiento 2B6.1 en la referencia [142].

Para el cálculo de los calores de combustión de los diferentes pseudocomponentes se utilizaron las siguientes ecuaciones en términos del API del pseudocomponente, donde el calor de combustión está dado en BTU/lb [145].

$$H_{comb} = 57,6API + 17700 \quad API \leq 25 \quad \text{en [BTU/lb]}$$

$$H_{comb} = -0,1725API^2 + 24,875API + 839,7 \ln(API) + 15923,175 \quad \text{en (A3-5)}$$

$$25 \leq API \leq 50$$

[BTU/lb]

$$H_{comb} = 24API + 18820 \quad API \geq 50 \quad \text{en [BTU/lb]}$$

En la Tabla A3-1 son presentados los valores de las diferentes propiedades usadas en los cálculos de los calores de combustión, el calor de combustión del coque se considera igual a  $H_{comb}^{coque} = -32950$  [kJ/kg] valor referenciado por Austin (1984) [147].

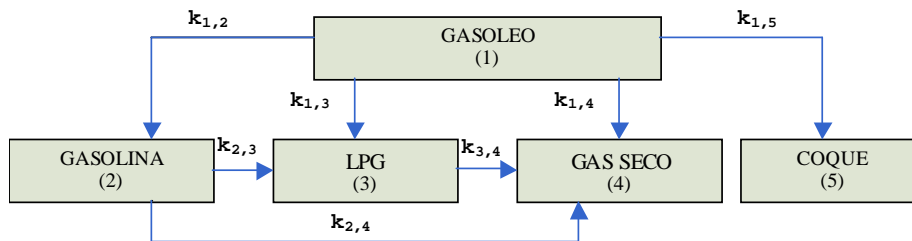
PSEUDOCOMPONENTES	PESOS MOLECULARES	API
Gasóleo	448	21,4
Gasolina	133,1	63,9
GLP	51,9	121,6
Gas seco	16,3	249,7

**TABLA A3-1** Calores de combustión de los diferentes pseudocomponentes

Pseudocomponente	$\Delta H^j_{form}$ [BTU/lb]
Gasóleo	-705,248
Gasolina	-530,000
GLP	-509,283
Gas seco	-778,927
Coque	-22299,937

**TABLA A3-2** Calores de formación de los diferentes pseudocomponentes

El esquema de reacción seleccionado obedece a siete reacciones entre cinco pseudocomponentes, la Figura A3-1 representa la red de reacciones contempladas.



**Figura A3-1.** Modelo cinético del craqueo catalítico de cinco pseudocomponentes propuesto por Ancheyta et al. 1999 [48].

En la Tabla A3-3 son presentados los calores de craqueo a las condiciones de operación para el esquema cinético de la Figura A3-1.

REACCIÓN	$\Delta H_{ij}^0$ [BTU/lb]
GO---GA	61,052
GO---GLP	421,212
GO---GS	79,257
GO---COQUE	205,716
GA---GLP	596,461
GA---GS	254,506
GLP---GS	275,223

**TABLA A3-3** Calores de reacción (todas las reacciones son endotérmicas).

Los valores de calores de reacción obtenidos en el anterior procedimiento son usados en la simulación del craqueo en el reactor MAT y fueron el punto de partida para la estimación paramétrica en el cálculo de los calores de reacción en el reactor DCR.

### A3.2 CÁLCULO DE LA TEMPERATURA DE VAPORIZACIÓN DE LA CARGA

El riser es alimentado por el fondo de la unidad con la carga atomizada, el catalizador regenerado y los gases de arrastre. Se considera al hacer contacto el catalizador caliente con el hidrocarburo atomizado, éste es vaporizado instantáneamente y se mezcla con los gases de arrastre. Para modelar esta etapa, se consideran básicamente dos simplificaciones:

- No hay reacciones de craqueo térmico o catalítico hasta que la totalidad de la carga es vaporizada.
- El hidrocarburo atomizado se mezcla perfectamente con el sólido de tal forma que la transferencia de calor desde la superficie catalítica con el fluido disperso es homogénea.
- El catalizador regenerado provee la energía suficiente para suplir los requerimientos de los procesos endotérmicos de vaporización y craqueo y mantener la temperatura de operación.

El siguiente balance de energía (A3-6) sirve para calcular la temperatura de salida de la mezcla de la zona de vaporización.

$$T_{mix} = \frac{F_s \bar{C}_{Ps} T_s + F_X \bar{C}_{PX} T_s + F_g \bar{C}_{Pg} T_{Bf} + F_v \bar{C}_{Pv} T_v - F_g \bar{C}_{Pl} (T_{Bf} - T_f) - F_g \Delta H_v}{F_s \bar{C}_{Ps} + F_X \bar{C}_{PX} + F_g \bar{C}_{Pg} + F_v \bar{C}_{Pv}} \quad (\text{A3-6})$$

Donde

$F_s$ ,  $F_X$ ,  $F_g$  y  $F_v$  son los flujos de catalizador, el flujo de coque, el flujo de hidrocarburo alimentado y el flujo de gases de arrastre, respectivamente.

$\bar{C}_{Ps}$ ,  $\bar{C}_{PX}$ ,  $\bar{C}_{Pg}$ ,  $\bar{C}_{Pv}$ ,  $\bar{C}_{Pl}$  son las capacidades caloríficas del catalizador, el coque, la carga líquida, el alimento gaseoso y los gases de arrastre y el alimento precalentado.

$\Delta H_v$  es el calor de vaporización del hidrocarburo alimentado a la unidad, calculado mediante la siguiente correlación [145]:

$$\Delta H_v = 0,3843MeABP + 1087,8e^{(MW/100)} - 98,153 \quad (\text{A3-7})$$

Las capacidades caloríficas de los hidrocarburos fueron calculadas desde el procedimiento 7D4.2 [142].

## ANEXO 4. SOLUCIÓN NUMÉRICA DE LOS MODELOS

### A4.1 MODELO MAT

Uno de los principales criterios para la evaluación de modelos matemáticos es su factibilidad matemática. Por un lado, un modelo debe incluir explícitamente tantos fenómenos físicos como sea posible, más por otro lado, los modelos más detallados involucran ecuaciones diferenciales más complicadas y consecuentemente, demandan más tiempo y esfuerzo computacional. En general, el nivel de detalle del modelo es determinado por la disponibilidad de expresiones cinéticas y de parámetros del modelo, sin embargo, la aplicabilidad del modelo puede también ser limitada por las dificultades asociadas con su manejo matemático.

Las ecuaciones encontradas en el modelamiento de reactores de lechos empacados van desde las algebraicas hasta las ecuaciones diferenciales parciales multidimensionales. Solamente muy pocos y muy sencillos modelos permiten obtener una solución analítica exacta, de ahí que sea tan importante estudiar a fondo el enfoque del tratamiento numérico de las ecuaciones del modelo. Afortunadamente, los tipos de ecuaciones encontradas en los modelos matemáticos planteados en este trabajo son similares a las encontradas en otras áreas de la física, por esta razón se encuentra un buen volumen de investigaciones dedicadas a la solución matemática de problemas numéricos similares. Sin embargo, los sistemas considerados en este trabajo tienen algunas características específicas que deben tenerse en cuenta para encontrar una solución eficientemente las ecuaciones involucradas.

El sistema de ecuaciones diferenciales parciales, ordinarias e algebraicas que describe física y químicamente el proceso de ruptura catalítica llevado a cabo en el reactor de lecho fijo catalítico MAT, tiene en cuenta los fenómenos difusivos, convectivos y de reacción, e inherente a él posee todos los problemas numéricos específicos de éste tipo de sistemas. Los problemas numéricos más importantes involucrados en su solución son:

1. Grandes diferencias entre los tiempos de reacción y los tiempos de procesos físicos (reacciones stiffness).

2. Gran número de ecuaciones.
3. Matrices de coeficientes fuertemente espaciadas.
4. Difusión numérica introducida por las aproximaciones de convección.
5. Oscilaciones no-físicas cercanas a los gradientes y las discontinuidades.
6. Apariencia razonable, pero falsa solución.
7. Ecuaciones fuertemente acopladas resultantes de la fuerte interacción entre procesos físicos y químicos, gracias a que la velocidad de reacción depende de la temperatura y de la concentración que y a su vez estos últimos dependen de los mecanismos físicos de transferencia de masa y energía.

En ésta sección se discute la estrategia matemática para abordar la solución del problema numérico del microreactor MAT planteado en el capítulo 3 (sección 3.2.).

#### A4.1.1 Discretización de las ecuaciones del modelo

Las ecuaciones de balance de masa, balance de energía y balance de cantidad de movimiento fueron discretizadas utilizando el método de diferencias finitas hacia atrás y hacia adelante. En el caso de los términos donde aparece una segunda derivada parcial se utilizó el método de Crank-Nicholson con diferencias hacia atrás.

##### *Balance de masa*

A continuación se presenta la ecuación del balance de masa para la fase gaseosa:

$$v_z^* \frac{\partial w_i}{\partial z^*} = \frac{1}{Pe_M} \frac{L_o}{R_0} \left( \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial w_i}{\partial r^*} \right) \right) + \frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_o)(w_{is} - w_i) \quad A4-1$$

Los términos en los que aparece una primera o una segunda derivada parcial se realizaron las siguientes discretizaciones:

$$\left( \frac{\partial w_i}{\partial z^*} \right) \cong \frac{w_i(r^*, z^*) - w_i(r^*, z^* - \Delta z^*)}{\Delta z^*} \quad A4-2$$

$$\left( \frac{\partial w_i}{\partial r^*} \right) \cong \frac{w_i(r^* + \Delta r^*, z^*) - w_i(r^*, z^*)}{\Delta r^*} \quad A4-3$$

$$\left(\frac{\partial^2 w_i}{\partial r^{*2}}\right) \cong \frac{1}{2} \frac{w_i(r^* + \Delta r^*, z^*) - 2w_i(r^*, z^*) + w_i(r^* - \Delta r^*, z^*)}{\Delta r^{*2}} + \dots$$

$$\frac{1}{2} \frac{w_i(r^* + \Delta r^*, z^* - \Delta z^*) - 2w_i(r^*, z^* - \Delta z^*) + w_i(r^* - \Delta r^*, z^* - \Delta z^*)}{\Delta r^{*2}}$$
A4-4

Al reemplazar las aproximaciones A4-2 a A4-4 en la ecuación de balance de masa para la fase gaseosa A4-1, ésta se transforma en:

$$Aw_i(r^*, z^* - \Delta z^*) + Bw_i(r^*, z^*) - Cw_i(r^* + \Delta r^*, z^*) - \frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_o)w_{is} - \dots$$

$$D[w_i(r^* - \Delta r^*, z^*) + w_i(r^* + \Delta r^*, z^* - \Delta z^*) + w_i(r^* - \Delta r^*, z^* - \Delta z^*)] = 0$$
A4-5

Donde:

$$A = -\frac{Pe_M R_o v_z^*}{L_o \Delta z^*} + \frac{1}{\Delta r^{*2}}$$

$$B = \frac{Pe_M R_o v_z^*}{L_o \Delta z^*} + \frac{1}{r^* \Delta r^*} + \frac{1}{\Delta r^{*2}} + \frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_o)$$

$$C = \frac{1}{r^* \Delta r^*} + \frac{1}{2\Delta r^{*2}}$$

$$D = \frac{1}{2\Delta r^{*2}}$$

Para el caso en el que  $r^* = 0$  se debe tener en cuenta la siguiente condición:

$$r^* = 0 \quad , \quad \frac{\partial w_i}{\partial r^*} = 0$$

Aplicando el teorema de L'Hospital en la ecuación del balance de masa para la fase gaseosa, se obtiene:

$$Pe_M \frac{R_o}{L_o} \left( v_z^* \frac{\partial w_i}{\partial z^*} \right) = 2 \left( \frac{\partial^2 w_i}{\partial r^{*2}} \right) + \frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_o) (w_{is} - w_i)$$
A4-6

En esta ecuación la primera derivada parcial se aproximó con la misma ecuación utilizada anteriormente, mientras que la segunda derivada parcial se aproximó mediante esta ecuación:

$$\frac{\partial^2 w_i}{\partial r^{*2}} \cong \left(\frac{1}{2}\right) \frac{2w_i(r^* + \Delta r^*, z^*) - 2w_i(r^*, z^*)}{\Delta r^{*2}} + \dots$$

$$\dots \left(\frac{1}{2}\right) \frac{2w_i(r^* + \Delta r^*, z^* - \Delta z^*) - 2w_i(r^*, z^* - \Delta z^*)}{\Delta r^{*2}}$$
A4-7

Ya que por tratarse de un reactor tubular se cumple la condición de simetría cuando  $r^* = 0$ , es decir:

$$w_i(r^* + \Delta r^*, z^*) = w_i(r^* - \Delta r^*, z^*)$$
A4-8

Por consiguiente, la ecuación de balance de masa para la fase gaseosa cuando  $r^* = 0$  es:

$$Aw_i(r^*, z^* - \Delta z^*) + Bw_i(r^*, z^*) - C[w_i(r^* + \Delta r^*, z^*) + w_i(r^* + \Delta r^*, z^* - \Delta z^*)] - \dots$$

$$\frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_o) w_{is}(r^*, z^*) = 0$$
A4-9

Donde:

$$A = -\frac{Pe_M R_o v_z^*}{L_o \Delta z^*} + \frac{2}{\Delta r^{*2}}$$

$$B = \frac{Pe_M R_o v_z^*}{L_o \Delta z^*} + \frac{2}{\Delta r^{*2}} + \frac{k_f}{\langle v_{in} \rangle} (aL_o)$$

$$C = \frac{2}{\Delta r^{*2}}$$

Para el caso en el que  $r^* = 1$  se tiene en cuenta la siguiente condición:

$$r^* = 1, \quad \frac{\partial w_i}{\partial r^*} = 0$$

La derivada parcial para  $r^* = 1$  se aproxima mediante una ecuación de diferencia hacia adelante de segundo orden, tal como se muestra a continuación:

$$\frac{\partial w_i}{\partial r^*} \cong \frac{3w_i(1, z^*) - 4w_i(1 - \Delta r^*, z^*) + w_i(1 - 2\Delta r^*, z^*)}{2\Delta r^*} = 0$$
A4-10

Al despejar esta ecuación se obtiene:

$$w_i(1, z^*) = \frac{4w_i(1 - \Delta r^*, z^*) - w_i(1 - 2\Delta r^*, z^*)}{3} \quad \text{A4-11}$$

La ecuación del balance de masa correspondiente al coque, el cual se halla en la fase partícula es la siguiente:

$$\frac{\partial w_{icat}}{\partial t^*} = \left[ \sum_{j=1}^{i-1} [w_{jcat}^{n_j} \Phi(1 - \varepsilon)] \Lambda_{I_{ji}} - \sum_{j=i+1}^N [w_{icat}^{n_i} \Phi(1 - \varepsilon)] \Lambda_{I_{ij}} \right] \quad \text{A4-12}$$

En esta ecuación el término de derivada parcial es discretizado del siguiente modo:

$$\left( \frac{\partial w_{icat}}{\partial t^*} \right) = \left( \frac{\partial w_{icat}}{\partial z^*} \right) \left( \frac{\partial z^*}{\partial t^*} \right) \cong v_z^* \frac{w_{icat}(r^*, z^*) - w_{icat}(r^*, z^* - \Delta z^*)}{\Delta z^*} \quad \text{A4-13}$$

#### *Balance de Energía*

La ecuación del balance de energía para la fase fluida se muestra a continuación:

$$v^* \frac{\partial T^*}{\partial z^*} = \frac{1}{Pe_\rho} \frac{L_0}{R_0} \left[ \frac{1}{r^*} \frac{\partial T^*}{\partial r^*} + \frac{\partial^2 T^*}{\partial r^{*2}} \right] + St(aL_0)(T_{cat}^* - T^*) \quad \text{A4-14}$$

Los términos que corresponden a derivadas parciales se discretizaron de la siguiente forma:

$$\left( \frac{\partial T^*}{\partial z^*} \right) \cong \frac{T^*(r^*, z^*) - T^*(r^*, z^* - \Delta z^*)}{\Delta z^*} \quad \text{A4-15}$$

$$\left( \frac{\partial T^*}{\partial r^*} \right) \cong \frac{T^*(r^* + \Delta r^*, z^*) - T^*(r^*, z^*)}{\Delta r^*} \quad \text{A4-16}$$

$$\left( \frac{\partial^2 T^*}{\partial r^{*2}} \right) \cong \frac{1}{2} \frac{T^*(r^* + \Delta r^*, z^*) - 2T^*(r^*, z^*) + T^*(r^* - \Delta r^*, z^*)}{\Delta r^{*2}} + \dots \quad \text{A4-17}$$

$$\frac{1}{2} \frac{T^*(r^* + \Delta r^*, z^* - \Delta z^*) - 2T^*(r^*, z^* - \Delta z^*) + T^*(r^* - \Delta r^*, z^* - \Delta z^*)}{\Delta r^{*2}}$$

Reemplazando estas aproximaciones en la ecuación de balance de energía para la fase fluida, tenemos:

$$AT^*(r^*, z^* - \Delta z^*) + BT^*(r^*, z^*) + CT^*(r^* + \Delta r^*, z^*) - StaL_o T^*_{cat}(r^*, z^*) + \dots \quad A4-18$$

$$D[T^*(r^* - \Delta r^*, z^*) + T^*(r^* + \Delta r^*, z^* - \Delta z^*) + T^*(r^* - \Delta r^*, z^* - \Delta z^*)] = 0$$

Donde:

$$A = -\frac{v^*}{\Delta z^*} + \frac{L_o}{Pe_o R_o \Delta r^{*2}}$$

$$B = \frac{v^*}{\Delta z^*} + \frac{L_o}{Pe_o R_o r^* \Delta r^*} + \frac{L_o}{Pe_o R_o \Delta r^{*2}} + StaL_o$$

$$C = -\frac{L_o}{Pe_o R_o r^* \Delta r^*} - \frac{L_o}{Pe_o R_o 2\Delta r^{*2}}$$

$$D = -\frac{L_o}{Pe_o R_o 2\Delta r^{*2}}$$

Del mismo modo que se hizo para el balance de masa en la fase gaseosa, se debe tener en cuenta la siguiente condición:

$$r^* = 0 \quad \frac{\partial T^*}{\partial r^*} = 0$$

Aplicando el teorema de L'Hospital en la ecuación del balance de energía para la fase fluida, se obtiene:

$$v^* \frac{\partial T^*}{\partial z^*} = \frac{1}{Pe_o} \frac{L_o}{R_o} 2 \left[ \frac{\partial^2 T^*}{\partial r^{*2}} \right] + St(aL_o) [(T^*_{cat} - T^*)] \quad A4-19$$

En esta ecuación la primera derivada parcial se aproximó con la misma ecuación utilizada anteriormente, mientras que la segunda derivada parcial se aproximó mediante esta ecuación:

$$\frac{\partial^2 T^*}{\partial r^{*2}} \cong \left( \frac{1}{2} \right) \frac{2T^*(r^* + \Delta r^*, z^*) - 2T^*(r^*, z^*)}{\Delta r^{*2}} + \dots \quad A4-20$$

$$\dots \left( \frac{1}{2} \right) \frac{2T^*(r^* + \Delta r^*, z^* - \Delta z^*) - 2T^*(r^*, z^* - \Delta z^*)}{\Delta r^{*2}}$$

Ya que por tratarse de un reactor tubular se cumple la condición de simetría cuando  $r^* = 0$ , es decir:

$$T^*(r^* + \Delta r^*, z^*) = T^*(r^* - \Delta r^*, z^*)$$

Por consiguiente, la ecuación de balance de masa para la fase gaseosa cuando  $r^* = 0$  es:

$$AT^*(r^*, z^* - \Delta z^*) + BT^*(r^*, z^*) + C[T^*(r^* + \Delta r^*, z^*) + T^*(r^* + \Delta r^*, z^* - \Delta z^*)] - \dots \\ StaL_o T^*_{cat}(r^*, z^*) = 0 \quad A4-21$$

Donde:

$$A = -\frac{v^*}{\Delta z^*} + \frac{2L_o}{Pe_o R_o \Delta r^{*2}}$$

$$B = \frac{v^*}{\Delta z^*} + \frac{2L_o}{Pe_o R_o \Delta r^{*2}} + StaL_o$$

$$C = -\frac{2L_o}{Pe_o R_o \Delta r^{*2}}$$

Para el caso en el que  $r^* = 1$  se tiene en cuenta la siguiente condición:

$$r^* = 1 \quad \frac{\partial T^*}{\partial r^*} = \frac{Nu}{\varepsilon} (T^* - T^*_t) \quad A4-22$$

La derivada parcial para  $r^* = 1$  se aproxima mediante una ecuación de diferencia hacia adelante de segundo orden, tal como se muestra a continuación:

$$\frac{\partial T^*}{\partial r^*} \cong \frac{3T^*(1, z^*) - 4T^*(1 - \Delta r^*, z^*) + T^*(1 - 2\Delta r^*, z^*)}{2\Delta r^*} = \frac{Nu}{\varepsilon} (T^* - T^*_t) \quad A4-23$$

Al despejar esta ecuación se obtiene:

$$T^*(1, z^*) = \frac{4T^*(1 - \Delta r^*, z^*) - T^*(1 - 2\Delta r^*, z^*) - AT^*_t}{3 - A} \quad A4-24$$

Donde:

$$A = \frac{2Nu\Delta r^*}{\varepsilon}$$

### *Balance de Cantidad de Movimiento*

La ecuación de balance de cantidad de movimiento en el lecho fijo es la siguiente:

$$\left( v^* \frac{\partial v^*}{\partial z^*} \right) = f \frac{L_0}{d_{p0}} \frac{v^{*2}}{d_p^*} + \frac{1}{Fr} \quad \text{A4-25}$$

En esta ecuación la derivada parcial se aproxima del siguiente modo:

$$\left( \frac{\partial v^*}{\partial z^*} \right) \cong \frac{v^*(r^*, z^* + \Delta z^*) - v^*(r^*, z^*)}{\Delta z^*} \quad \text{A4-26}$$

Reemplazando la anterior aproximación en la ecuación de balance de cantidad de movimiento, tenemos:

$$v^*(r^*, z^* + \Delta z^*) = v^*(r^*, z^*) + \Delta z^* \left[ f \frac{L_0}{d_{p0}} \frac{v^*(r^*, z^*)}{d_p^*} + \frac{1}{Frv^*(r^*, z^*)} \right] \quad \text{A4-27}$$

Finalmente el conjunto de ecuaciones algebraicas resultado de la discretización es resuelto mediante el uso del método de Newton, el principio matemático de dicho método numérico es tratado sencillamente por Constantinides & Mostoufi [148].

## **A4.2 MODELO REACTOR DE LECHO TRANSPORTADO**

El método de Runge Kutta cuarto orden fue usado para la integración del sistema de ecuaciones diferenciales que definen el modelo de lecho transportado. La solución del modelo se lleva a cabo usando las herramientas programadas en MATLAB R2008a para el manejo de sistemas de Ecuaciones diferenciales ordinarias (ode23tb). La solución del modelo necesita como datos de entrada las condiciones experimentales a las que se realizaron las pruebas y los parámetros cinéticos. Permitiendo obtener una matriz de rendimientos a la salida del reactor utilizando para la solución del modelo un vector de parámetros iniciales, éste vector es el punto de partida de la optimización.

## ANEXO 5. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE TRANSFERENCIA DE MASA, ENERGÍA Y CANTIDAD DE MOVIMIENTO

En esta sección se detalla el procedimiento de predicción de los diferentes parámetros de transferencia de masa, cantidad de movimiento y transferencia de calor así como cada una de las correlaciones matemáticas para el cálculo de las propiedades físicas de la mezcla de hidrocarburos reaccionante.

### A5.1 MICROREACTOR MAT

*Transferencia de masa:*

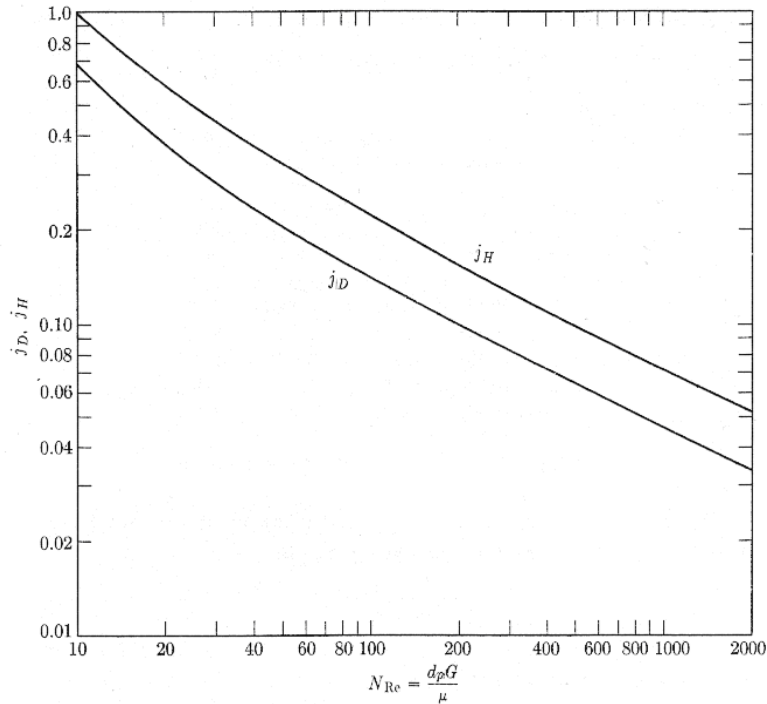
El fluido pasa sobre la superficie del catalizador desarrollando una capa límite en donde la velocidad paralela a la superficie varía rápidamente sobre una corta distancia normal al flujo, suponiendo que la velocidad del fluido en la superficie catalítica es cero, pero se aproxima a la velocidad de flujo en un campo no muy lejano de la superficie. Bajo estas suposiciones y despreciando cualquier interferencia en la transferencia de masa dentro del catalizador, el coeficiente de transferencia de masa comúnmente es expresado en términos de la correlación adimensional de Colburn and Chilton (1934) [140]:

$$j_D = \frac{k_f \rho}{G} \left( \frac{\mu}{\rho D_{i,mx}} \right)^{2/3} \quad \text{A5-1}$$

Esta expresión ha sido ampliamente usada para representar los resultados de experimentos en numerosos sistemas, con diferentes geometrías y condiciones de flujo. En los años 60 algunos autores como DeAcetis y Thodos, Carberry, Yeh, Bradshaw y Bennett graficaron los resultados de numerosos estudios en esta área y construyeron una gráfica de  $j_D$  y  $j_H$  contra el número de  $Re_p$  de partícula para lechos fijos (Figura A5-1.). Esta gráfica proponen los autores [140] es una aproximación válida para cualquier lecho fijo con número de Reynolds ( $Re_p$ ) no mayor a 2136 y número de Schmidt (Sc) no mayor a 13000.

Partiendo del conocimiento del Reynolds de partícula y leyendo en la Figura A5-1 los valores de  $j_D$  y  $j_H$ , podemos reemplazar  $j_D$  en la ecuación A5-1 y obtenemos una

relación entre la constante de transferencia de masa, la viscosidad de la mezcla de hidrocarburos y la difusividad efectiva radial. Como no es conocido el valor de ninguna de estas variables entonces se debe recurrir a otras correlaciones que nos permitan el cálculo de las propiedades por separado o simultáneamente.



**Figura A5-1.** Variación de  $j_D$  y  $j_H$  con el número de Reynolds en lechos fijos [140].

Entonces se recurre a la expresión A5-2 propuesta por Froment and Bischoff (1990) para el cálculo de la difusividad radial efectiva.

$$\frac{Gdp}{\rho D_{i,mx}} = 9 * \left[ 1 + 19,4 \left( \frac{dp}{2R} \right)^2 \right] \quad \text{A5-2}$$

Mientras la viscosidad es calculada a partir de la relación A5-3 planteada por Nelson en 1958 [141], quien factoriza la viscosidad en viscosidad pseudoreducida y pseudocrítica.

$$\mu_g = \mu_{pr} \mu_{pc} = 3.515 * 10^{-8} \mu_{pr} \frac{\sqrt{MW_{vap} P_{pc}^{2/3}}}{T_{pc}^{1/6}} \quad \text{A5-3}$$

Donde:

La viscosidad pseudoreducida está dada por la ecuación A5-4 para

$$0.75 < T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}} < 3.0 \quad \text{y} \quad 0.01 < P_{pr} = \frac{P}{P_{pc}} < 0.2$$

$$\mu_{pr} = 0.435 \exp\left[(1.3316 - T_{pr}^{0.6921})P_{pr}\right] T_{pr} + 0.0155 \quad \text{A5-4}$$

La presión crítica y temperatura crítica se expresan como:

$$P_{pc} = 4,6352 * 10^6 \left[ \exp\left(-8,505 * 10^{-3} T_{MeABP} - 4,8014 S_g + 5,749 * 10^{-3} T_{MeABP} S_g\right) \right] * T_{MeABP}^{-0,4844} S_g^{4,0846}$$

$$T_{pc} = 17,1419 \left[ \exp\left(-9,3145 * 10^{-4} T_{MeABP} - 0,5444 S_g + 6,4791 * 10^{-4} T_{MeABP} S_g\right) \right] * T_{MeABP}^{0,81067} S_g^{0,53691}$$

Donde:

$$S_g = \frac{141,5}{(131,5 + API)} \quad \text{y} \quad K = \frac{(1,8 * T_{MeABP})^{1/3}}{(131,5 + API)}$$

Para el cálculo de  $T_{MeABP}$  se recurre al procedimiento API 3A3-2 [142].

El valor de difusividad radial efectiva calculado a partir de la expresión A5-2 es reemplazado en la ecuación A5-1, al igual que el valor de viscosidad calculada desde A5-3, para finalmente calcular la constante de transferencia de masa  $k_f$ .

*Transferencia de energía:*

Para el cálculo del **coeficiente de transferencia de calor del fluido al catalizador** (h), se parte del valor de  $j_H$  leído desde la Figura A5-1. a un número de Reynolds de partícula dado y por analogía con la transferencia de calor se tiene la ecuación A5-5 que relaciona el coeficiente de transferencia de calor entre la fase fluida y el catalizador, con el calor específico de la mezcla de vapores de hidrocarburo  $C_p$  y la conductividad térmica del fluido  $\lambda$ .

$$j_H = \frac{h}{C_p G} \left( \frac{C_p \mu}{\lambda} \right)^{2/3} \quad \text{A5-5}$$

La **conductividad térmica del fluido**  $\lambda$  es calculada a partir de la ecuación A5-6 referenciada como el procedimiento 12B3.1 del API Data Book [142]. La correlación A5-6 es válida para pesos moleculares entre 15 y 150 g/mol y para temperaturas entre 0 y 1000 °F a presiones bajas.

$$\lambda = A + \frac{B}{MW} + \frac{C}{MW^2} + T \left( D + \frac{E}{MW} + \frac{F}{MW^2} \right) \quad \text{A5-6}$$

Donde:

La conductividad térmica del fluido  $\lambda$  está dado en  $\left[ \frac{BTU}{h_r \cdot ft^2 \cdot ^\circ F \cdot ft} \right]$

La temperatura T en [°F]

Los parámetros de la ecuación A5-6 son:

$$A = 0.0013349$$

$$B = 0.24628$$

$$C = 1.1493$$

$$D = 3.2768 \cdot 10^{-5}$$

$$E = 4.1881 \cdot 10^{-5}$$

$$F = 0.0018427.$$

El **calor específico** de la mezcla gaseosa de hidrocarburos será calculado a partir del procedimiento 7D4-2 del API Data Book [142]. La ecuación empleada A5-7 es:

$$C_p = A_1 + A_2 T + A_3 T^2 \quad \text{A5-7}$$

Donde:

$C_p$  es la capacidad calorífica de la fracción de petróleo en fase vapor en BTU/lb °R

$$A_1 = -0.35644 + 0.02972K + A_4(0.29502 - 0.24846/S_g)$$

$$A_2 = -\left(10^{-4}\right) \left[ 2.9247 - (1.5524 - 0.05543K)K + A_4 \left( 6.0283 - \frac{5.0694}{S_g} \right) \right]$$

$$A_3 = -\left(10^{-7}\right) (1.6946 + 0.0844A_4)$$

$$A_4 = \left[ \left( \frac{12.8}{K} - 1.0 \right) \left( 1.0 - \frac{10.0}{K} \right) (S_g - 0.885)(S_g - 0.70)(10^4) \right]^2 \text{ para } 10.0 < K < 12.8 \text{ con}$$

$$0.70 < S_g < 0.885$$

Donde:

$A_4$  es igual a cero para todos los otros casos.

$T$  es temperatura en [°R].

$K$  es el factor de caracterización de Watson.

$R$  es la constante de los gases ideales 1.986 [BTU/(lbmol\*°R)].

$S_g$  es la densidad específica 60/60.

$$\left( \frac{\tilde{C}_p^0 - \tilde{C}_p}{R} \right) \text{ corresponde al efecto adimensional de la presión sobre la capacidad}$$

calorífica isobárica, obtenido desde el procedimiento 7D3.1 [142].

Reemplazando los valores calculados de  $C_p$  (A5-7) y de conductividad térmica del fluido  $\lambda$  (A5-6) en la expresión A5-5 se puede despejar el coeficiente de transferencia de energía desde la fase fluida al catalizador.

Para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor por conducción con la pared del tubo  $h_w$  en la condición de frontera, se parte de la ecuación 48, resultado del adimensionamiento de la condición frontera de transferencia de calor en la sección 3.2.4. En esta expresión podemos usar un número adimensional equivalente  $Nu$ , para la que se conoce una correlación adimensional A5-8 desarrollada por Yagi and Wakao [110], a partir de ésta información es posible relacionar  $h_w$  y el coeficiente efectivo de dispersión radial de temperatura  $k$ .

$$\frac{h_w dp}{k} = Nu = 0,2 Pr^{\frac{1}{3}} Re^{0,8} \quad \text{A5-8}$$

En este caso, la conductividad térmica radial efectiva a través del lecho de catalizador está dada por la suma de tres términos [143]: la contribución estática debido a la conducción  $k_{OC}$ , la contribución estática debida a la radiación  $k_{OR}$  que en este caso

consideraremos despreciable comparada con los otros términos de la sumatoria y la contribución dinámica  $k_d$ .

$$k_{ref} = k_{OC} + k_{OR} + k_d \quad A5-9$$

La contribución estática debido a la conducción se calcula de la siguiente forma:

$$\frac{k_{OC}}{k'_g} = \varepsilon + (1 + \varepsilon) \left( \frac{1}{\delta + \frac{2}{3} \frac{k'_s}{k'_g}} \right) \quad A5-10$$

Donde:  $k'_g$  y  $k'_s$  son las conductividades efectivas de la mezcla de vapores de hidrocarburo y la conductividad térmica del sólido respectivamente.

$\varepsilon$ : es la fracción de espacios vacíos.

$\delta$ : es una función de la relación de conductividades térmicas para fluidos espesos estancados, cuyo valor puede leerse de la Figura A5-2 conociendo la relación entre  $k'_g$  y  $k'_s$ .

La conductividad térmica del catalizador se calcula a partir de la expresión A5-11:

$$k'_s = k_s \left( \frac{k'_g}{k_s} \right)^{po} \quad A5-11$$

Donde:

$k_s$  es la conductividad térmica del material sólido y  $po$  la porosidad de la partícula de catalizador que puede ser calculada desde A5-12:

$$po = 1 - \left( \frac{\rho_p}{\rho_s} \right) \quad A5-12$$

Los valores de  $\rho_p$  y  $\rho_s$  son propiedades del catalizador, que generalmente se obtienen de un análisis del catalizador a través de un porosímetro de mercurio, para este caso se encontró que corresponden a 0.9415 y 2.3462 [g/cm<sup>3</sup>] respectivamente.

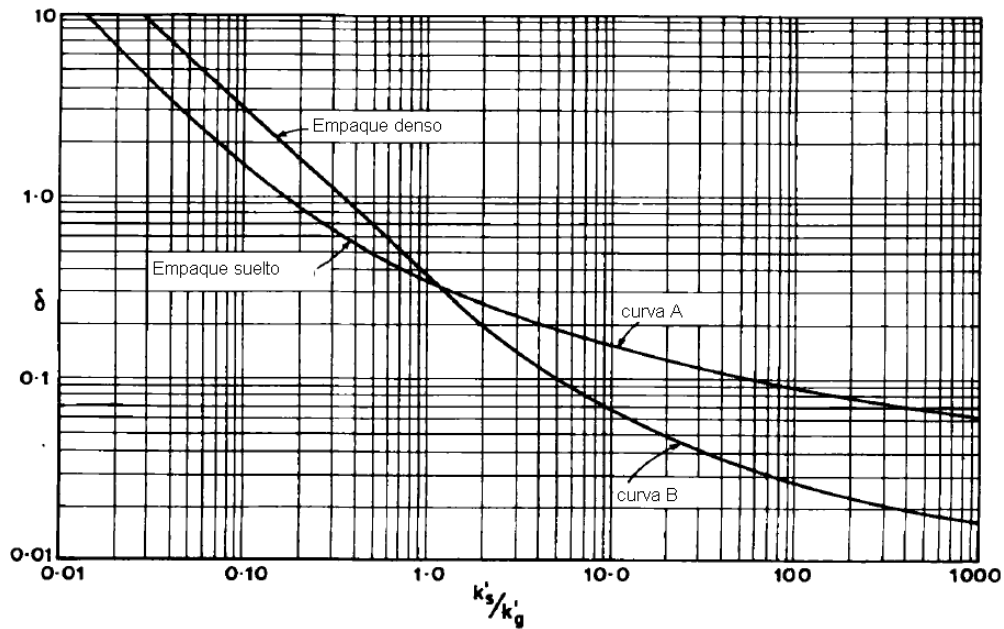
Realizando un rearrreglo de la ecuación de conductividad térmica del catalizador se puede obtener la conductividad térmica del material sólido si se conocen dos conductividades efectivas a dos diferentes porosidades, de acuerdo con la ecuación A5-13:

$$k_s = \left[ k'_{s1} * k'_{s2}^{-\rho_2/\rho_1} \right]^{\frac{\rho_1}{\rho_1 - \rho_2}} \quad \text{A5-13}$$

El valor de  $\delta$  es leído desde la Figura A5-2 después de calcular la relación  $\frac{k'_s}{k'_g}$  para la cual  $k'_g = \lambda$  calculada desde la ecuación A5-6.

La contribución dinámica  $k_d$  se calcula de la siguiente forma, para la cual  $R$  es el radio del reactor.

$$k_d = \frac{0.0025 \text{Re}_p}{1 + 46 \left( \frac{dp}{2R} \right)^2} \quad \text{A5-14}$$



**Figura A5-2.** Normalización de la contribución a la conductividad térmica de fluidos espesos estancados [96].

*Transferencia de cantidad de movimiento*

La fracción de vacíos en el lecho catalítico puede ser calculada a partir de la correlación empírica de Haughey [144], que corresponde a la ecuación A5-15.

$$\varepsilon = 0.38 + 0.073 \left[ 1 + \frac{\left( \frac{2R}{dp} - 2 \right)^2}{\left( \frac{2R}{dp} \right)^2} \right]$$

A5-15

El factor de fricción del gas con el lecho fijo de catalizador se puede calcular desde la ecuación A5-16:

$$f = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \left[ 1.75 + \frac{4.2 \text{Re}^{5/6} (1-\varepsilon)}{\text{Re}} \right]$$

A5-16

## A5.2. REACTOR DE LECHO TRANSPORTADO

### *Transferencia de masa*

Coefficiente de transferencia de masa de la fase gaseosa a la superficie catalítica puede ser calculado desde la ecuación A5-17 [144]:

$$k_f = 0.51 \left( \frac{G_f}{\rho_f MW_{mf}} \right) \text{Re}_p^{0.41} \text{Sc}^{-2/3}$$

A5-17

Donde:

$$k_f = \text{está dada en } \left[ \frac{m}{s} \right]$$

### *Transferencia de energía*

En los lechos transportados, la transferencia de calor es resultado de los mecanismos de conducción y convección principalmente. Una forma sencilla de calcular el coeficiente de transferencia de calor es [144]:

$$h_G = 0.6 \frac{k_f}{d_p} \text{Pr} \text{Re}^{1/3}$$

A5-18

Para la que se utilizó la definición del número de Nusselt y su correlación con los números de Prandtl y Reynolds.

$$\text{Pr} = \frac{C_p \mu}{k_f}$$

*Transferencia de cantidad de movimiento*

Para el cálculo de la fracción de espacios vacíos se recurrió a la siguiente correlación [49]:

$$\varepsilon = \frac{G/\rho}{(G/\rho + G_{cat}/\rho_p)} \quad \text{A5-19}$$

Mientras los factores de fricción de la mezcla de vapores de hidrocarburos y del catalizador fueron calculados desde las correlaciones A5-20 y A5-21 respectivamente.

Factor de fricción de los vapores de hidrocarburo [128].

$$f = \frac{0,0791}{\text{Re}^{0,25}} \quad 2100 < \text{Re} < 100000$$

$$f = 0,0008 + 0,0552 \text{Re}^{-0,237} \quad \text{Re} \geq 100000 \quad \text{A5-20}$$

El factor de fricción de las partículas de catalizador se puede expresar como [128].

$$f_{cat} = \frac{0,051}{v_{cat}} \quad \text{A5-21}$$

*Cálculo de las propiedades físicas de la mezcla reaccionante*

El peso molecular es calculado como un promedio molar de los vapores de cada pseudocomponente y los gases de arrastre.

$$MW_{vap} = \sum_{i=1}^6 X m_i MW_i \quad i = 6 \text{ es el gas de arrastre} \quad \text{A5-22}$$

El cálculo de la viscosidad de la mezcla de vapores de hidrocarburos reaccionantes se realiza mediante la ecuación A5-23 [128]:

$$\mu_{mx} = \sum_{i=1}^n \mu_i \left\{ 1 + \sum_{j=1}^n \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{MW_j}{MW_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2 \frac{f_i}{f_j}}{\sqrt{8} \left[ 1 + \frac{MW_j}{MW_i} \right]^{\frac{1}{2}}} \right\}^{-1} \quad \text{A5-23}$$

Donde:

$f_i$  o  $f_j$  son las fracciones molares de los diferentes componente de la mezcla.

Y  $M_w = [MW_1, MW_2, MW_3, MW_4, MW_{N_2}, MW_{H_2O}]$  es el peso molecular de cada componente de la mezcla.

El cálculo de las viscosidades de los componentes individuales es realizado mediante las ecuaciones A5-24 para el nitrógeno y la A5-25 para el vapor de agua, en el caso de la mezcla de vapores de hidrocarburo se usaron las correlaciones del método API 11B1.1 a baja presión corregida por la metodología API 11B4.1 [142] basados en la composición promedio de cada pseudocomponente.

$$\mu_{N_2} = 1,101 * 10^{-5} + 3,074 * 10^{-8} T \quad \text{A5-24}$$

$$\mu_{H_2O} = -1,9 * 10^{-6} + 3,85 * 10^{-8} T \quad \text{A5-25}$$

Donde:

T es la temperatura de operación de operación en [K]