



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**“ALTERNATIVAS TECNOLOGICAS PARA PROCESAR
RESIDUOS PESADOS MEDIANTE EL PROCESO DE
DESINTEGRACION CATALITICA EN MEXICO”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO PETROLERO**

P R E S E N T A N :

**ALFREDO AVALOS SORIA
ELIAS ROLANDO GOMEZ ROSAS
SERGIO SALAZAR AGUILAR**

MEXICO, D. F.

SEPTIEMBRE 91





INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DIVISION DE SISTEMAS DE TITULACION T-228

SECRETARIA
DE
EDUCACION PUBLICA

México, D. F., a 7 de diciembre de 1990

Al(los) C. Pasante(s)	Carrera:	Generación:
AVALOS SORIA ALFREDO	I. Q. P.	1985-1990
GOMEZ ROSAS ELIAS ROLANDO	I. Q. P.	1985-1990
SALAZAR AGUILAR SERGIO	I. Q. P.	1985-1990

Mediante la presente se hace de su conocimiento que esta División acepta que el C. Ing. ... ING. ARIEL DIAZ BARRIGA D. ... sea orientador en el Tema de Tesis que propone(n) usted(es) desarrollar como prueba escrita en la opción TESIS Y EXAMEN ORAL COLECTIVA 3 PASANTES ... bajo el título y contenido siguientes:

"ALTERNATIVAS TECNOLOGICAS PARA PROCESAR RESIDUOS PESADOS MEDIANTE EL PROCESO DE DESINTEGRACION CATALITICA EN MEXICO"

- RESUMEN
- INTRODUCCION
- I.- GENERALIDADES
- II.- AVANCES TECNOLOGICOS
- III.- CATALIZADORES DE CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO
- IV.- ALTERNATIVAS DE PROCESAMIENTO
- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
- BIBLIOGRAFIA
- ANEXOS

Se concede plazo maximo de un año para presentarlo a revision por el Jurado

ING. ARIEL DIAZ BARRIGA D.
VOCAL DE CARRERA

ING. ARIEL DIAZ BARRIGA D.
EL PROFESOR ORIENTADOR
CED. PROF. 87715

ING. HORTENSIA A. PUIIDO ALFARO
EL JEFE DE LA DIVISION DE SISTEMAS
DE TITULACION

ING. HECTOR VALDES PEREZ.
EL SUBDIRECTOR TECNICO

'lfa.

DEDICATORIAS

A MIS PADRES:

Con infinito agradecimiento a quienes con su apoyo y motivación constante, han contribuido en la realización y culminación de una de las metas de mi vida, la cual constituye la herencia más valiosa que pudiera recibir.

A MI ESPOSA:

Por alentarme en todo momento, para lograr y alcanzar mi sueño, que en un futuro podré compartir con quienes están conmigo.

A MIS HERMANOS:

Que incondicionalmente me ayudaron en todo. (ALBERTO, JORGE Y EMMA).

A MIS MAESTROS:

Con admiraci3n y respeto por saber transmitir sus ensefanzas y sabidurias para lograr mi formaci3n profesional.

A MIS COMPAÑEROS DE TESIS: Por guardar una buena amistad durante 5 años. (ROLANDO Y SEGIO).

SOLO LECTURA

RECONOCIMIENTOS

A MI MADRE: Por su apoyo moral y económico a lo largo de todo este camino.

A TONY: Por enseñarme que la vida esta basada en el esfuerzo y la dedicación constante.

A MI ESPOSA: Por su compañía y su entusiasmo para completar esta labor.

A MI ESCUELA Y MIS

MAESTROS:

La base de mi formación profesional. Que este trabajo sirva como:

- Motivación a mis hijos en un futuro, en su formación académica. Y como un ejemplo a mis hermanos menores, empeñados en realizarse profesionalmente.

LES VIVO AGRADECIDO.

ROLANDO

A LA MEMORIA DE MI PADRE

SOLO LECTURA

GRACIAS A :

Mi Madre:

CARMEN

Que a lo largo de mi vida me guiaste por el buen camino, anhelando siempre me preparara para enfrentar a la vida.

Mis Hermanos:

IRMA, GUSTAVO, BENJAMIN

Y EDUARDO

Por todo lo que me han brindado durante estos años de sacrificio y esfuerzo, por los consejos que en los momentos difíciles me alentaron para seguir adelante.

Mis Sobrinos:

NORMA, JUAN, ELIZABETH,

ROSA, IVONNE, KARINA,

ISRAEL, IVAN Y GABRIELA.

Por su apoyo moral, espero que esto sea una motivación para su futura preparación.

Mi Cuñada:

BLANCA ESTELA

Por su apoyo moral.

Mi Amigo:

FABIAN

Por su gran apoyo y amistad.

Sinceramente gracias.

Los Amigos Del Centro De
Computo "E. S. I. Q. I. E."

SRA. GUILLE, ARTURO,

SERGIO Y RAMON.

Por su amistad.

ING. AIEL DIAZ BARRIGA D.

M.C. JULIO SANDOVAL

DR. M. ENRIQUE ARIAS

Por la valiosa colaboración en la
dirección y revisión de este trabajo.

MIS Compañeros De Tesis:

ALFREDO Y ELIAS

Por los años compartidos.

Los Amigos De Generación:

Por su compañerismo.

I N D I C E

RESUMEN.....	1
INTRODUCCION.....	3
CAPITULO I: Generalidades.....	13
I.1. Desintegración Catalítica en Lecho Fluidizado....	16
I.2. Desintegración Catalítica en Lecho Móvil.....	20
I.3. Reacciones de Desintegración.....	26
I.3.1. Desintegración de Parafinas.....	27
I.3.2. Desintegración de Olefinas.....	28
I.3.3. Desintegración de Hidrocarburos Nafténicos.....	29
I.3.4. Desintegración de Hidrocarburos Aromáticos.....	30
I.4. Mecanismos de Reacción.....	32
I.5. Catalizadores de Desintegración.....	36
I.6. Variables de Proceso.....	38
I.6.1. Conversión.....	41
I.6.2. Alimentación.....	42
I.6.3. Catalizador, Tiempo de Contacto, Espacio Velocidad, relación Catalizador/Aceite....	46
I.6.4. Presión.....	48
I.6.5. Temperatura.....	56
I.6.6. Balance Térmico.....	56
I.6.7. Recirculación.....	62
CAPITULO II: Avances Tecnológicos.....	64
II.1. Procesos ESSO.....	65
II.2. Proceso Heavy Oil Cracker(H.O.C.).....	70
II.3. Proceso Orthoflow.....	72

II.4. Proceso U.O.P.....	76
II.5. Proceso Texaco.....	80
II.6. Proceso Gulf.....	81
CAPITULO III: Catalizadores.....	84
III.1. Catalizadores F.C.C.....	85
III.1.1. Tipos Principales de catalizador F.C.C. en Lecho Fluidizado.....	90
III.1.2. Especificación de Catalizadores F.C.C...	91
III.1.3. Rendimientos proporcionados por Proveedor.....	93
III.2. Componentes Principales de un Catalizador de Desintegración Catalítica en Lecho Fluidizado	94
III.3. Factores que Influyen en la Actividad y Estabilidad de los Catalizadores Zeolíticos de Desintegración.....	98
III.4. Porosidad de los Catalizadores F.C.C.....	98
III.5. Caracterización Físico-Química de Catalizadores F.C.C.....	99
III.6. Contaminantes más Comunes en el catalizador...	101
CAPITULO IV: Alternativas Tecnológicas.....	106
IV.1. Primera Alternativa: Proceso CATAIMP.....	107
IV.1.1. Descripción del Proceso.....	107
IV.1.2. Modelos Matemáticos y Aspectos de Ingeniería.....	109
IV.1.3. Riser.....	109
IV.1.4. Cinética de la Reacción.....	109
IV.1.5. Transferencia Neumática de Catalizador..	112
IV.1.6. Separador del Catalizador	

de los Hidrocarburos.....	112
IV.1.7. Agotador (Stripper).....	113
IV.1.8. Tubo Vertical (Stand Pipe).....	114
IV.1.9. Regeneración del Catalizador.....	115
IV.1.10. Modelo Cinético de la Combustión.....	116
IV.1.11. Fluidización del Lecho Catalítico.....	119
IV.1.12. Distribuidor de Aire.....	119
IV.1.13. Tecnología CATAIMP.....	120
IV.2. Segunda Alternativa: Proceso DEMET III.....	127
IV.2.1. Antecedentes del proceso DEMET.....	129
IV.2.2. Descripción de Conceptos de F.C.C. DEMET III Plus.....	133
Conclusiones.....	137
Bibliografía.....	141

SOLO LECTURA

SOLO LECTURA

R E S U M E N

R E S U M E N

La desintegración catalítica es uno de los procesos importantes de la refinación que ha tenido un sobresaliente progreso en los últimos años.

Las plantas de desintegración catalítica, son unidades destinadas a la producción de gasolina de alto octano y gas licuado a presión LPG, a partir de gasóleos pesados de vacío de menor valor.

Las gasolinas obtenidas de estas unidades se emplean para preparar mezclas de consumo nacional, como: La gasolina NOVA de 82 octanos y la gasolina EXTRA, de 91 octanos.

Los modelos matemáticos y el diseño del sistema reactor - regenerador han venido dando un cambio constante al diseño del proceso de desintegración catalítica.

Este documento presenta información de los diferentes diseños existentes para este proceso y los criterios seguidos para proponer alternativas tecnológicas en materia de desintegración catalítica.

También se establece la variedad de catalizadores en uso, así como el desarrollo que han tenido paralelamente con la evolución del proceso de desintegración catalítica.

I N T R O D U C C I O N

SOLO LECTURA

INTRODUCCION

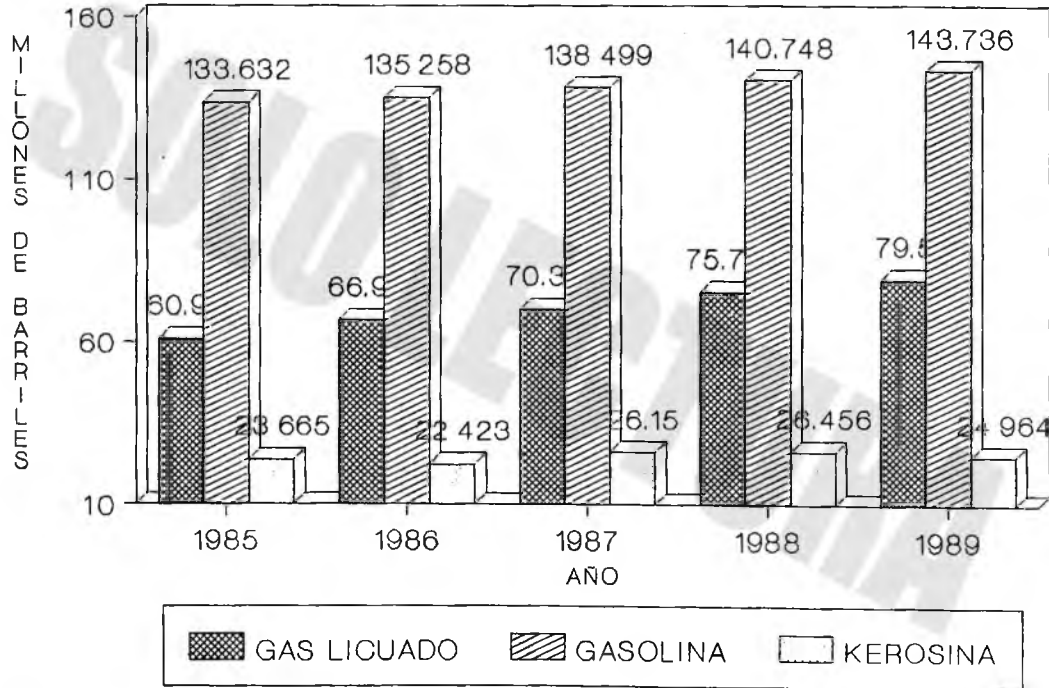
Día a día se incrementa la demanda de hidrocarburos ligeros como son: gases combustibles, gasolinas, kerosinas y naftas ligeras. Lo anterior, por las exigencias de gasolinas de mayor número de octano, en la industria automotriz. (ver gráficas 1, 2A y 2B).

La materia prima con que cuenta nuestro país es el crudo Istmo y el crudo Maya, encontrándose en mayor proporción este último, pero debido a sus características no puede competir a nivel mundial, debido a su alta densidad y alto contenido de azufre (ver tabla 1 y 2).

Una de las principales características del petróleo nacional es el alto contenido de compuestos parafínicos de alto peso molecular y de asfaltenos sin restar importancia a la gran cantidad de compuestos de azufre y metales pesados tales como: vanadio, níquel, plomo, etc.. Debido a los compuestos mencionados anteriormente, el crudo maya adquiere el nombre de crudo pesado (ver tabla 3A Y 3B).

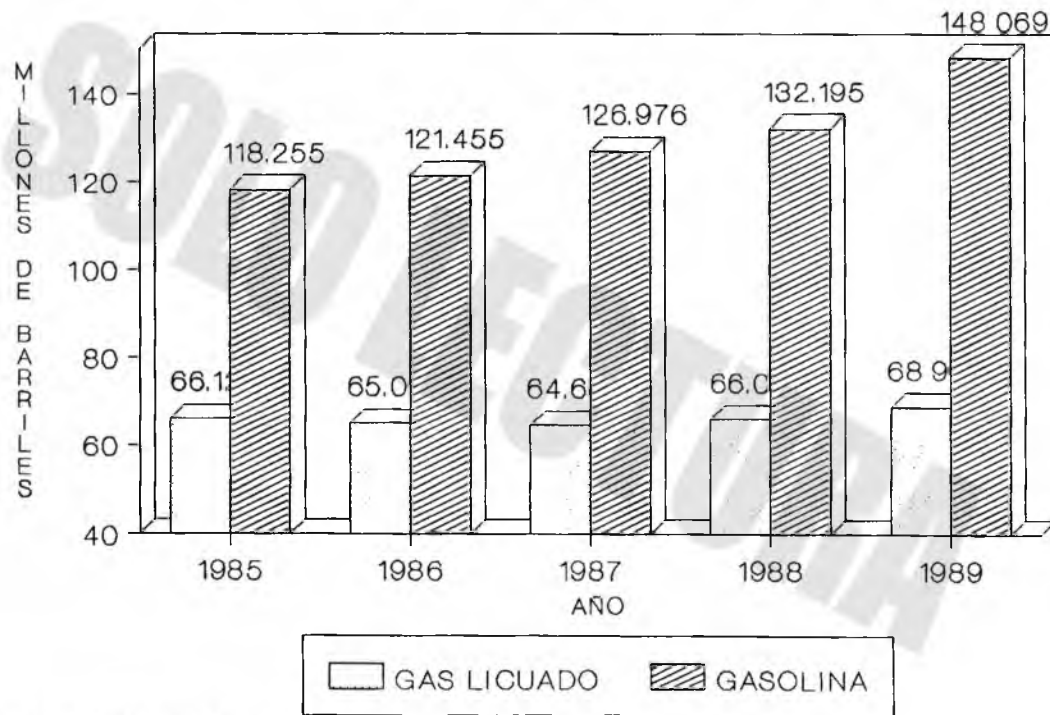
El incremento constante de la demanda de gasolinas (2) provocaron que se llevarán a cabo estudios innovadores para procesar el crudo pesado y obtener un mayor rendimiento hacia productos ligeros, principalmente gasolinas.

GRAFICA 1 PRODUCCION DE HIDROCARBUROS



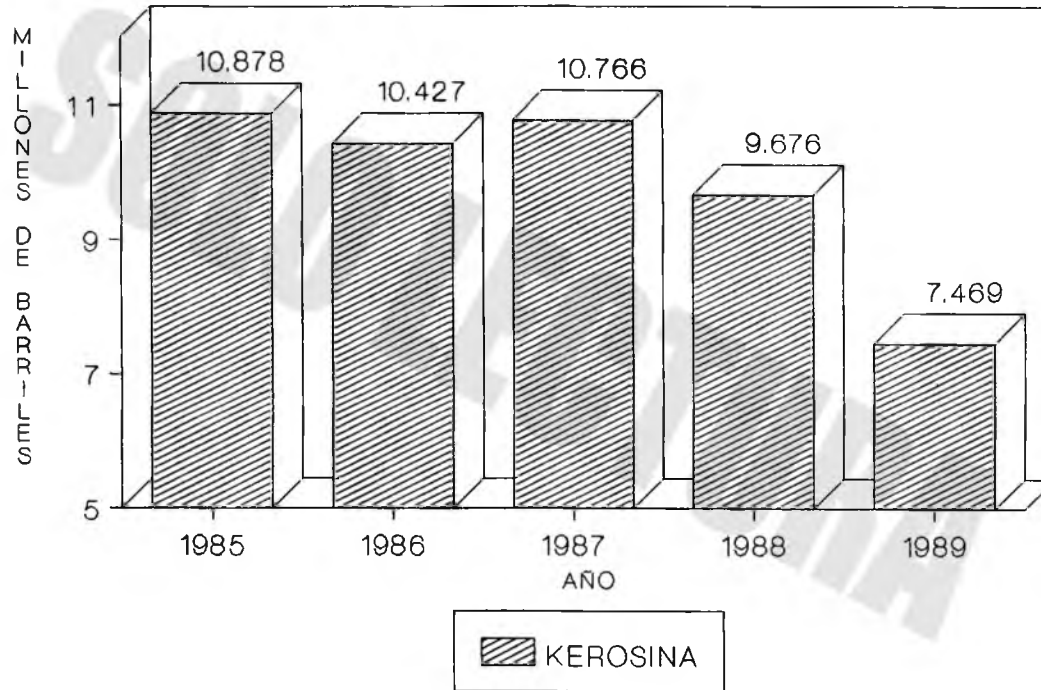
FUENTE MEMORIA DE LABORES PEMEX

GRAFICA 2A
VOLUMEN DE VENTAS EN MEXICO



FUENTE MEMORIA DE LABORES PEMEX

GRAFICA 2B
VOLUMEN DE VENTAS EN MEXICO



FUENTE MEMORIA DE LABORES PEMEX

CARACTERISTICAS DISTINTAS ENTRE CRUDOS PESADOS

Y CRUDOS LIGEROS

Tabla 1

CARACTERISTICA	CRUDOS PESADOS		CRUDOS LIGEROS	
	MAYA	BACHAQUERO	ISTMO	ARABE LIGERO
GRAVEDAD API	22.4	16.8	31.3	34.5
AZUFRE % PESO	3.3	2.4	1.5	1.7
NITROGENO % PESO	0.28-0.37	0.3	0.2	0.09
VISCOSIDAD CS A 50 °C	42.0	150.0	4.8	4.0
S % PESO NAFTA C ₅ /375 °F	0.20	0.06	0.047	0.03
S % PESO GOL 375/530 °F	1.12	0.56	0.30	0.2
S % PESO GOP 530/650 °F	2.08	1.27	1.0	0.8
S % PESO VGO 650/1050 °F	8.0	2.4	2.0	2.3
S % PESO RES. ATN. 650 °F+	4.2	3.0	2.4	2.7
S % PESO RES. VAC. 1050 °F+	5.2	3.7	3.3	3.2
VANADIO PPM 1050 °F +	709	888	140	66
ASFALTENOS % PESO	12.8	8.0	2.5	2.8
ASFALTENO EN RES. ATM	19.9	10.9	4.5	5.2
ASFALTENO EN RES. VAC.	35.0	22.0	11.4	12.7
C CONRADSON EN RES. ATM.				
% PESO	18.4	13.8	9.2	6.7
C CONRADSON EN RES. VAC.				
% PESO	32.0	17.0	16.5	15.4
VISCOSIDAD CS A 210 °F				
RES. ATM.	490.0	240.0	22.7	16.0
VISCOSIDAD CS A 210 °F				
RES. VAC.	1,100,000	215,000	296.0	600.0

Ref.: BOLETIN INFORMATIVO IMP, No 58 JUL-AGO. 1985

PROPIEDADES DE ACEITES CRUDOS

Tabla 2

ACEITE CRUDO PROPIEDADES	SUPER LIGERO	LIGERO	MEDIO	PESADO	EXTRA PESADO
DENSIDAD RELATIVA A 60/60 °F	0.699 - 0.768	0.768 - 0.837	0.837 - 0.930	0.930 -	> 1.00
GRAVEDAD API	70.57	52.37	37-20	20-10	< 10
VISCOSIDAD A 100 °F CS	< 1	1-2	2-100	> 100	
ASFALTENOS % PESO	< 0.1	0.1-1	1-8	> 8	
CARBON CONRADSON % PESO	< 0.1	0.1-3	3-13	> 13	
METALES Ni + V , PPM		< 10	10-90	> 300	
AZUFRE % PESO	< 0.1	0.1-1.5	1.5-4.0	> 4.0	
NITROGENO PPM					
PRESION DE VAPOR REID, Lb/Pulg ²	-	> 8	4.8	> 4	
ACIDO SULFHIDRICO, PPM	5	< 5	< 5	< 5	
RECUPERADO HASTA 350 °C, % VOL.	100-95	95-70	70-55	< 25	

Ref.: BOLETIN INFORMATIVO IMP, No 58 JUL-AGO. 1985

CARACTERISTICAS DE CRUDOS MEXICANOS

Tabla 3A

P R U E B A S	I S T M O	M A Y A
1.- DENSIDAD RELATIVA 20/4° C	0.857	0.912
2.- GRAVEDAD API	33.00	22.10
3.- VISCOSIDAD SAYBOLT UNIVERSAL, SEG.		
15.6 °C (60 °F)	60	1288
21.1 °C (70 °F)	53	896
25.0 °C (77 °F)	50	709
4.- TEMP. DE ESCURRIMIENTO °C	-27	-30
5.- P. VAPOR REID, Lb/Pulg ²	3.50	5.10
6.- FACTOR DE CARACTERIZACION	11.90	11.70
7.- CONTENIDO NaCl Lb/1000 Bls	4.00	3.00
8.- AZUFRE TOTAL, % PESO	1.50	2.80
9.- PARAFINA TOTAL	13.10	4.40
10.- C RAMSBOTTOM, % PESO	3.20	10.30
11.- AGUA Y SEDIMENTO, % VOL.	0.20	0.20
12.- AGUA POR DESTILACION %VOL.	HUELLAS	HUELLAS
13.- ACIDEZ, Mo. KOH/g.	0.13	0.20
14.- CENIZAS, % PESO	0.006	0.11
15.- CONTENIDO DE H ₂ S, PPM	96	288
16.- INSOLUBLES, % PESO EN nC ₃	2.58	17.10
nC ₇	0.70	10.90
17.- ACEITE, % PESO	73.10	63.30
18.- RESINAS, % PESO	5.40	7.40

Ref.: TESIS PROFESIONAL, BELTRAN CABAÑAS, J.L., IPN 1982

CARACTERISTICAS DE CRUDOS MEXICANOS

Tabla 3B

P R U E B A S	I S T M O	M A Y A
19.- PODER CALORIFICO, CAL/GR.		
NETO	10,264	10,071
BRUTO	10,862	10,657
20.- CONTENIDO DE METALES, PPM		
FIERRO	1.600	4.400
COBRE	0.100	0.300
NIQUEL	3.000	52.000
VANADIO	19.600	286.000
21.- NITROGENO TOTAL, PPM	2,227	3,778
22.- DESTILACION HEMPEL, °C		
TIE	32	34
5 %	78	88
10 %	108	128
20 %	156	200
30 %	205	281
40 %	252	317
50 %	302	355
60 %	340	
70 %	353	
TFE	355	
RECUPERADO, % VOL.	71.6	50.0

Ref.: TESIS PROFESIONAL, BELTRAN CABAÑAS, J.L., IPN 1982

Consecuencia de estos estudios dieron origen a los procesos IMPEX y DEMEX desarrollados por el Instituto Mexicano del Petróleo para procesar crudos pesados, siendo estos procesos de extracción líquido - líquido, y dando como resultado residuos con problemas de procesamiento y de almacenamiento. Con la aplicación de los procesos mencionados anteriormente, se alivió parcialmente el problema, pero surge nuevamente y esta en espera de una solución técnica inmediata.

Como alternativas de solución al problema se encuentran los procesos de desintegración catalítica como son: thermoform, houdriflow, modelo IV, u.o.p., texaco, orthoflow, (ver capítulo II) de los cuales el modelo IV de la esso research y el proceso orthoflow de la kellogg, existen en los centros de refinación de nuestro país (ver tabla I.1).

Las plantas de desintegración catalítica que operan en nuestro país tienen una capacidad promedio máxima de 40,000 b.p.d. de procesamiento y fueron diseñadas para producir aproximadamente 25,000 b.p.d. de gasolinas, empleando como materia prima una mezcla de gasóleos ligeros y pesados virgenes (24.9^oAPI), provenientes de la planta de destilación a vacío.

C A P I T U L O I

G E N E R A L I D A D E S

SOLO LECTURA

I. GENERALIDADES

En los últimos años de la década de los 30's, la alta compresión de los motores de gasolina exigían combustibles con mejores propiedades antidetonantes, mayor octanaje y mayor susceptibilidad al plomo. Se había determinado que la desintegración en presencia de un catalizador producía una gasolina de mayor octanaje que la desintegración térmica de la misma carga. Los requerimientos de las fuerzas armadas en los años de guerra, que necesitaban combustibles de mayor octanaje, en especial para los aviones, estimularon las investigaciones para el diseño y construcción de procesos catalíticos. El primer proceso catalítico fue el Hudry (4), con lechos catalíticos fijos, y este método dominó en la industria por varios años. Los dos tipos de unidades de craqueo catalítico que se usa hoy en día son las de lecho móvil y lecho fluido. En la actualidad, el proceso catalítico representa el 85% de la capacidad total de desintegración.

Los catalizadores utilizados en ambos procesos son químicamente similares y difieren sólo en su configuración física. La unidad de lecho móvil utiliza esferas de catalizador o cilindros de un diámetro aproximado de 1/8 a 1/4 de pulgada y el catalizador de lecho fluidizado tiene un tamaño medio de partícula de alrededor de 50 micrones.

El proceso de desintegración catalítica produce carbón (coke) que permanece sobre las partículas del catalizador rebajando su actividad (1). Para mantener la actividad del catalizador a un nivel útil, es necesario regenerar el catalizador eliminando por combustión éste coke (4). Como resultado el catalizador se traslada continuamente del reactor al regenerador y de nuevo al reactor. La reacción de desintegración es endotérmica y la de regeneración es una reacción exotérmica. Las unidades de lecho fluidizado se diseñan para utilizar el calor de la regeneración para suministrar el calor necesario para realizar la reacción.

En México, PEMEX cuenta con 6 plantas de desintegración catalítica fluidizada distribuidas en diferentes Estados del país, como lo muestra la tabla I.1.

tabla I.1

PLANTAS CATALITICAS FCC		
LOCALIZACION	TIPO	CAPACIDAD INSTALADA (B/D)
Cadereyta, N.L.	Orthoflow	40,000
Madero, Tam.	Modelo IV ESSO	24,000
Minatitlán, Ver.	Orthoflow	40,000
Salamanca, Gto.	Orthoflow	40,000
Salina Cruz, Oax.	Orthoflow	40,000
Tula, Hgo.	Orthoflow	40,000

I.1 Desintegración Catalítica en Lecho Fluidizado

La desintegración catalítica en lecho fluidizado (FCC) emplea un catalizador en forma de partículas muy finas que se comportan como un fluido cuando son aireadas con vapor. El catalizador fluidizado es circulado continuamente entre la zona de reacción y la zona de regeneración. Esta actividad representa transferencia de calor del regenerador al reactor. Dos tipos básicos de unidades FCC se usan hoy en día y son: Tipo " presión balanceada ", donde el reactor y el regenerador están separados y los recipientes están adyacentes uno del otro (fig. I.1); y el tipo Orthoflow, donde el reactor está montado en la parte superior del regenerador (fig. I.2).

Una de las más importantes diferencias en el proceso de las unidades FCC se refiere a la localización y control de la reacción de desintegración. Desde 1965, más unidades fueron diseñadas con una cama de catalizador fluidizado en fase densa en el recipiente del reactor. La extensión de la desintegración fue controlada por variación en el tiempo y la temperatura en la cama del reactor. Aunque fue reconocido que la desintegración ocurre en el " riser " y no en la alimentación al reactor, porque la actividad del catalizador y la temperatura son altas en esa parte de la unidad. Esto no significa que la reacción pueda ser controlada modificando las condiciones del riser. Después que el catalizador zeolítico de

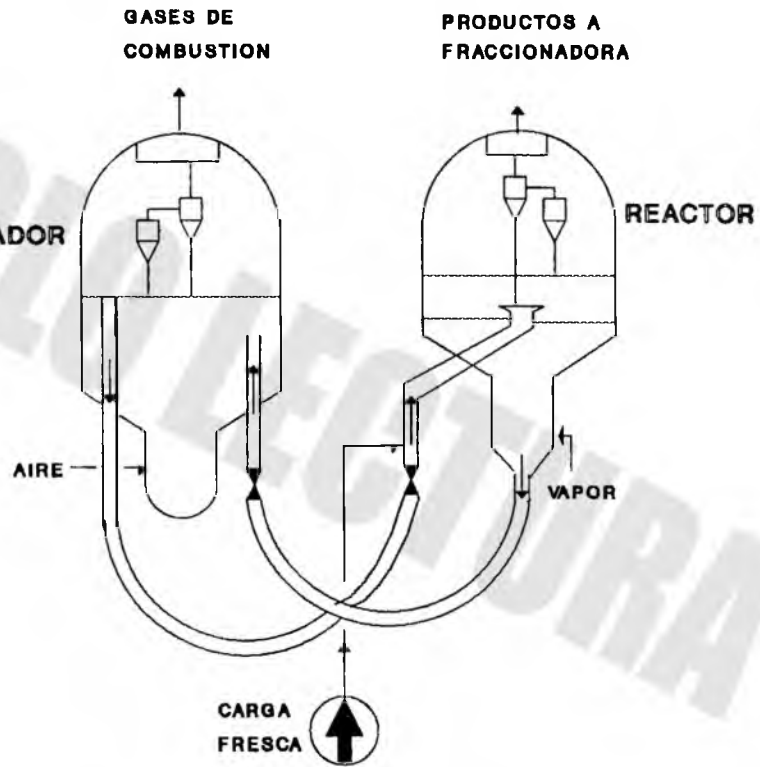


FIG.I.1 UNIDAD FCC TIPO PRESION BALANCEADA

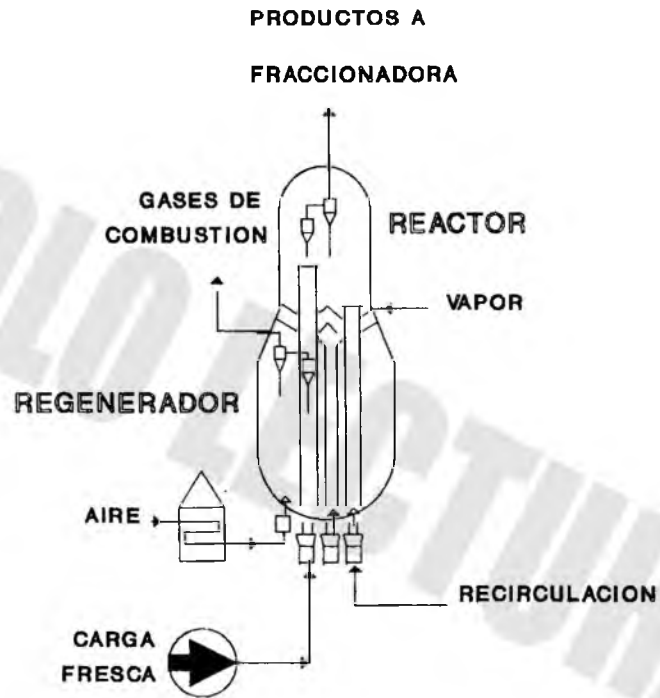


FIG.I.2 UNIDAD FCC TIPO ORTHOFLOW

mayor actividad fue adoptado por las refinerías, la cantidad de desintegración que se lleva a cabo en el riser (ó línea de transferencia) incrementó a niveles mayores, requiriendo cambios operacionales en las unidades existentes. Como resultado de lo anterior tenemos que las unidades más recientemente construídas fueron diseñadas para operar con un nivel mínimo de catalizador en la cama del reactor y manteniendo el control de la reacción por variación del rango de circulación del catalizador. Muchas de las unidades usadas fueron modificadas para controlar y maximizar la desintegración en el riser. Estas unidades también operan con diferentes combinaciones de alimentación en el riser y cama densa en los reactores, incluyendo la alimentación en el raiser seguido por la cama densa, alimentación en el raiser en paralelo con la cama densa, y líneas paralelas en la alimentación al raiser (una para alimentación fresca y otra para recirculación) (1).

La alimentación fresca y la corriente recirculada son precalentadas por intercambiadores de calor o en un horno y entran a la unidad por la base del raiser de alimentación donde son mezclados con el catalizador regenerado. El calor del catalizador vaporiza la alimentación y se lleva a cabo la reacción deseada. La mezcla de catalizador y vapores de hidrocarburos ascienden a través del raiser dentro del reactor. La reacción de desintegración empieza cuando se contactan la alimentación con el catalizador caliente en el raiser y continua hasta que los vapores del aceite son separados del catalizador en el reactor. Los vapores de hidrocarburos son enviados a la fraccionadora para obtener por separado los productos líquidos y gaseosos.

El catalizador usado en el reactor es llamado catalizador regenerado y contiene hidrocarburos absorbidos en la superficie. Estos hidrocarburos son removidos por arrastre de vapor antes de que el catalizador entre al regenerador. En el cual, el coque es quemado del catalizador con aire. La temperatura en el regenerador y la correspondiente combustión del coque es controlada por el flujo de aire dando una relación deseada de CO_2/CO en la regeneración. La temperatura del catalizador en la regeneración es de 1100 a 1250°F y este calor es transferido del catalizador a el aceite de alimentación en el riser. El catalizador regenerado contiene 0.2 a 0.4 % peso de coque residual(1).

Los gases de combustión residuales de la regeneración contienen una gran cantidad de monóxido de carbono el cual es quemado y transformado en bióxido de carbono en una caldera de CO empleando el CO como fuente de energía para obtener vapor de alta presión.

I.2 Desintegración Catalítica en Lecho Móvil

Las unidades de desintegración catalítica de lecho móvil ó comunmente llamadas unidades TCC emplean un movimiento continuo de cama sólida, el cual gravita sin paradas en una masa compacta. Uno de los requerimientos para la operación de una unidad de cama móvil es la necesidad de mantener un perfil horizontal uniforme de velocidad de catalizador hacia el reactor y hacia el horno del regenerador (1).

El catalizador fluye al reactor desde el depósito de compensación situado encima del mismo. Alrededor del 80 al 95 % del catalizador entra por la cabeza del reactor y se descarga en forma de caída libre, se dispersa en forma de una cortina anular que rodea la tobera de alimentación de la mezcla de fases del hidrocarburo, de manera que el hidrocarburo pulverizado se mezcla con las partículas de catalizador. El catalizador remanente, del 5 al 20 % del circulante, entra a través de una corona de tubos periféricos y mantiene la cabeza del lecho catalítico al nivel requerido, para dar el espacio velocidad necesario, para lograr el rendimiento deseado. (ver fig. I.3 y I.4)(1).

El catalizador y los hidrocarburos descienden por el reactor hacia la zona de agotamiento y en ella se sacan los productos y el catalizador agotado mediante un flujo ascendente de vapor para eliminar los hidrocarburos atrapados en los huecos existentes entre las partículas sobre el catalizador. El vapor de agotamiento abandona el reactor junto con los hidrocarburos.

El regenerador en la unidad TCC era originalmente un horno Thermoform desarrollado por la Socony-Vacuum Oil Company para la regeneración de arcillas utilizadas en el tratamiento de aceites lubricantes (2). En este horno el coque se eliminaba por combustión del flujo descendente de catalizador en varias etapas, con serpentines refrigerantes entre etapas para mantener la temperatura

FIG.I.3 UNIDAD T.C.C. CON LECHO MOVIL USANDO ELEVADOR MECANICO

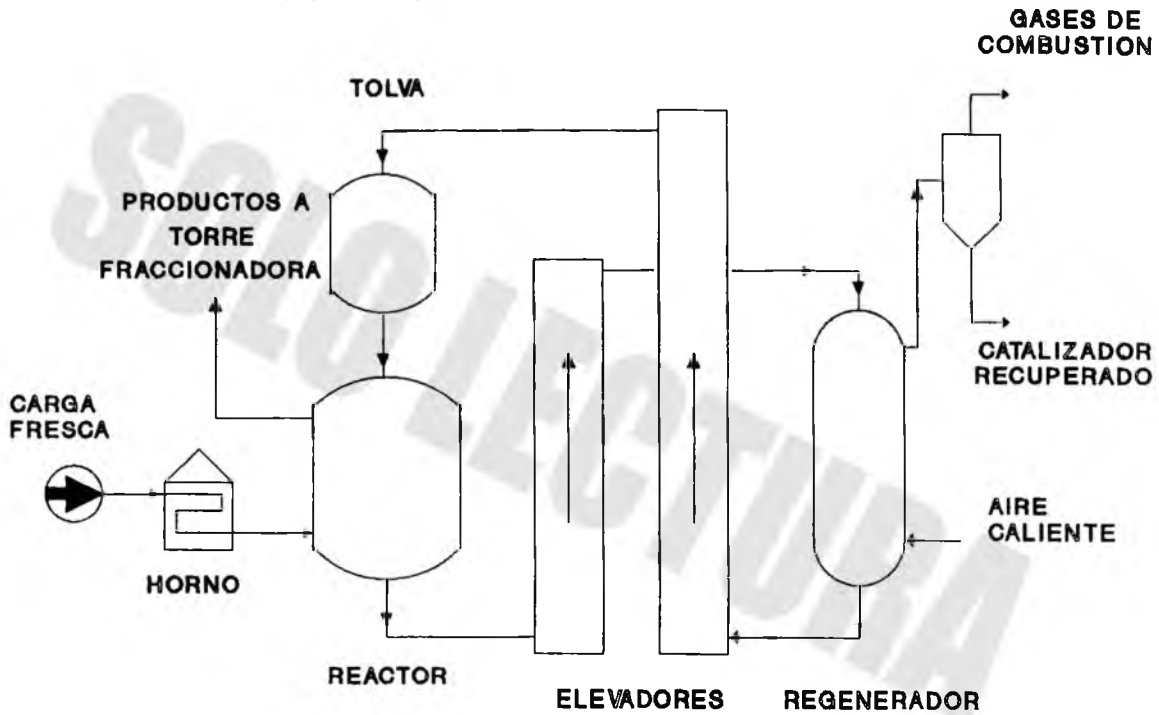
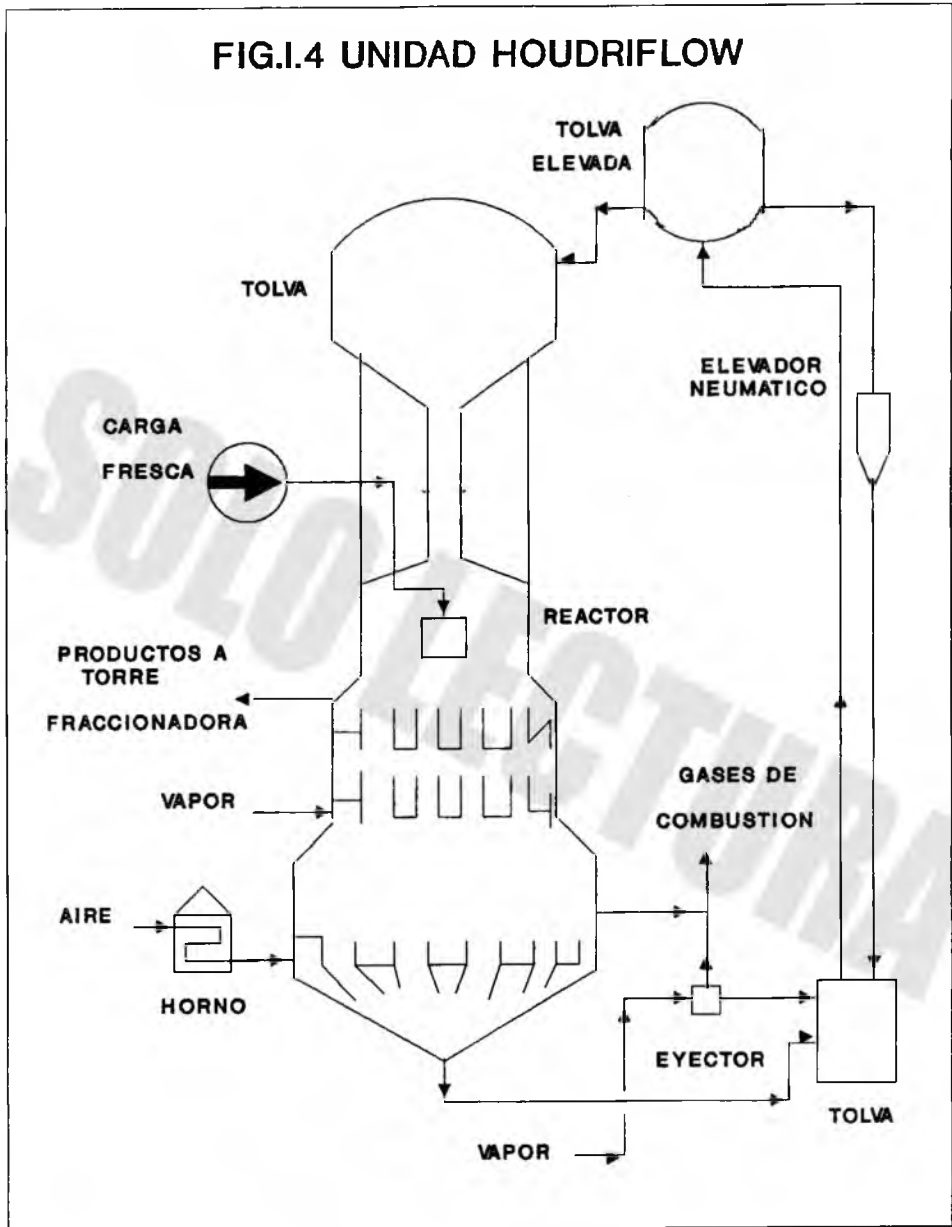


FIG.I.4 UNIDAD HOUDRIFLOW



del catalizador suficientemente baja (por debajo de los 690 °C) para prevenir la pérdida de actividad. En unidades de diseño reciente la eliminación del coque por combustión se realiza en una sola etapa sin el uso de serpentines intermedios para eliminar el calor. La tabla I.2 muestra una comparación de las unidades FCC, TCC y HCC.

En el horno se inyecta aire para quemar el coque del catalizador. En las unidades de TCC el aire puede fluir en corriente paralela con el catalizador o puede introducirse hacia la mitad del horno con flujo en contracorriente en la zona superior y con flujo en paralelo en la parte inferior. Un sistema de separación en la base del horno separa el catalizador de los gases de combustión y el catalizador cae en una vasija de elevación. En este punto el catalizador es arrastrado por una corriente de aire que lo eleva hacia un tanque de rebosamiento donde la dilatada área del recipiente y la utilización de un panel de separación dan lugar a la caída del catalizador a una pila.

COMPARACION DE UNIDADES DE DESINTEGRACION CATALITICA
FLUIDA, THERMOFOR Y HOUDRY

Tabla I.2

	F.C.C	T.C.C.	H.C.C
Espacio-velocidad en Reactor	1.1-13.4 ^a	1 - 3 ^b	1.5 - 4 ^b
C / A	5 - 16 ^c	2 - 7 ^d	3 - 7 ^d
Recirculado / Carga fresca	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5
REQUERIMIENTO DE CATALIZADOR			
lb/bbl alimentación	0.15-0.25	0.06-0.13	0.06-0.13
Ton.Cataliz./bbl alim.total	0.9 -1.50	0.4 - 0.6	0.4 - 0.6
Temp. del Reactor, °F	885 - 950	840 - 950	875 - 950
Presión del Reactor, psig	8 - 30		9 - 10
Presión del Regene. psig	15 -30		

a = lb/hr/lb

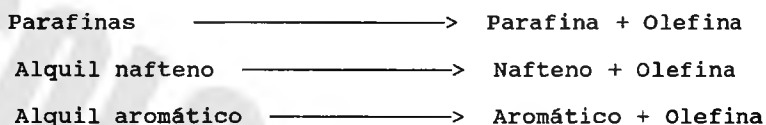
b = v/hr/v

c = wt

d = vol.

I.3 Reacciones de Desintegración

Los productos formados en la desintegración catalítica son el resultado tanto de reacciones primarias como secundarias (1). Se designan como reacciones primarias aquellas que implican el rompimiento inicial del enlace carbono-carbono y la inmediata neutralización del ión carbonio (3), las reacciones primarias se pueden representar como siguen:



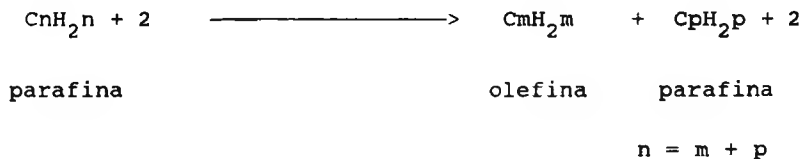
Thomas (1) sugirió el mecanismo según el cual los iones carbonio se forman inicialmente debido a una pequeña cantidad de desintegración térmica de n-parafinas para formar olefinas. Estas olefinas adicionan un protón del catalizador para formar grandes iones carbonio que se descomponen de acuerdo con la regla beta (el rompimiento del enlace carbono-carbono tiene lugar en el carbono en posición beta con los iones carbonio y las olefinas), para formar iones carbonio pequeños y olefinas. Los iones carbonio pequeños propagan la reacción en cadena transfiriendo un ión hidrógeno de la n-parafina para formar una pequeña molécula de parafina y un nuevo ión carbonio grande (3,4).

I.3.1 Desintegración de Parafinas

La desintegración catalítica de parafinas se caracteriza por: Producción alta de hidrocarburos C_3 y C_4 en los gases desintegrados, ya que de acuerdo al tamaño de la estructura de las parafinas, se define la velocidad de reacción y la producción de los hidrocarburos que se obtengan, además de definirse estructuras de isomerización en forma ramificada y formación de hidrocarburos aromáticos, resultantes de reacciones secundarias implicando olefinas(1).

La velocidad de desintegración también esta influenciada por la estructura de la molécula; la que contiene átomos de carbonos terciarios que son las que se desintegran más fácilmente, mientras que las que contienen carbonos cuaternarios son las más resistentes. Los compuestos que tienen ambos tipos de átomos tienden a neutralizarse entre sí, sobre una base uno a uno. Por ejemplo: el 2,2,4 trimetilpentano (un terciario y un cuaternario), se desintegra sólo ligeramente más de prisa que el n-octano, mientras que el 2,2,4,6,6 pentametilheptano (uno terciario y dos cuaternarios), se desintegra a una velocidad inferior a lo que hace el n-dodecano (1).

Rompimiento de parafinas para dar olefinas y parafinas más pequeñas.



I.3.2 Desintegración de Olefinas

Las velocidades de desintegración catalítica de los hidrocarburos olefínicos son mucho más altas que las correspondientes de las parafinas. Las reacciones principales son (4):

- 1.- Rompimiento de los enlaces carbono-carbono.
- 2.- Isomerización.
- 3.- Polimerización.
- 4.- Saturación, aromatización y formación de carbono.

La isomerización de las olefinas por saturación y aromatización son responsables del alto número de octano y de la susceptibilidad al plomo de las gasolinas desintegradas catalíticamente. La velocidad mayor de las reacciones de transferencia de hidrógeno en las olefinas de cadena ramificada, da lugar a que las relaciones iso a parafinas normales sean mayores que la relación de equilibrio de las olefinas originales. Además, los naftenos actúan como dadores de hidrógeno en las reacciones de transferencia con olefinas para dar lugar a isoparafinas y aromáticos.

Rompimiento de olefinas para producir otras más pequeñas.



simultáneamente ocurren reacciones secundarias como:

Transferencia de hidrógeno.

nafteno + olefina \longrightarrow aromático + parafina

precursor de coque \longrightarrow coque + parafina

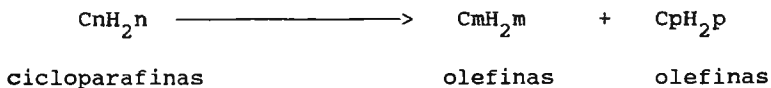
Isomerización.

olefina \longrightarrow iso-olefina.

I.3.3 Desintegración de Hidrocarburos Nafténicos

La reacción de desintegración de mayor importancia de los naftenos en presencia de alúmina-silicio es la deshidrogenación a aromáticos. Existe también un rompimiento del enlace carbono-carbono en ambos, anillo y cadenas laterales ligadas, pero a temperaturas por debajo de los 1000°F la reacción de deshidrogenación es considerablemente mayor. La deshidrogenación es muy extensa para los naftenos C₉ y mayores, dando lugar a una gasolina de alto octano. Los productos líquidos no cíclicos y los gases desintegrados resultantes de la desintegración de los hidrocarburos nafténicos, están más saturados que los resultantes de la desintegración de parafinas(1).

Rompimiento de cicloparafinas que produce olefinas.



$$n = m + p$$

simultáneamente ocurren reacciones secundarias como:

Transferencia de hidrógeno.



I.3.4 Desintegración de Hidrocarburos Aromáticos.

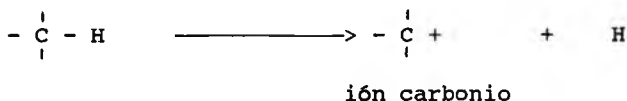
Los hidrocarburos aromáticos son grupos alquilo conteniendo menos de tres átomos de carbono que no son muy reactivos. La reacción predominante de los aromáticos con cadenas alquílicas largas, es la clara rotura de las cadenas laterales, sin la rotura del anillo. El enlace carbono-carbono roto es el adyacente al anillo y los compuestos de benceno conteniendo grupos alquilo se pueden desintegrar con la recuperación casi cuantitativa del benceno (1,4).

Resumiendo las reacciones químicas que ocurren en el proceso de desintegración catalítica involucran la ruptura de los enlaces carbono-carbono de moléculas de hidrocarburos de cadena larga, con la consecuente formación de moléculas de cadena más corta. Estas reacciones son catalizadas por ácidos y se llevan a cabo a través del mecanismo de formación y transformación de iones carbonio principalmente. Debido a su endotermicidad, termodinámicamente son favorecidas por altas temperaturas.

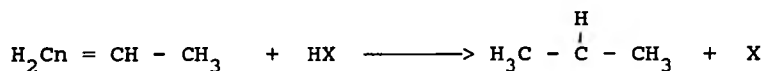
En general, las reacciones de desintegración (ruptura de enlaces carbono-carbono) no están limitadas por el equilibrio químico bajo las condiciones de reacción a nivel industrial. Las reacciones secundarias por el contrario, se llevan a cabo en forma moderada (1).

I.4 Mecanismos de Reacción

La desintegración catalítica involucra básicamente la formación de iones carbonio. Un ión carbonio es una molécula de hidrocarburo que presenta una carga positiva como resultado de la abstracción de un par electrónico de un átomo de carbón (1).

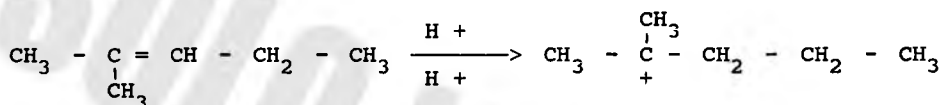


Estos iones pueden formarse de diferentes formas, pero en el proceso de desintegración de gasóleos, se forma principalmente a partir de hidrocarburos insaturados.

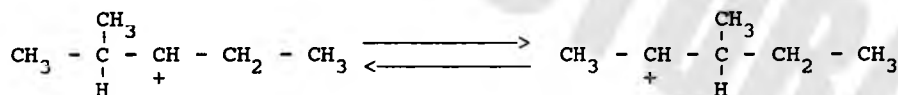


Los iones carbonio pueden arreglarse a formas más estables que conducen a isomerizaciones.

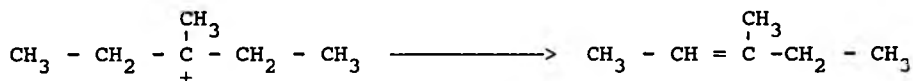
1).



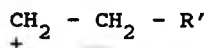
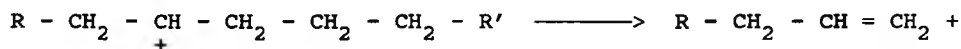
2).



3).continua reacción reversible.



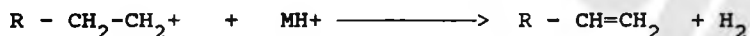
La transformación de mayor importancia de los iones carbonio es la ruptura de los enlaces carbono - carbono, la cuál ocurre de acuerdo a la regla de rompimiento beta, que conduce a la formación de una olefina y otro ión carbonio más pequeño.



La continuación de este proceso conduce a la formación de propileno y butileno.

La deshidrogenación de naftenos conduce a la formación de aromáticos precursores de coque e hidrógeno.

Las reacciones de deshidrogenación con el siguiente esquema:



son catalizadas por los metales pesados como níquel, cobre y vanadio principalmente (1).

La velocidad a que ocurren las diferentes reacciones depende del tipo de molécula involucrada y del catalizador empleado.

La tendencia a la desintegración para los diferentes tipos de hidrocarburos es en orden decreciente : olefinas > iso-parafinas > naftenos > n-parafinas y aromáticos.

En la tabla I.3 se comparan las velocidades de reacción relativas para diferentes tipos de hidrocarburos empleando catalizadores amorfos y zeolíticos.

VELOCIDADES DE REACCION RELATIVA PARA DIFERENTES

HIDROCARBUROS

Tabla I.3

HIDROCARBUROS	CATALIZADORES	
	Amorfos	zeolíticos
	Constante de velocidad	
n-Hexadecano	60	1000
1,3,5 Trietil-benceno	140	2370
2,3,6 Trimetil-naftaleno	190	2420
Fenantreno	205	953
Analeno	210	513

I.5 Catalizadores de Desintegración

Los catalizadores de desintegración catalítico pueden dividirse en tres clases:

1. Aluminosilicatos naturales tratados con ácido.
2. Combinaciones de alúmina-silicio sintéticas amorfas.
3. Catalizadores de alúmina-silicio sintéticos cristalinos llamados zeolitas o tamices moleculares (1).

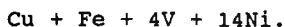
La mayoría de los catalizadores utilizados en las unidades comerciales hoy en día son catalizadores de la clase [3] o mezclas de las clases [2] y [3](1). Las ventajas de los catalizadores de zeolitas sobre los catalizadores naturales y los amorfos sintéticos son:

- 1.- Actividad más alta.
- 2.- Rendimientos en gasolinas mayores para una conversión dada.
- 3.- Producción de gasolinas conteniendo un mayor porcentaje de hidrocarburos parafínicos y aromáticos.
- 4.- Producción menor de coque (y por consiguiente un mayor rendimiento, normalmente, para un nivel de conversión dado).
- 5.- Producción de isobutano incrementada.
- 6.- Posibilidad de conseguir conversiones más altas por paso sin desintegración excesivo.

La actividad del catalizador de desintegración zeolítico permite que el proceso tenga lugar con tiempos de residencia cortos, y por ello se ha adoptado en muchas instalaciones para las operaciones de desintegración en la línea ascendente (1). Así los efectos adversos del depósito de carbón sobre el catalizador y la selectividad se minimizan debido a la alta cantidad de carbón formado, y por lo tanto, la adición de catalizador fresco se realiza en forma separada por una línea ascendente directamente hacia el regenerador.

Los compuestos de hidrógeno básico, el hierro, el níquel, el vanadio y el cobre en el aceite actúan como veneno sobre el catalizador de desintegración (1). El nitrógeno reacciona con los centros ácidos sobre el catalizador rebajando su actividad.

Los metales se depositan y se acumulan sobre el catalizador y dan lugar a una reducción en el rendimiento al aumentar la formación de coque y consecuentemente por combustión por unidad de aire, al catalizar la combustión del coque a CO_2 más que a CO . Al expresarse las concentraciones metálicas en el catalizador en ppm, la ecuación que sirve para cuantificar los metales es:



Si la suma es mayor de 3000 el catalizador está nocivamente contaminado.

C.L. Thomas (1), da una relación de la composición química, las características físicas y los suministradores de catalizadores de desintegración.

I.6 VARIABLES DE PROCESO

Las variables de operación de las unidades de FCC se clasifican en independientes y dependientes. Las independientes son las que se controlan directamente o generalmente mediante un regulador medidor. Las variables dependientes son aquellas que cambian a consecuencia de un cambio de una variable independiente(1).

Las variables independientes son:

- I. Temperatura de reacción.
- II. Relación de recirculación o relación de carga combinada (CFR).
- III. Temperatura de precalentamiento de la carga.
- IV. Actividad del catalizador.
- V. Relación de carga fresca.

Las variables dependientes son:

- I. Relación catalizador/aceite.
- II. Temperature del regenerador.
- III. Aire de regeneración.
- IV. Conversión.

Para un mejor entendimiento del proceso, se definen los parámetros empleados de la forma siguiente:

Actividad de un Catalizador: Se define como la rapidez de reacción observada bajo condiciones determinadas (presión y temperatura), referida a algún parámetro característico del catalizador (masa, área, sitio activo, etc.). Se trata de una medida empírica que permite comparar dos catalizadores similares.(6).

Relación catalizador/aceite: C/O = lb catalizador/lb de alimentación.

$$\text{Conversión} = 100 \left(\frac{\text{VOLUMEN ALIMENTADO} - \text{VOLUMEN EXISTENTE}}{\text{VOLUMEN ALIMENTADO}} \right)$$

$$\text{Eficiencia} = 100 \left(\frac{\% \text{ gasolina}}{\% \text{ conversión}} \right)$$

$$\text{Relación de recirculación} = \frac{\text{VOLUMEN DE RECIRCULACION}}{\text{VOLUMEN DE ALIMENTACION FRESCA}}$$

Selectividad: La relación de la producción de productos deseables entre la producción de productos indeseables(coque y gas).

Espacio Velocidad: Puede ser definido referido al volumen (LHSV) o al peso (WHSV). En el reactor con lecho fluidizado, el LHSV tiene una medición mínima, debido a que se dificulta establecer

el volumen del lecho. Por otra parte, el peso del catalizador en el reactor puede ser fácilmente determinado o calculado a partir del tiempo de residencia y de la relación catalizador aceite (C/O) (1).

$$\text{LHSV} = \frac{\text{espacio velocidad líquido hora en volumen alimentado}}{(\text{volumen de catalizador}) (\text{hora})}$$

$$\text{WHSV} = \frac{\text{espacio velocidad peso hora en lb. alimentadas}}{(\text{lb. de catalizador}) (\text{hora})}$$

Si el tiempo de residencia del catalizador esta en horas, entonces

$$\text{WHSV} = 1 / (t) (C/O).$$

Cada una de ellas ejerce un efecto sobre la naturaleza y la distribución de los productos de la desintegración. Las especificaciones de los productos comerciales determinan la calidad de los diversos fraccionamientos y modifican, en última instancia, los rendimientos en gases, hidrocarburos licuados, gasolinas y gasóleos.

Para estudiar la influencia de las variables se acostumbra a hablar de intensidad de desintegración y de conversión. Con una alimentación determinada, la intensidad es más fuerte cuanto más severas son las condiciones de operación, es decir, cuanto mayor es la conversión. Para un conjunto de condiciones de operación idénticas, la alimentación es tanto más refractaria cuanto menor es la conversión. Dada la interdependencia de las variables de operación es habitual realizar un examen de la influencia de cada

una de ellas sobre los rendimientos y las calidades de los productos, siendo constante la conversión.

I.6.1 CONVERSION

La conversión, en el caso de un hidrocarburo puro, se mide en función de su transformación a lo largo del tiempo y, en el caso de una fracción compleja, como un destilado del petróleo, en función de la cantidad de gasolina y gas producido, siendo " Y " el tanto por ciento volumétrico de los productos con punto de ebullición superior al punto final de la gasolina, la conversión C se define por :

$$C = 100 - Y$$

La medida no responde a la realidad, debido a que, también tienen lugar otras transformaciones físicas y químicas con resultados distintos de la formación de gas y gasolina. No obstante, se trata de un parámetro que da buenos resultados, sobre todo si se tiene la precaución de corregirlo según la cantidad de gasolina contenida en la alimentación(1). Se define así la conversión corregida :

$$C_{\text{corg.}} = 100 - \frac{100 Y}{100 - Z}$$

en donde Z = % de gasolina en la alimentación.

I.6.2 ALIMENTACION

La alimentación para plantas FCC, proviene de diferentes plantas de proceso, siendo la principal la planta de destilación a vacío. Esta planta produce dos tipos de gasóleo, el gasóleo ligero (GOL) y el gasóleo pesado (GOP), los cuales, una vez mezclados y homogeneizados se mandan a la planta FCC.

También se pueden utilizar como alimentación : Crudo reducido, una fracción de gasóleo pesado procedente de una unidad de desintegración térmica, un gasóleo de una unidad de desasfaltado, además de los destilados directos atmosféricos procesados por unidades de extracción líquido-líquido.

Estas unidades proporcionan alimentaciones con características diferentes en composición y rendimiento, por lo que, antes de ser enviadas como cargas de alimentación a la unidad FCC, se homogenizan para obtener una alimentación con una caracterización específica para este tipo de unidades.

La calidad de una alimentación se define por la capacidad de producir una mayor cantidad de gasolina y un porcentaje mínimo de coque. Los hidrocarburos que se apegan a esta definición son los hidrocarburos nafténicos, pero, sin ligaduras con compuestos aromáticos, porque estos a su vez dan coque. Los hidrocarburos parafínicos de bajo peso molecular producen una cantidad mínima de gasolina y un porcentaje mayor de coque.

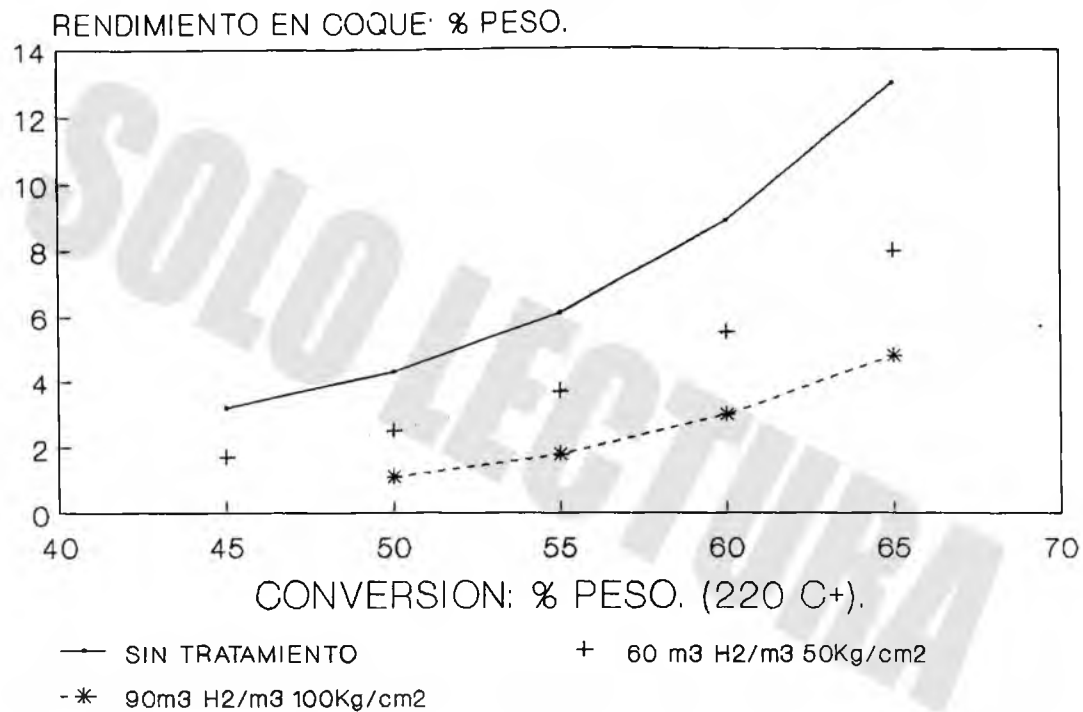
Las parafinas varían en su rendimiento, dependiendo de su grado de isomerización. Una parafina con alto peso molecular, al desintegrarse produce un porcentaje considerable de isómeros, los cuales benefician la producción de gasolina. En general, cuando disminuye la concentración de parafinas en la fracción saturada, la producción de gasolina es mayor.

La alimentación es, tanto más refractaria, cuanto menor es su peso molecular, o bien, cuanto más bajo es su punto de ebullición medio. Y cuanto más elevada es la concentración en núcleos aromáticos, más refractaria es la alimentación y por lo tanto produce más coque.

Las fracciones ligeras presentes en la alimentación afectan el número de octano, por el contrario una concentración elevada de hidrocarburos nafténicos en la fracción saturada, favorece el número de octano. Ahora, el número de octano de la gasolina se ve afectado cuando aumenta el punto de ebullición.

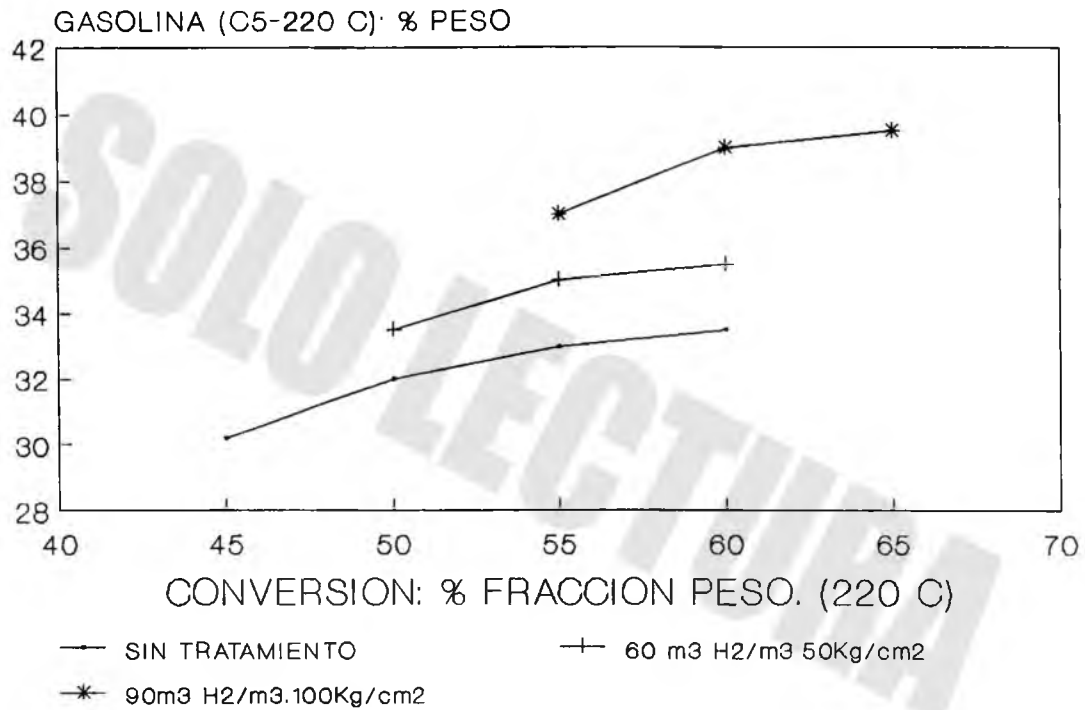
Una solución apropiada para eliminar compuestos metálicos indeseables de la alimentación es mediante un tratamiento con hidrógeno, además de que produce una hidrogenación parcial de los compuestos aromáticos en nafténicos, conduciendo al aumento de la producción de gasolina y a la reducción de coque (fig. I.5A y I.5B) (8).

FIG. I.5A PRODUCCION DE COQUE



DESTILADO HIDROGENADO CRUDO WEST-TEXAS

FIG. I.5B PRODUCCION DE GASOLINA



DESTILADO HIDROGENADO CRUDO WEST-TEXAS

I.6.3 CATALIZADOR, TIEMPO DE CONTACTO, ESPACIO VELOCIDAD, RELACION CATALIZADOR / ACEITE.

La forma y dimensión de las partículas de catalizador, su estado, tipo de lecho (móvil o fluidizado), tienen poca influencia sobre la catálisis. Lo que es importante es el número de centros activos ofrecidos por su superficie, es decir, su actividad. Esta última está directamente ligada a la conversión y, en ciertos casos, es la conversión misma quien sirve de medida a la actividad del catalizador. Un catalizador fresco es extremadamente activo, pero la formación de coque obtura los centros activos y su actividad decrece muy rápidamente. Al cabo de treinta minutos de trabajo en contacto con una carga cualquiera, la actividad del catalizador puede quedar reducida a la milésima parte de su actividad inicial(9). La actividad media durante la fase de desintegración del ciclo del catalizador es, función de la duración de dicha fase. Por otra parte, la actividad del catalizador regenerado, es función de la cantidad de carbón que todavía contiene, o sea, de la calidad de la regeneración.

Hay que tener en cuenta que la actividad de un catalizador regenerado es siempre inferior a la de un catalizador fresco.

Por lo tanto, la intensidad de desintegración es elevada no solamente por la cantidad de catalizador, sino también cuando la actividad media es elevada.

Lo anterior viene representado por dos parámetros: el espacio velocidad WHSV y la relación catalizador aceite (C/O). La expresión WHSV representa el caudal ponderal horario de la alimentación, referido al peso de catalizador, en la zona de reacción del reactor. El espacio velocidad expresado a partir de los volúmenes, se simboliza generalmente por LHSV. En una unidad con lecho móvil, o fluidificados, C/O, es el caudal ponderal de catalizador, referido al caudal definido para la alimentación.

Si P es la presión del reactor, expresada en atmósferas, la conversión puede relacionarse con WHSV por la proporción:

$$\frac{C}{100 - C} = \frac{KP}{WHSV}$$

que es válida para el caso en que los hidrocarburos atraviesen el lecho catalítico sin que haya turbulencia ni retrocesos de vapores, como sucede con el lecho fijo. Para el caso de lecho fluidificado, la conversión se sitúa entre el valor definido más arriba y el que expresa la siguiente relación, aunque está más próximo a este último(5):

$$\frac{C}{100 \left(1 - \frac{C}{100} \right)^2} = \frac{KP}{WHSV}$$

El valor K , así definido, puede llamarse constante de velocidad de reacción.

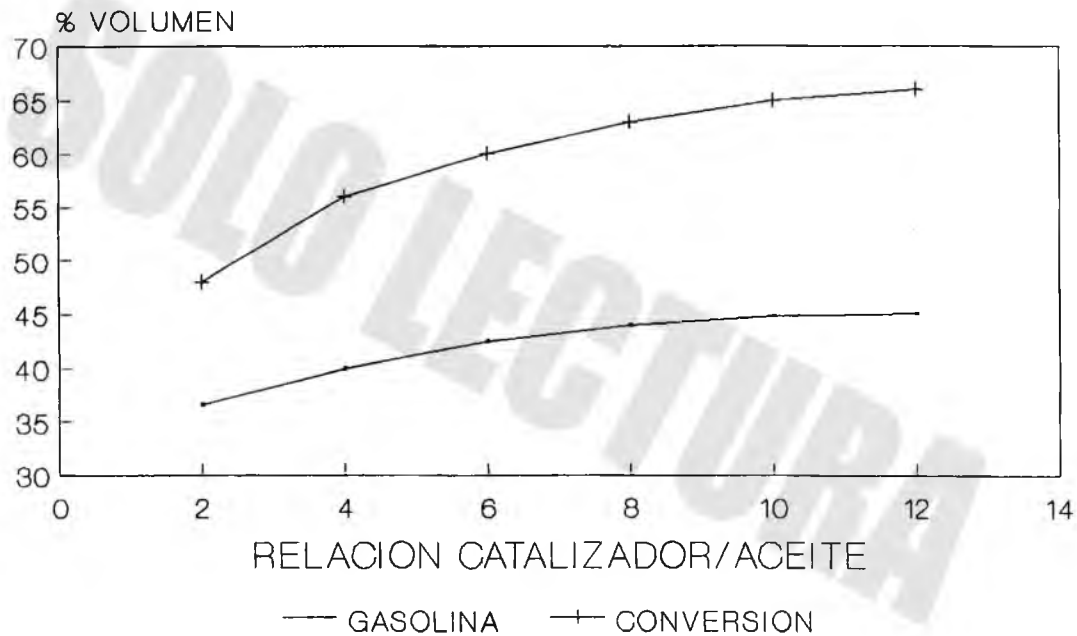
Los parámetros C/O y $WHSV$ tienen efectos inversos sobre la desintegración(10)(figuras I.6A, I.6B, I.7A y I.7B). Se puede decir que, para un caudal de alimentación determinado, el aumento de la circulación de catalizador, o de la masa de catalizador en la zona de reacción, aumenta la conversión.

I.6.4 PRESION

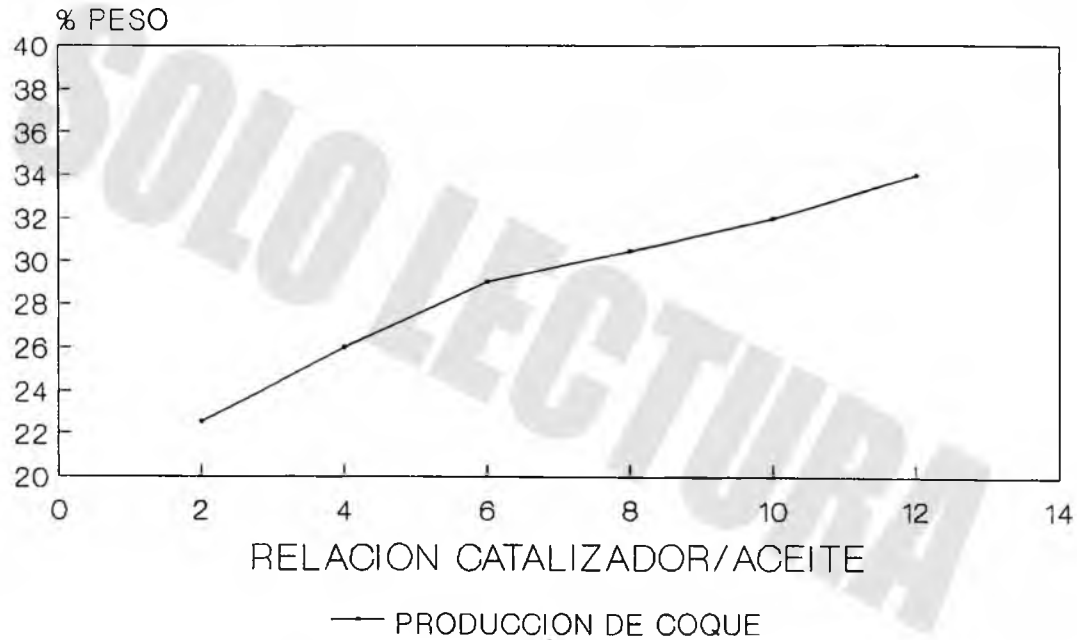
En general, la presión es, apenas, superior a la atmosférica. Como demuestran las fórmulas precedentes, la conversión viene favorecida por un aumento de presión, pero el carácter olefínico de los productos ligeros, fracción ligera de la gasolina, disminuye y el número de octano de la gasolina desciende ligeramente; la producción de coque aumenta(5) (FIG. I.8A y I.8B).

Cuando se inyecta vapor de agua (o un gas inerte) en el reactor, la conversión disminuye (FIG.I.9). Por otra parte, el vapor de agua disminuye la actividad del catalizador de un modo permanente.

**FIG. I.6A EFECTO DE LA VARIABLE
CAT./ACEITE A 450 C Y 700g/cm³.
CATAL. SINT. Si-Al**

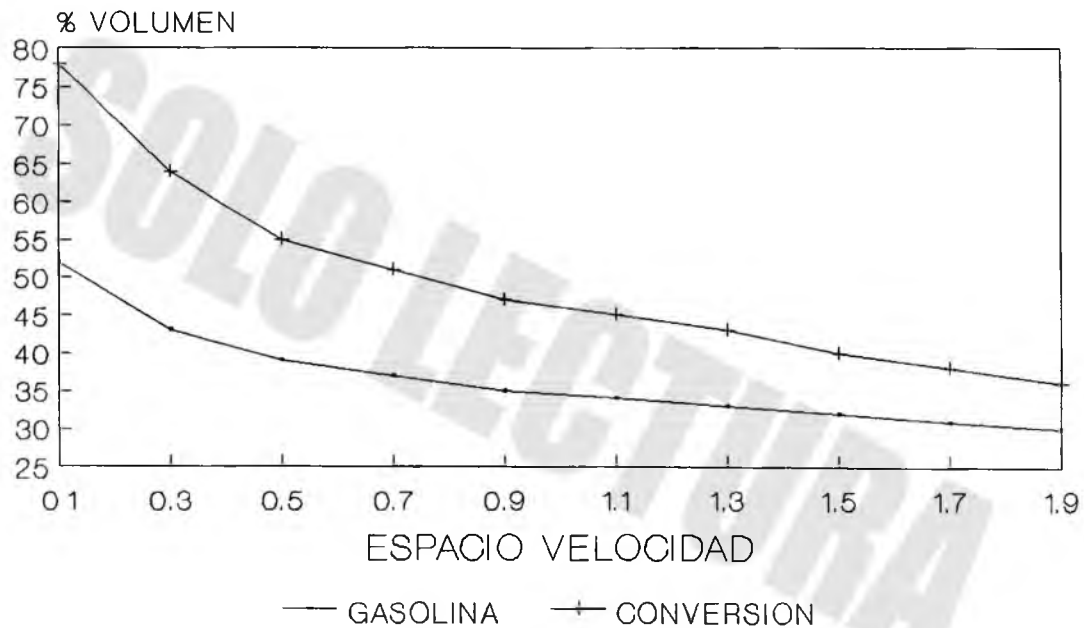


**FIG. I.6B EFECTO DE LA RELACION
CAT./ACEITE A 450 C Y 700g/cm³.
CAT. SINT. Si-Al**



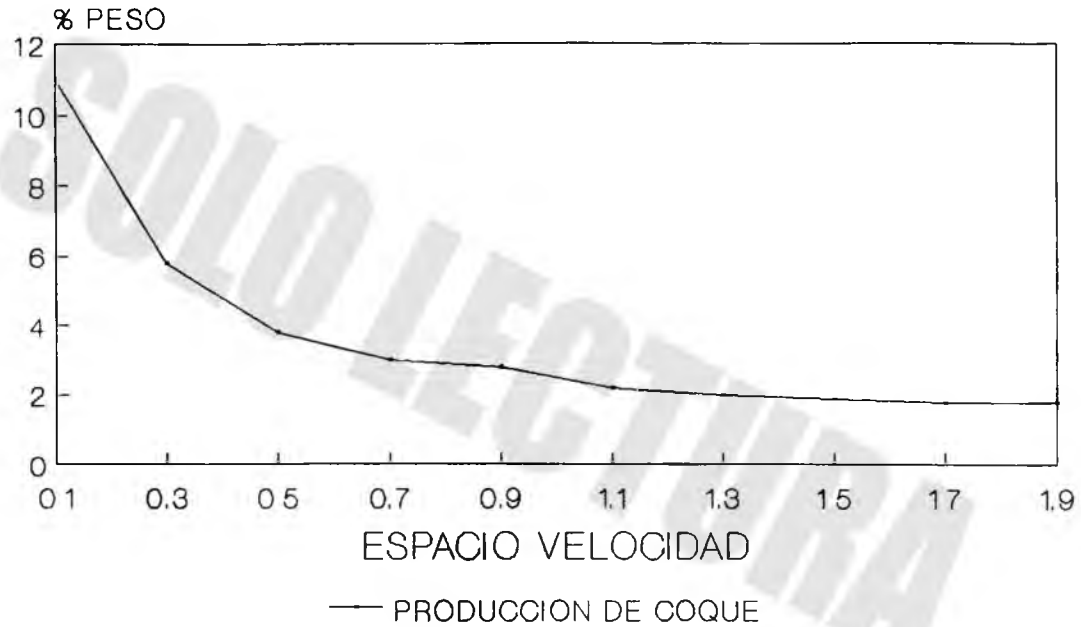
GASOLEO EAST-TEXAS

**FIG. I.7A EFECTO DE WHSV
A 450 C Y 700g/cm³. CAT. SINT. Si-Al**



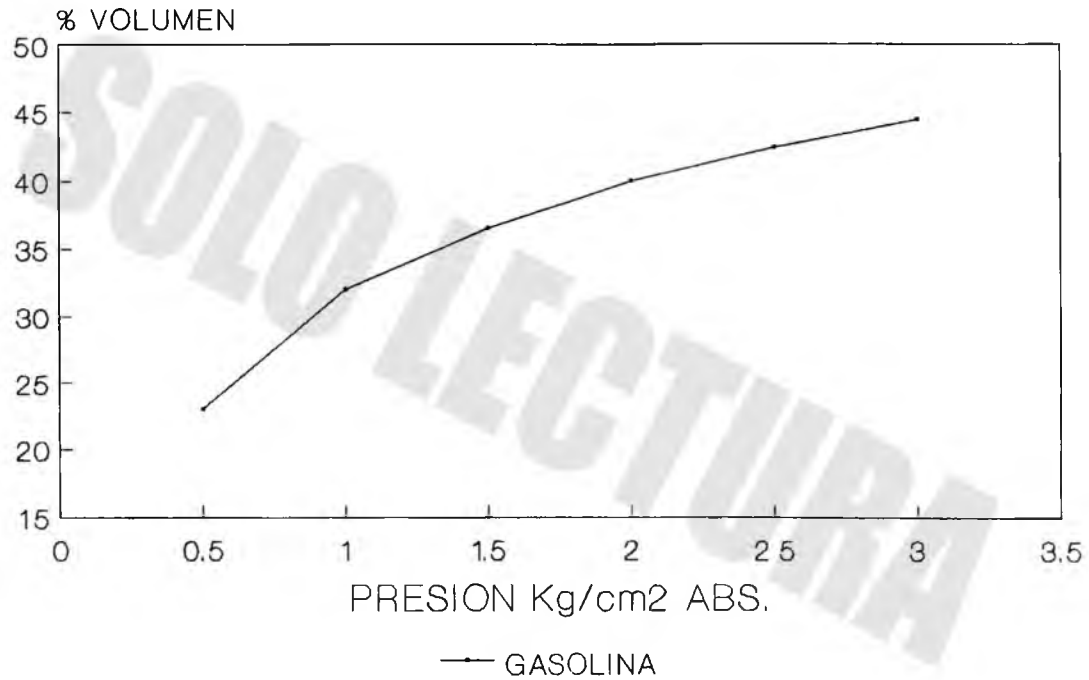
WHSV = CAUDAL PONDERAL POR HORA DE
ALIMENTACION REFERIDO AL PESO DEL
CATALIZADOR.

**FIG. I.7B EFECTO DE WHSV
A 450 C Y 700g/cm³. CAT. SINT. Si-Al**

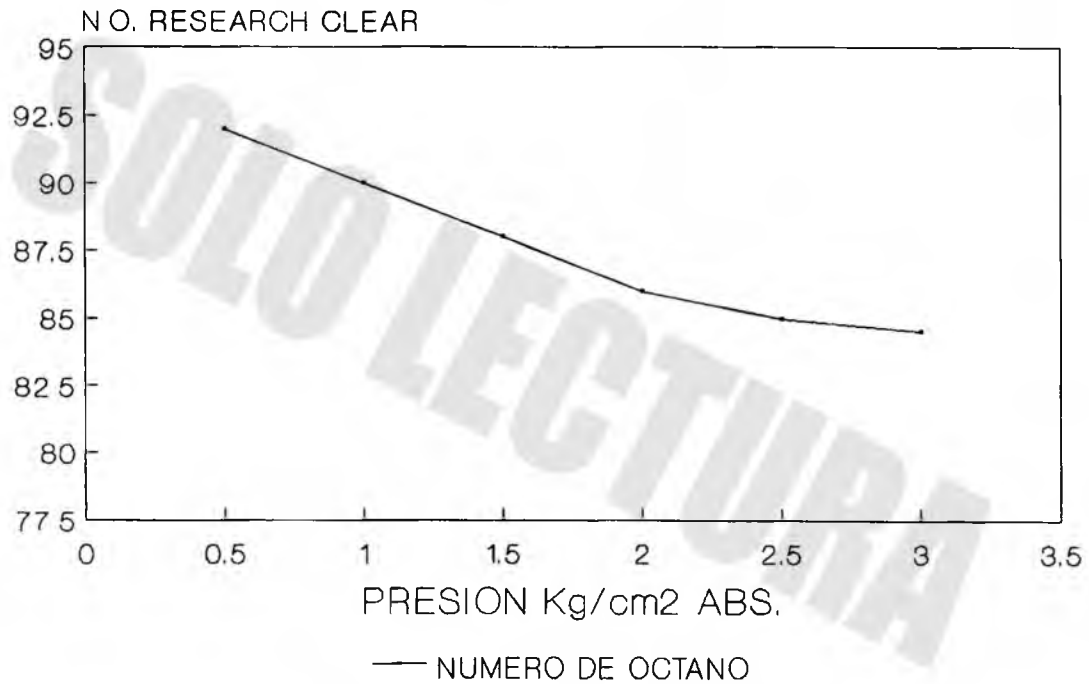


WHSV = CAUDAL PONDERAL POR HORA DE
ALIMENTACION REFERIDO AL PESO DEL
CATALIZADOR.

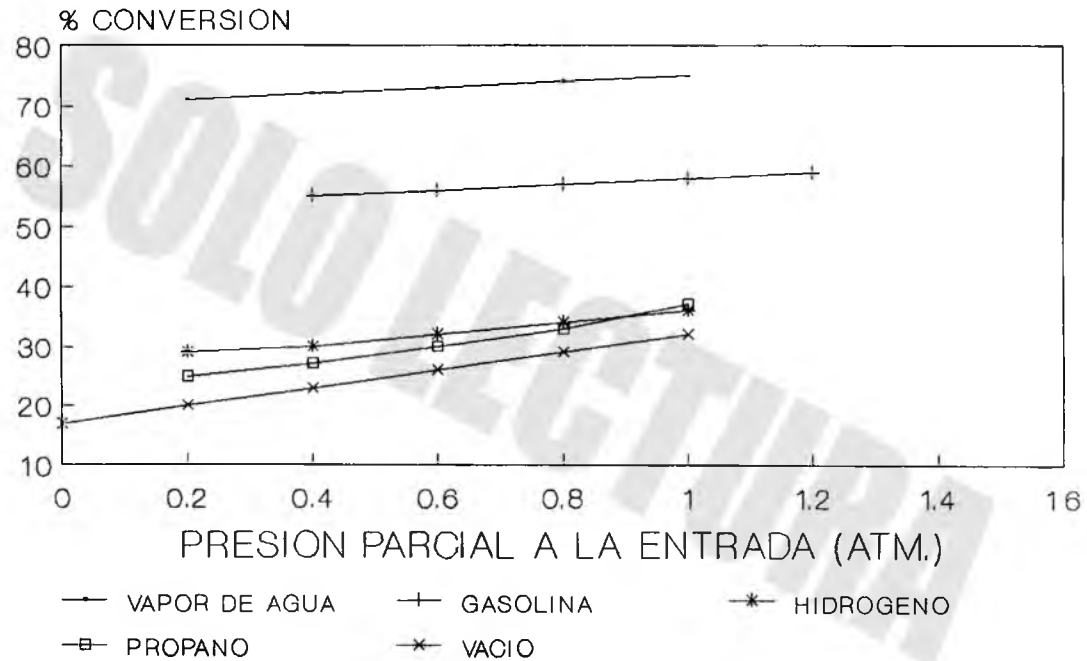
**FIG. I.8A EFECTO DE LA PRESION
GASOIL East Texas**



**FIG. I.8B EFECTO DE LA PRESION
GASOIL East Texas a 440 C**



**FIG. I.9 EFECTO DE LOS DILUYENTES
SOBRE LA CONVERSION**



I.6.5 TEMPERATURA

Del orden de 425 a 540 °C, la temperatura acelera la velocidad de las reacciones y la constante K, varía con la temperatura según una ley análoga a la ley de Arrhénius. No obstante, su influencia es menos marcada que en la desintegración térmica. La energía de activación es del orden de 10 a 15 000 cal/mol y la velocidad de reacción sólo se duplica cada 80°C, frente a 15°C en la desintegración térmica(5).

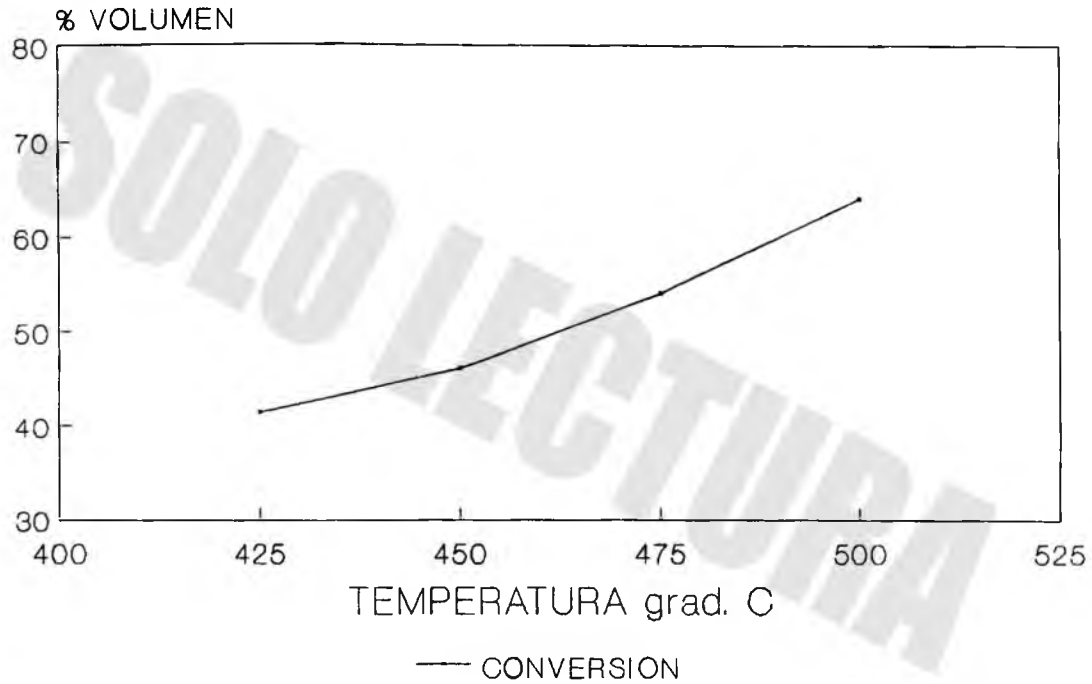
Un aumento de temperatura favorece, la conversión (FIG.I.10A y I.10.B). La cantidad de gases, así como su carácter olefínico, aumenta. También aumenta ligeramente, el número de octano de la gasolina.

I.6.6 BALANCE TERMICO

Sucede que, por una parte, la desintegración es endotérmico y produce coque, cuya combustión es exotérmica y, por otra parte, la temperatura tolerada para la regeneración del catalizador supera a la de desintegración en aproximadamente 100°C.

Es pues, normal pensar en utilizar el calor de combustión para suministrar el calor de la regeneración en la alimentación. Esta varía desde 170 Kcal/Kg de productos, para una conversión del 20%, hasta 20 Kcal/Kg para 80% (5) (FIG.I.11).

**FIG. I.10A EFECTO DE LA TEMPERATURA
GASOIL East Texas**



**FIG. I.10B EFECTO DE LA TEMPERATURA
GASOIL East Texas**

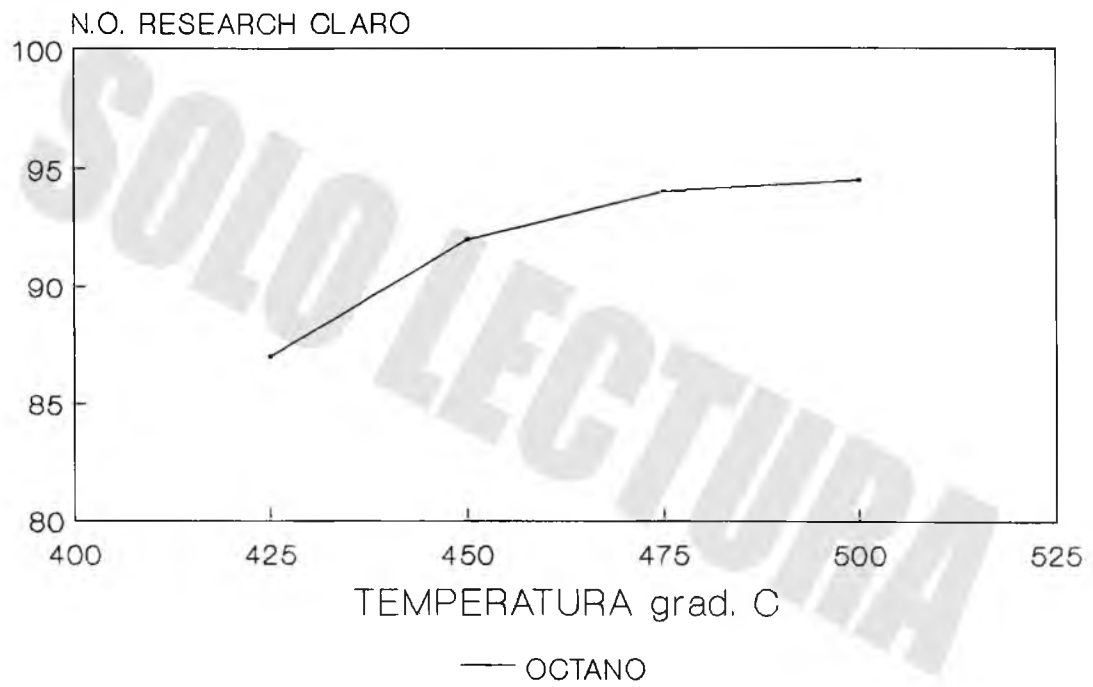
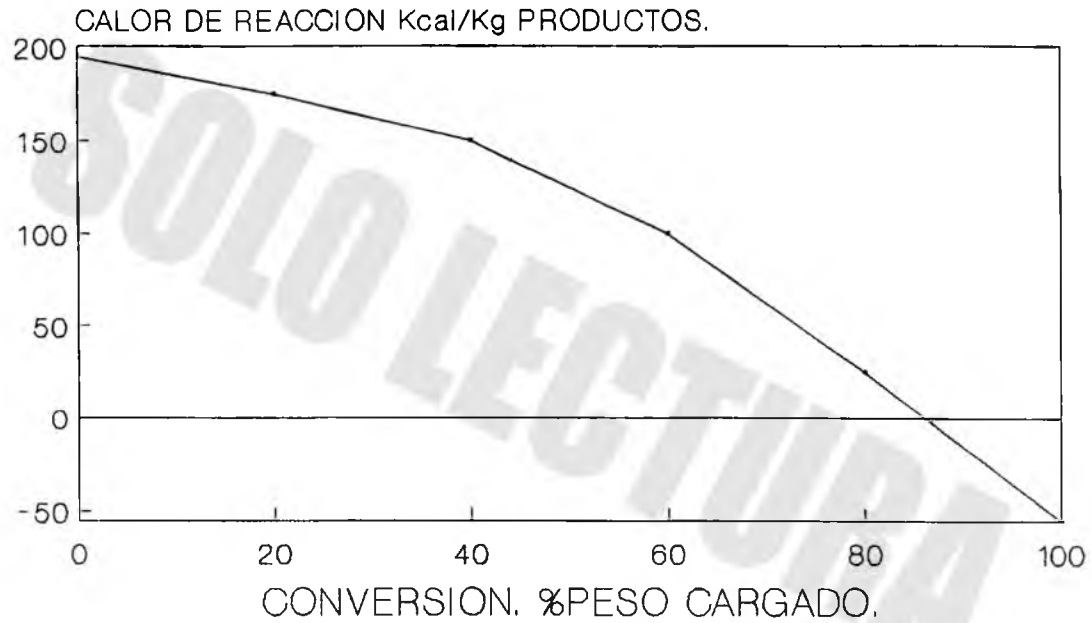


FIG. I.11 CALOR DE REACCION EN FUNCION DE LA CONVERSION



El importante descenso del calor de desintegración con la conversión es un exponente del predominio de las reacciones muy endotérmicas de desalquilación a bajo nivel de conversión, mientras que a elevadas conversiones son muy importantes las transformaciones exotérmicas en coque y poliaromáticos.

El coque quemado en el regenerador contiene una parte considerable de hidrógeno (hasta un 15% en peso); de hecho se trata de un hidrocarburo fuertemente deshidrogenado. Como quiera que los calores de combustión del carbono (en dióxido de carbono 8000 Kcal/Kg, en monóxido de carbono 2450 Kcal/Kg) y del hidrógeno (28500 Kcal/Kg) son marcadamente diferentes, la combustión de 1 Kg. de coque proporciona tanto más calor cuanto mayor es su concentración en hidrógeno: 7 a 15% en peso para las unidades fluidas, 2.5 a 8% para las unidades con lecho móvil. Por otra parte, el carbono se transforma en dióxido de carbono y monóxido de carbono, según en proporciones que varían con la temperatura y el exceso de aire(5).

Los calores de combustión de coque, con diversos contenidos de hidrógeno, varían según se indica con el cociente CO_2/CO (9) (ver tabla I.3).

El cociente CO_2/CO es del orden de 1 a 2 para las unidades fluidas. El coque no se quema enteramente en el regenerador, sobre todo cuando su concentración en el catalizador usado es baja. Es muy importante mantener un porcentaje de carbono sobre el catalizador regenerado inferior a 1.0 siendo frecuentemente de 0.5%, en peso. La

CALOR DE REGENERACION: Kcal/Kg DE COQUE QUEMADO EN FUNCION
DEL PORCENTAJE DE HIDROGENO

Tabla I.3

Relacion Molecular CO ₂ /CO	Calor de Combustion (Kcal/Kg) Para Diversos Porcentajes De Hidrógeno		
	4.3	8.0	1
0	4,000		
1	6,925	6,920	7,8 5
2	7,790	7,700	8,6 0
4	8,500		
10	9,080		

cantidad de aire necesaria para la combustión varía con, la temperatura del regenerador, el exceso de aire de los humos y la concentración en hidrógeno del coque. Una estimación promedio sería, de 11 a 14 Kg de aire por Kg de coque a quemar(5).

Las ventajas que presentan los procesos con lechos móvil se compensan por la influencia directa de la regeneración del catalizador sobre la desintegración. Las temperaturas del reactor y del regenerador están relacionadas entre sí por el balance térmico de la unidad; de modo que, cualquier excedente de calor, procedente de la combustión del coque, se traduce inmediatamente por un aumento de temperatura del reactor o por una disminución de la circulación del catalizador y por lo tanto de la relación catalizador/aceite.

I.6.7 RECIRCULACION

La cantidad producida es función de la amplitud del corte, es decir, de la especificación del punto final del gasóleo ligero y de la temperatura admitida en la zona de expansión de la torre primaria de fraccionamiento. La tendencia a producirse coque en la recirculación aumenta, con la temperatura en la zona de expansión.

La cantidad de recirculación varía con las condiciones operatorias: cuanto mayor es la desintegración, menor cantidad de gasóleo pesado hay que recircular. Sin embargo, es importante operar con una relación de recirculación ventajosa, es decir, con una conversión por paso pequeña, del orden de 50%, debido a que, disminuyen las reacciones secundarias productoras de compuestos pesados y de coque, mientras que la producción final de gasolina aumenta.

Cada proceso tiene sus características propias, tanto desde el punto de vista del modo de circulación de catalizador, como de las condiciones de operación. El tipo capaz de una mayor flexibilidad es el preferido. A este respecto, es notable la flexibilidad del proceso fluidizado(5).

CAPITULO II

AVANCES TECNOLOGICOS

SOLO LECTURA

II.1 PROCESOS ESSO

Las investigaciones de la Esso Research and Engineering Company, comenzaron antes de la segunda guerra mundial, desarrollando un proceso fluido. El aire de regeneración transporta los vapores de los hidrocarburos y el catalizador en forma de polvo finamente dividido. En la primera unidad industrial, llamada modelo I, o Upflow (5), el catalizador atraviesa de abajo a arriba el reactor y el regenerador. Después, unos ciclones lo separan de los gases que lo arrastran y se almacena en tolvas para su posterior empleo.

Continuando sus investigaciones sobre la dinámica de los sólidos fluidificados, el E.R.E.C. puso a punto, a finales de la segunda guerra mundial, el modelo II, llamado de "down flow" (5,11) (fig. II.1). La velocidad de los gases transportadores en el reactor y en el regenerador está lo suficientemente reducida en dicho modelo, como para que intervenga una separación en dos fases: una llamada fase densa en la que los gases hierven en un lecho de catalizador de densidad aparentemente elevada y otra fase diluída que arrastra una pequeña cantidad de catalizador. Ambas se hallan separadas por una verdadera interfase comparable a la de un líquido en ebullición. La fase densa está suficientemente fluidificada como para discurrir como un líquido en los conductos de circulación entre reactor y regenerador.

El caudal de circulación del catalizador está considerablemente aumentado y resulta posible eliminar completamente los serpentines de refrigeración del regenerador y establecer un verdadero balance térmico entre reactor y regenerador.

En el modelo III (11)(fig.II.2) reactor y regenerador están al mismo nivel, lo que reduce considerablemente el costo de las superestructuras, quedando eliminado el uso de precipitadores electrostáticos del tipo Cottrell gracias a la marcha mejorada de los ciclones.

En el modelo IV (5)(fig. II.3), la alimentación cambia calor con el sistema de reflujo de la torre fraccionadora. También cambia calor con la corriente de fondos. Después la alimentación es mezclada con un gasóleo pesado de recirculación y es alimentado en el reactor. El catalizador regenerado llega desde el regenerador y es combinado con la alimentación. El calor lo proporciona el catalizador provocándose una mejor reacción de desintegración, la cual se lleva a cabo en la cama fluidizada del reactor, y los vapores producidos se mueven hacia los ciclones para remover las partículas finas de catalizador que son arrastradas por el vapor.

El gas de combustión de el regenerador es mandado continuamente a la atmósfera, se dispone de ciclones para recuperar todo el catalizador y para reducir toda contaminación en el medio ambiente.

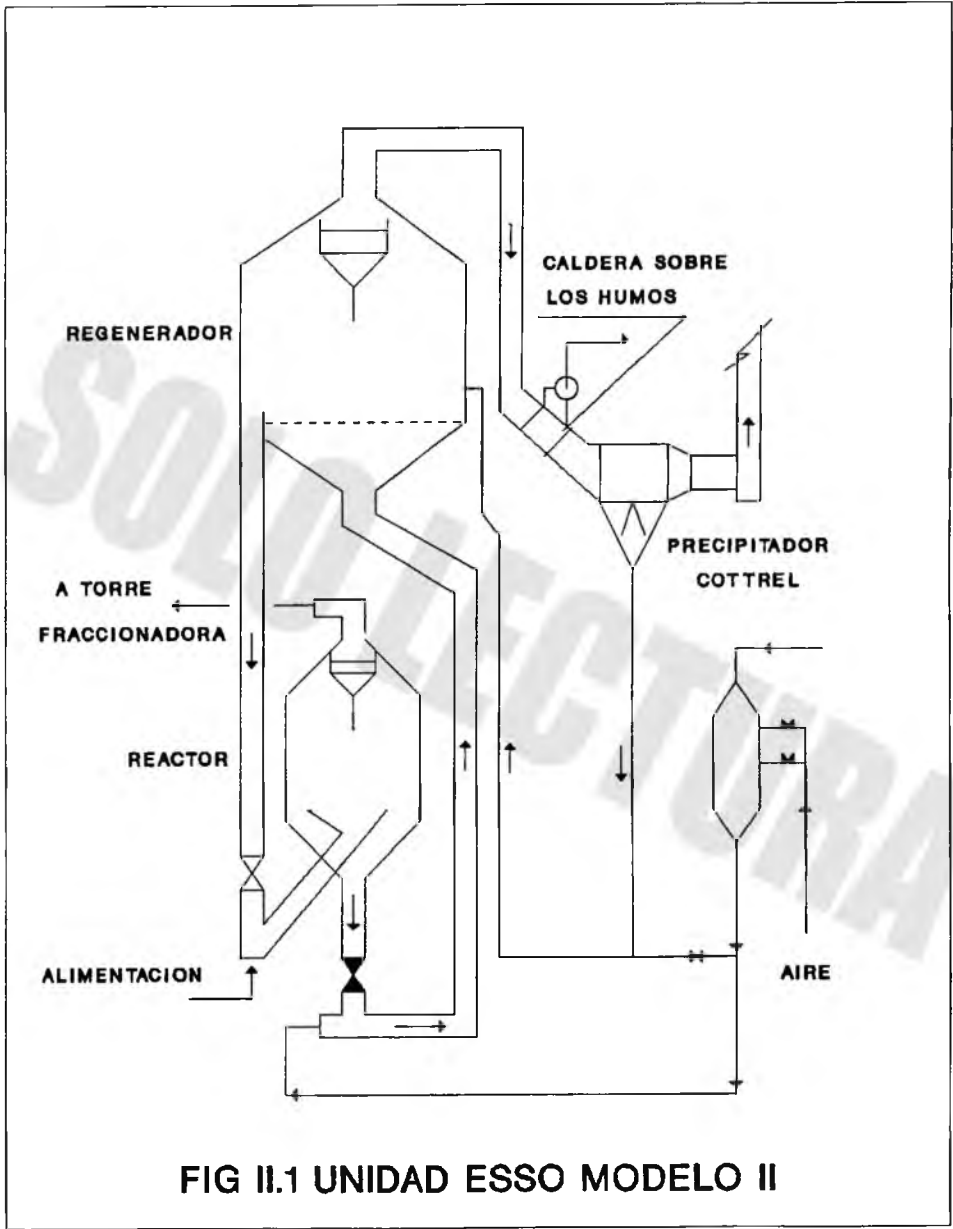


FIG II.1 UNIDAD ESSO MODELO II

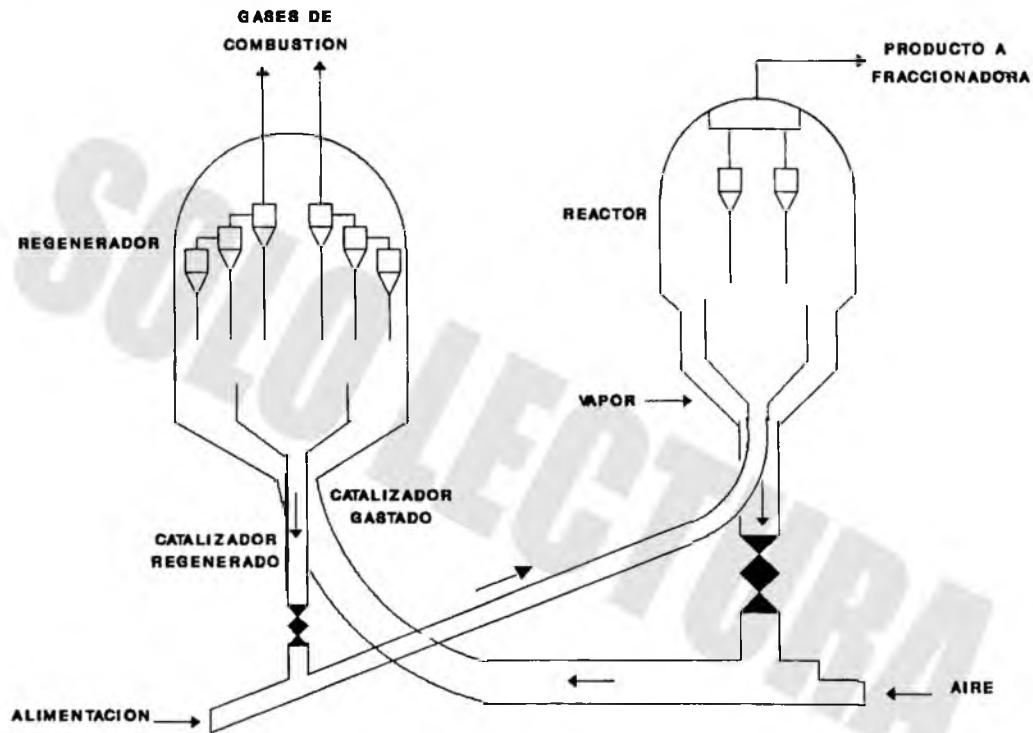


FIG.II.2 UNIDAD ESSO MODELO III

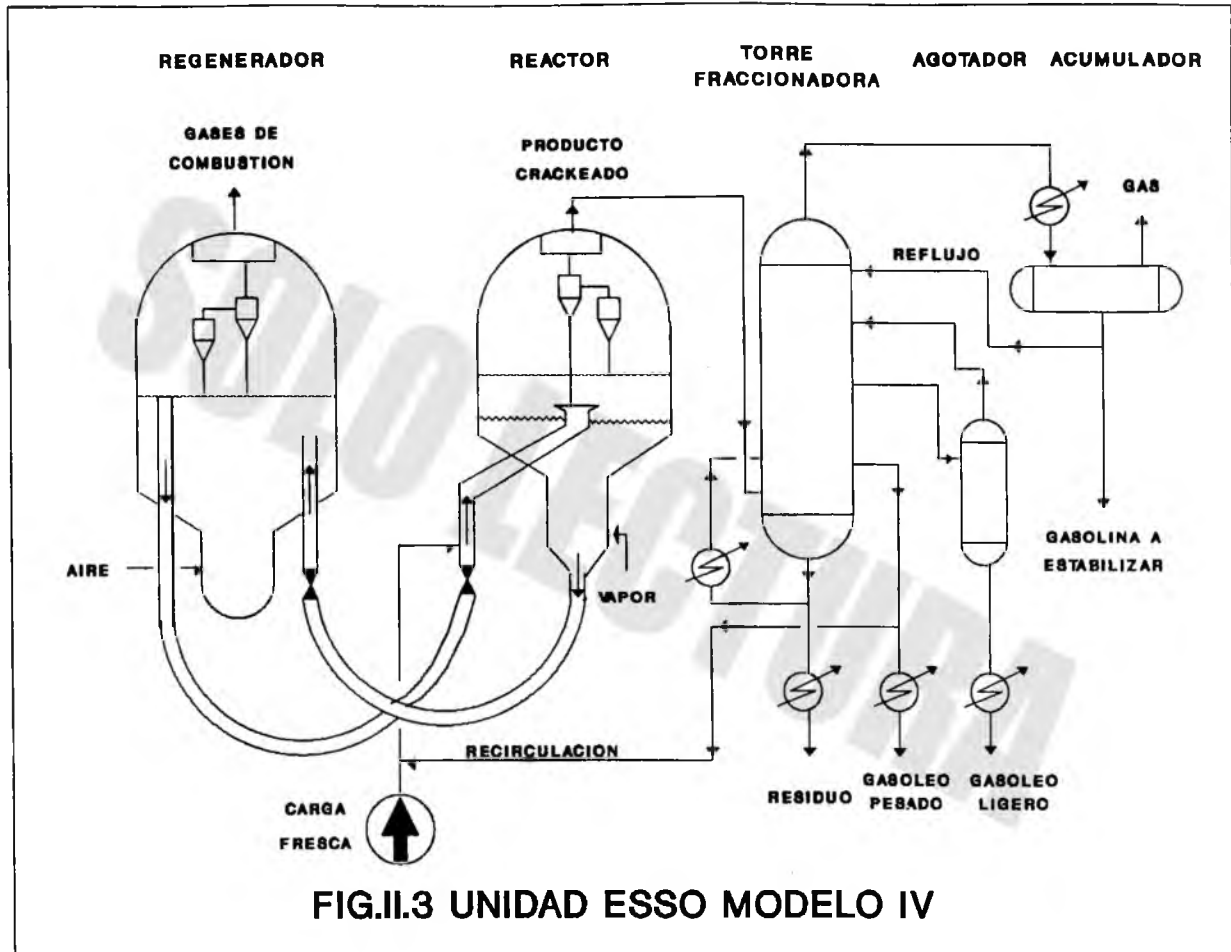


FIG.II.3 UNIDAD ESSO MODELO IV

II.2 PROCESO HEAVY OIL CRACKER (H. O. C.)

La M.W. Kellogg Company y Phillips Petroleum desarrollaron una unidad similar a la Orthoflow para ayudar a mejorar el rendimiento en residuos.

El catalizador se mueve desde el regenerador a través de una válvula tapón (11) (fig. II.4). Esta válvula controla la corriente y asegura la temperatura del reactor en el nivel deseado. El punto de inyección de vapor está localizada arriba por donde entra la alimentación al sistema. Este arreglo es usado para acelerar y dispersar el catalizador y, así, bajar la proporción de formación de coke en el punto donde entra la alimentación a la línea. El nivel de el catalizador en el reactor es mantenida a una altura necesaria para mantener el espacio velocidad deseado. Los vapores de hidrocarburos dejan la zona de reacción y son enviados a la torre fraccionadora, y el catalizador arrastrado es separado en los ciclones.

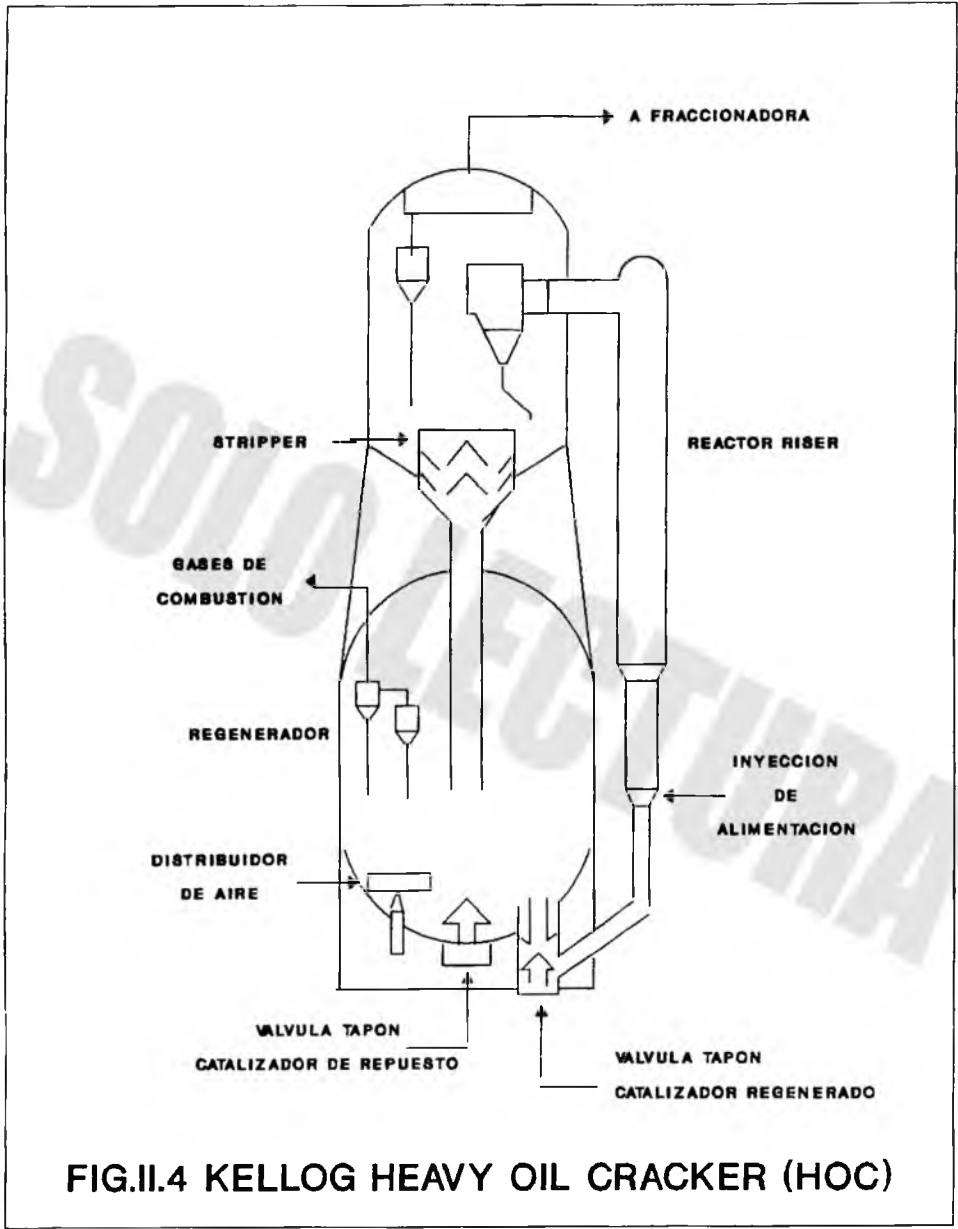


FIG.II.4 KELLOGG HEAVY OIL CRACKER (HOC)

II.3 PROCESO ORTHOFLOW

Este proceso, puesto a punto en 1951 por la Sociedad M.W. Kellogg, permite la circulación del catalizador, por tubos rectilíneos, entre el reactor y el regenerador (5) (fig. II.5), eliminando, así, los codos, que pueden provocar trastornos como consecuencia de la erosión que a veces padecen.

La alimentación fresca y la recirculación procedente de la unidad de fraccionamiento entran en la base del reactor por una serie de orificios de distribución. El catalizador, regenerado y caliente, descendiente por tubos verticales, entra en contacto con los vapores de aceite, siendo arrastrado a la zona de reacción en cantidad suficiente para mantenerse en ella, a una temperatura correcta. El nivel de catalizador en el reactor se mantiene a la altura necesaria para obtener el espacio velocidad deseado. Los vapores de hidrocarburos que abandonan la zona de reacción se separan en los ciclones del catalizador arrastrado para ir después a la torre de fraccionamiento.

La zona de stripping del catalizador usado está situada en el centro del reactor. Una vez sometido a stripping, el catalizador es elevado hasta el regenerador por el aire de regeneración. El resto del aire asegura, en el regenerador, la combustión que permite obtener el nivel deseado de carbono sobre el catalizador regenerado. La separación catalizador-humos está asegurada por ciclones internos.

La combinación, en una sola estructura, del reactor y del regenerador, así como los tubos rectilíneos de circulación del catalizador, hacen de este modelo reciente uno de los más simples desde el punto de vista de la concepción.

Un número de modelos para el diseño Orthoflow han sido hechos. Estos son modelos A y C, en el cual el regenerador está localizado bajo el reactor, y el modelo B, en el cual el regenerador está localizado sobre el reactor. Sin embargo, en todos los casos la sección de stripping del catalizador está localizada en medio de el reactor y el regenerador.

Las condiciones de operación de este proceso ; en el reactor tiene una temperatura entre 880 a 950 °F con la presión en el reactor entre 8 y 20 psig. El rango de temperatura en el regenerador es de 1050 a 1200 °F en tanto que el rango de presión es de 15 a 30 psig.

Unas válvulas regulan en el interior la circulación del catalizador. Los rendimientos típicos de una unidad Orthoflow vienen dados en la tabla II.1.

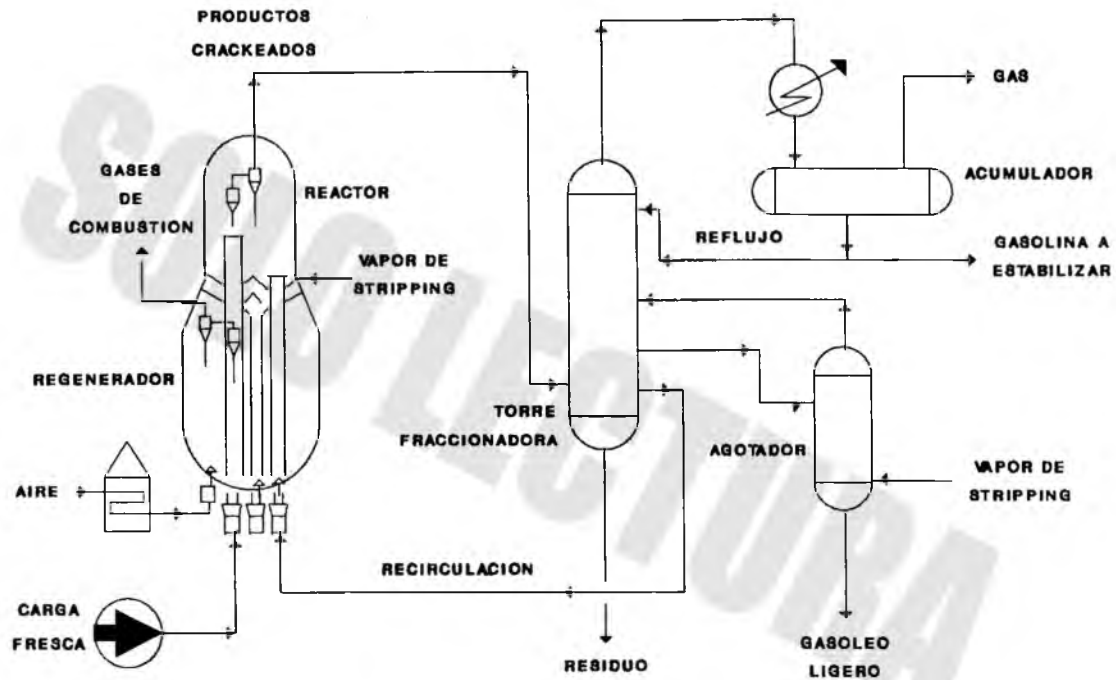


FIG.II.5 UNIDAD KELLOGG ORTHOFLOW FCC

RENDIMIENTO TIPICO DE LA UNIDAD ORTHOFLOW

Tabla II.1

Alimentación (densidad)	0.890
Recirculación (% volumen)	50.0
Conversión (% volumen)	70.0
Gas (% peso)	7.8
C ₃ (% peso)	6.9
Gasolina y Butano (% volumen)	58.0
Gasoleo Ligero (% volumen)	23.5
GASOLINA DESBUTANIZADA	
Densidad	0.750
Tensión Vapor Reid (g/cm ³)	500
Punto 50 % (°C)	100
Punto Final (°C)	215
N.O. Research sin plomo	93
N.O. Research + 0.8 PbEt ₄ (cm ³ /l)	99

II.4 PROCESO U. O. P.

En este proceso (Fig. II.6) reactor y regenerador están unidos en el mismo recinto. La alimentación, se une a la corriente caliente del catalizador regenerado. A la salida del reactor, los vapores atraviesan un ciclón que separa el catalizador arrastrado y, después, se dirigen a la torre de fraccionamiento (5).

El catalizador usado desciende del reactor, atravezando el agotador con vapor de agua y, después, entra en el regenerador en donde se quema el coke depositado. El oxígeno para la combustión lo proporciona el aire comprimido procedente de un sistema impulsor. Los humos atraviesan ciclones en donde queda retenida la mayor parte del catalizador que aquellos arrastran. La expansión tiene lugar en una cámara de humos que sirve, igualmente, de amortiguador para el sonido. El catalizador regenerado vuelve hacia el reactor al encuentro de la carga que va a someterse a desintegración.

El calor inicial, preciso para llevar la unidad a la temperatura de trabajo, lo suministra un horno de precalentamiento de la alimentación, o bien, la combustión del combustible en el regenerador.

El regenerador U. O. P. funciona a presión, lo que como consecuencia del incremento en la velocidad de combustión del coque, permite reducir la cantidad de catalizador del regenerador y con ella las dimensiones de éste. Las pérdidas de catalizador varían desde 0.7 Kg/m^3 a 1.15 Kg/m^3 de alimentación fresca, para conversiones de 53 y 70%, respectivamente. Un 90% del calor desprendido por la combustión del coque se utiliza para mantener la temperatura del reactor y fabricar vapor de agua. Las condiciones de operación en este proceso son; en el regenerador tiene una temperatura de $1100 \text{ }^\circ\text{F}$ y una presión de 18 psig. Y en el reactor tiene una temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{F}$ y la presión es de 12 psig. Los rendimientos típicos para una unidad tipo U. O. P. se muestran en la tabla II.2 .

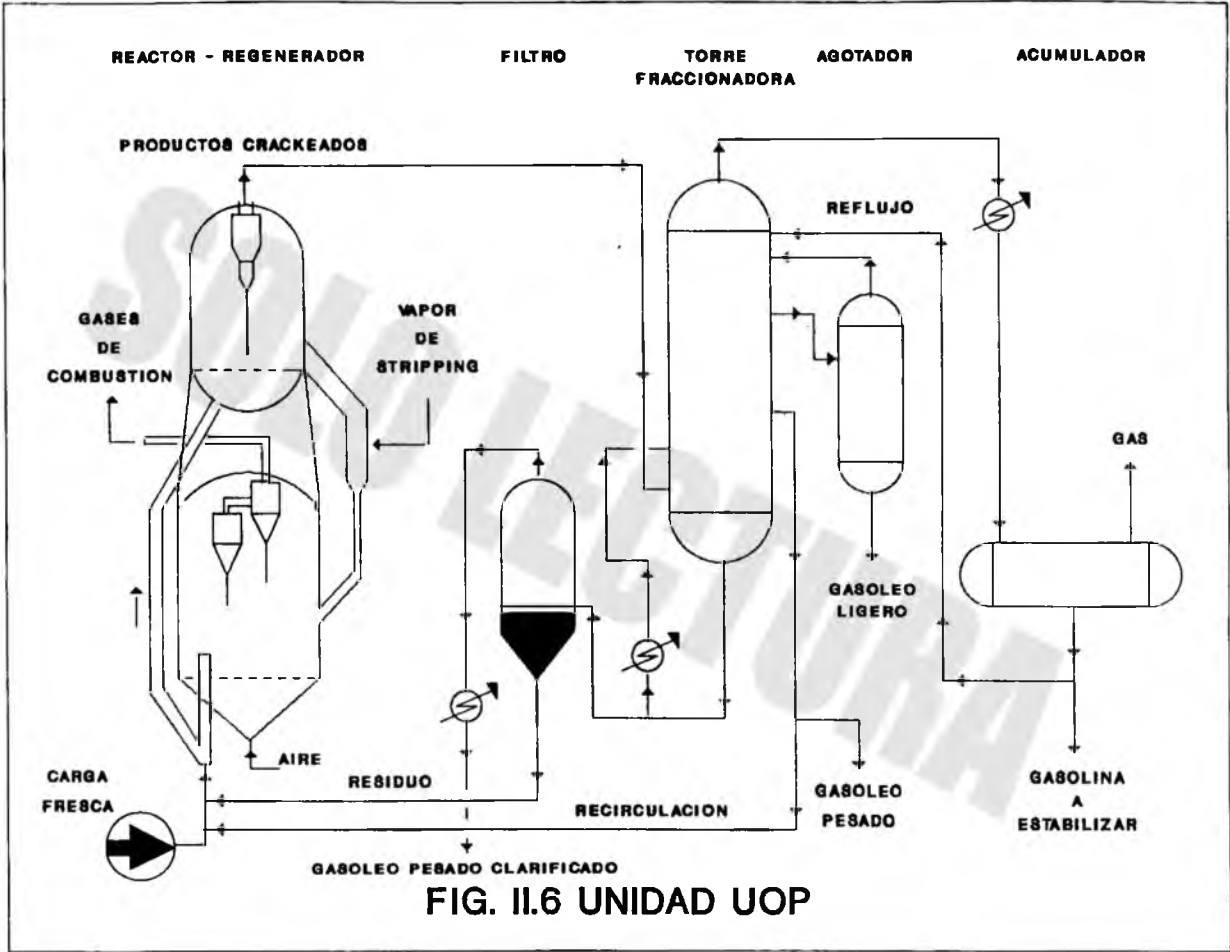


FIG. II.6 UNIDAD UOP

RENDIMIENTO TIPICO DE UNA UNIDAD U.O.P.

Tabla II.2

Alimentación	0.890	
	simple paso	recirculación
RENDIMIENTOS	60	75
Gasolina Desbutanizada(% vol.)	45.2	53.5
Gasoleo Ligero (% vol.)	28	21
Gasoleo Pesado (% vol)	12	4
Butilenos (% vol.)	5.9	8
Butanos (% vol.)	6.4	8
Propileno (% vol)	5.0	6.4
Propano (% vol)	2.9	3.7
Gases (% vol)	2.2	2.8
Gasolina 700 de T.V.R.		
N.O. Motor sin plomo	81.5	81.5
N.O. Motor + 0.8 cm ³ /l PbEt ₄	86.5	86.5
N.O. Research sin plomo	93.5	93.5
N.O. Research + 0.8 cm ³ /l PbEt ₄	98.5	98.5

II.5 PROCESO TEXACO

La corporación Texaco tiene un proceso cuya alimentación cubre un rango amplio de fondos, incluyendo alimentación virgen y gasoleos de desintegración, destilados intermedios, destilados de vacío, y aceite desparafinado (11). Las características especiales del diseño de éste proceso comprende las siguientes:

- A) Un eficiente agotador usado en el catalizador gastado.
- B) Buen control del grado de reacción.
- C) Uso de catalizador apropiado y eficiente.
- D) Reacción de combustión completa durante la regeneración.
- E) Alimentación al riser de desintegración con mínima recirculación.
- F) El catalizador gastado se mueve por gravedad a la unidad de regeneración.
- G) Alta eficiencia del reactor y ciclones en el regenerador.

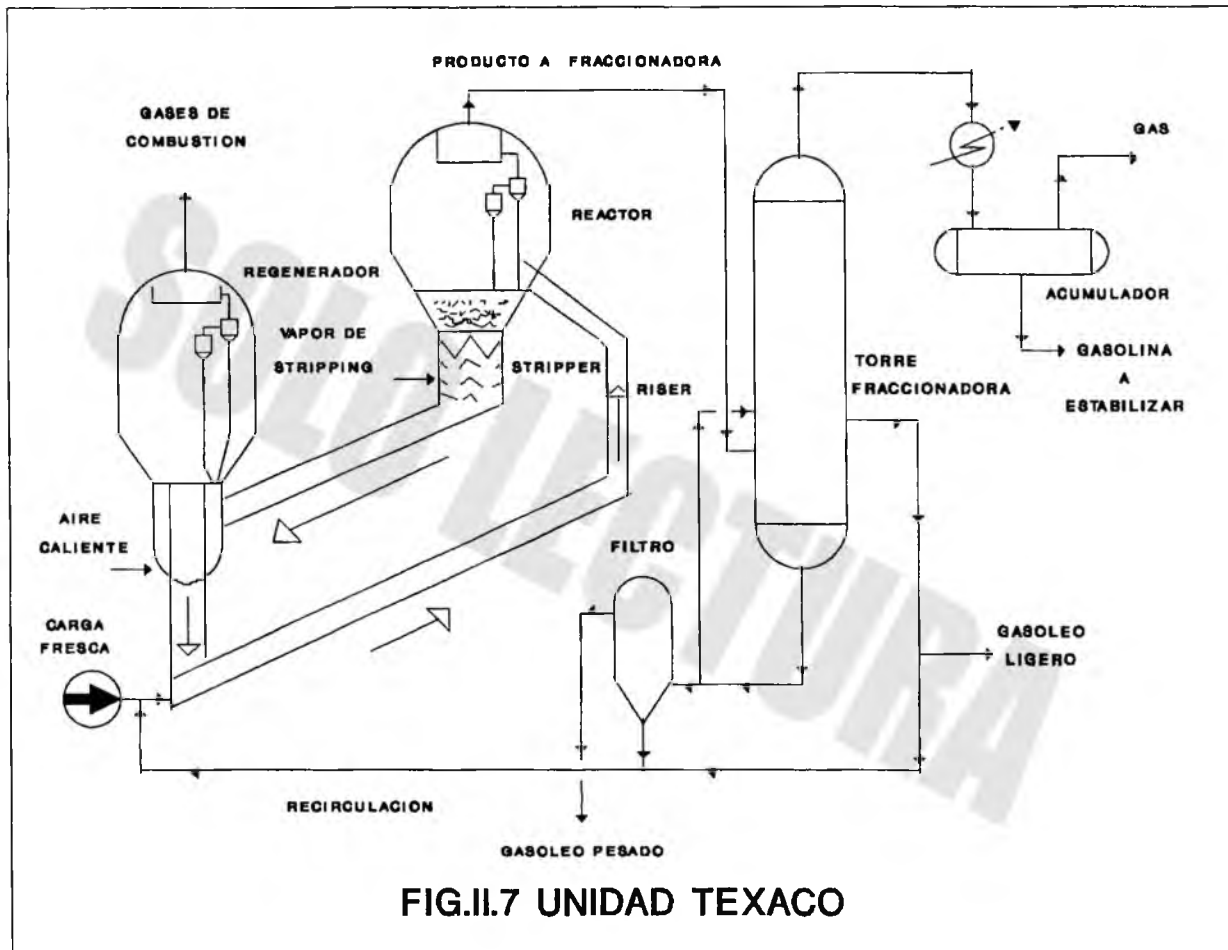
La carga fresca es mezclada con gasoleo de recirculación (fig. II.7). Entonces es mezclado con el catalizador que fué regenerado. Moviéndose a través de el riser para separarse en una zona del reactor. Las características de desintegración son cumplidas en el riser diseñado especialmente. Este permite una separación especial para descargar la alimentación y el catalizador dentro de el reactor. Los vapores se mueven a través de ciclones para extraer el catalizador. El vapor sigue a la torre fraccionadora, en tanto que el catalizador separado baja a la fase densa de la cama fluidizada.

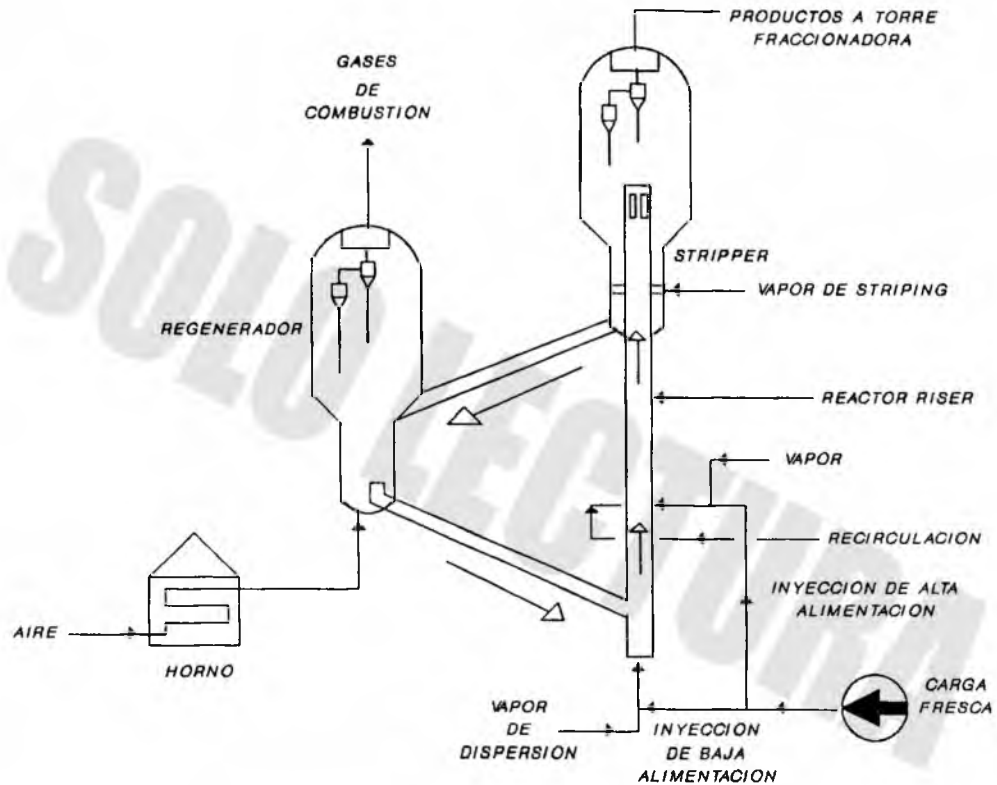
La desintegración severa es ajustada a través de un control apropiado de el riser y la cama del reactor(11).

El catalizador agotado desciende en contracorriente usando adentro una corriente de vapor. El vapor elimina los hidrocarburos unidos al catalizador, que desciende al regenerador. El carbón del catalizador es quemado, y el catalizador regenerado regresa a la alimentación, así el ciclo es repetido continuamente. Los gases de combustión dejan el regenerador moviendose a través de ciclones separadores para remover las partículas de catalizador arrastradas con los gases de combustión. Los gases de combustión limpios salen a través de la chimenea, y cualquier contaminación del medio ambiente es reducida. La capacidad de carga fresca para esas unidades se encuentra en un rango de 11000 a 75000 B/D.

II.6 PROCESO GULF

La compañía Gulf desarrollo un proceso que tiene una línea vertical de alimentación localizada en el riser . La carga tiene una eficiente conversión por la inyección especial de alimentación en diferentes puntos en el riser (11)(fig. II.8). De este modo se obtiene el rendimiento deseado de gasolinas con calidad. Dependiendo de el tipo de alimentación el rango de conversión es de 78 a 84 %, con un rango de 92.5 a 98.3 No. de Octanos Research (RON).



**FIG.II.8 UNIDAD GULF FCC**

C A P I T U L O I I I

C A T A L I Z A D O R E S

III.1 CATALIZADORES F.C.C.

Según Ostwald (1902), se llama catalizador a "toda sustancia que altera la rapidez de reacción química sin aparecer en los productos finales". Esta definición excluye el caso de las reacciones autocatalíticas, donde uno de los productos actúa a su vez como catalizador (por ejemplo, el ácido producido en la hidrólisis de un éster). Nos encontramos ante la misma limitación si proponemos la siguiente definición de naturaleza más formal: "catalizador es una sustancia que aparece en la ecuación de rapidez pero no en la escritura de la estequiometría de la reacción".

Para incluir el caso de las reacciones autocatalíticas es necesario proponer una definición un poco más generalizada; actualmente se reúnen en el término catálisis a todos los procedimientos (luminosos, térmicos) que aceleran u orientan una reacción química sin modificar la estequiometría.

Sin embargo, es necesaria también la definición de catalizador que excluya la alteración de la rapidez de reacción producida por los inhibidores, ya que el término catálisis negativa no tiene sentido. La definición dada por Ostwald al mencionar "sustancias que altera" la rapidez de reacción podría incluir el caso de la inhibición.

En lo que sigue, un catalizador será simplemente una sustancia que acelera u orienta una reacción química.

El desarrollo de los catalizadores de desintegración catalítica ha tenido una evolución paralela al desarrollo del proceso catalítico de desintegración. Remontando el nacimiento del primer catalizador hacia 1936, cuando Eugene Houdry conjuntamente con la Sun Oil y Vacuum Oil(12), inventaron un proceso que usaba una arcilla activada (material acidificado de sílica-alúmina) en el lecho de desintegración fijo(15); observándose notables ventajas en rendimiento y calidad de productos entre la desintegración catalítica y el proceso de desintegración térmica(12). También descubrieron el depósito de carbón que se formaba en la arcilla durante la reacción el cual puede quemarse para regenerar el catalizador; esto es, para restaurarle la actividad(15).

En los años de la desintegración catalítica las unidades operaban en lecho fijo, empleando predominantemente catalizadores granulados o extrudados a base de arcillas naturales activadas. Y fué a principio de la década de los 40's cuando se desarrolló el proceso de lecho fluidizado apareciendo en 1946 una línea de catalizadores a base de silicoaluminatos amorfos sintéticos en forma de micro esferas, las cuales contenían 10 - 13 % de alúmina(12). En 1950 se integró al proceso una nueva serie denominada de alta actividad y estabilidad con un alto contenido de alúmina (25 % en peso), la que además impartía propiedades de fluidización más adecuada a los catalizadores empleados hasta ese tiempo(12).

Fundamentalmente los avances a partir de aquellas fechas (de 1943 en adelante) se canalizaron a la desintegración catalítica fluidizada, debido a la gran ventaja que representa al manejar el catalizador como un fluido(15).

Sin embargo, los cambios más relevantes surgieron durante la década de los 60's al introducir el uso de silicoaluminatos cristalinos (faujasita tipo Y). Los cuales demostraron mayor actividad, selectividad y estabilidad a las gasolinas, comparativamente con los catalizadores amorfos(15).

Al transcurrir el tiempo, las exigencias en rendimiento y calidad de productos, aunado a la optimización del proceso de desintegración catalítica, motivo a mejorar las propiedades de estos insumos, introduciendo al proceso los primeros catalizadores intercambiados con tierras raras, los cuales presentan una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica(12).

En la actualidad, la calidad de las gasolinas radica fundamentalmente en la calidad de los catalizadores que se utilicen en el proceso, debido a que estos tienen la función de dar selectividad para la obtención de los productos deseados(15). Por lo que los nuevos estudios tanto en zeolitas como catalizadores, se han encaminado a la obtención de mayores rendimientos de gasolinas con elevado número de octanos, mayor poder de desintegración para

emplear cargas más pesadas y una alta estabilidad tanto térmica como hidrotérmica. Objetivos que han sido cubiertos con dos nuevas series de zeolitas(15).

Primeramente las denominadas de ultraestabilidad, siendo estas, faujasita tipo Y de aluminizadas mediante tratamientos ácidos y térmicos, aumentando de esta manera, la estabilidad del cristal de zeolita al aumentar la relación sílice/alúmina(12).

La segunda serie integrada fué, la de las zeolitas estereoselectivas, las cuales por sus propiedades estructurales promueven reacciones de isomerización en el corte de la gasolina. Este tipo de zeolitas se han integrado al proceso FCC de dos maneras(12):

- 1.- Como componente del catalizador.
- 2.- Como dosificador a la zona de reacción como un producto adicional denominado, activo de octano.

Gracias a los grandes experimentos que se han hecho sobre el comportamiento de este tipo de catalizadores, en la actualidad se cuenta con una gran variedad de éstos, de los cuales se tiene la opción de elegir el que más convenga técnica y económicamente de acuerdo a las necesidades de producción que requiere el país.

Resumiendo los tipos de catalizadores comerciables utilizados hasta nuestros días, se pueden dividir en tres partes:

- 1.- Aluminosiliciatos naturales tratados con ácido.
- 2.- Combinaciones de alúmina-silicio sintéticos amorfos.
- 3.- Catalizadores de alúmina-silicio sintéticos cristalinos llamados zeolitas o tamices moleculares(13).

La mayoría de los catalizadores utilizados en las unidades comerciales hoy en día, son catalizadores de la clase [3] y mezcla de las clases [2] y [3]. Las ventajas de los catalizadores de zeolitas sobre los catalizadores naturales y sintéticos amorfos son:

- 1.- Actividad más alta.
- 2.- Rendimientos mayores en gasolinas para una conversión dada.
- 3.- Producción de gasolinas conteniendo un mayor porcentaje de hidrocarburos parafínicos y aromáticos.
- 4.- Producción menor de coque (y por consiguiente un mayor rendimiento para un nivel de conversión dado).
- 5.- Producción de isobutano incrementada.
- 6.- Posibilidad de conseguir conversiones más altas por paso sin desintegración excesiva(1).

La alta actividad del catalizador de desintegración zeolítica permite que el proceso tenga lugar con tiempos de residencia cortos y por ello se ha adoptado en muchas instalaciones para las operaciones de desintegración en línea ascendente(14). Así los

efectos adversos de la deposición de carbón sobre el catalizador y la selectividad se minimizan debido a la cantidad despreciable de retromezcla del catalizador en la línea ascendente. Además se pueden utilizar líneas ascendentes separadas para la desintegración de la corriente reciclada y de la alimentación nueva de manera que cada una de ellas pueda desintegrarse en condiciones óptimas propias.

III.1.1 TIPOS PRINCIPALES DE CATALIZADORES FCC EN LECHO FLUIDIZADO.

- 1.- Magnasiv.
- 2.- IMP-FCC-05.
- 3.- Sigma-400P.
- 4.- Sigma-600P.
- 5.- GXD-40.
- 6.- Super-Octacat.
- 7.- DXB-770 (12).

III.1.2 ESPECIFICACION DE CATALIZADORES F.C.C.

CARACTERISTICAS DEL CATALIZADOR	PEMEX ESPEC.	ENGELHARD CORPORATION MAGNA-370	GRACE-DAVISON GXO-40	MITSUBISHI SIGMA-400
ASTM-D390780				
MICROACTIVIDAD				
% VOL.	77	80.0	71 - 78	77
AREA SUPERFICIAL				
M ² /Hr	*	210.0	(210.0)	170
VOLUMEN DE PORO				
cm ³ /gr	*	0.36	(0.29)	0.25
DENSIDAD APARENTE gr/cm ³				
	0.7 - 1.0	0.93	(0.71)	0.70
COMPOSICION				
% PESO MAX.				
% ALUMINIO				
Al ₂ O ₃	*	52.9	(32.5)	40
% Na	1.0	1.0	1.0	1.0
% Fe	0.2 - 0.5	0.2 - 0.5	0.5	0.2 - 0.5
PPM, VANADIO	100	100	100	100
PPM, NIQUEL	100	100	100	100
PPM, COBRE	30	30	30	30
PPM, ANTIMONIO	10	10	10	10

* FUERA DE ESPECIFICACION

ND NO DISPONIBLE

() DATO TIPICO SEGUN PROVEEDOR

CARACTERISTICAS DEL CATALIZADOR	PEMEX ESPEC.	ENGELHARD CORPORATION MAGNA-370	GRACE-DAVISON GXO-40	MITSUBISHI SIGMA-400
TAMAÑO DE PARTICULA % PESO				
0 - 20 MICRONES	1 - 4	1 - 4	1 - 4	1 - 4
0 - 40 "	12 - 15	12 - 15	9 - 20 (*)	12 - 15
0 - 60 "	56 - 69	58 - 68	55 - 75 (*)	58 - 60
> 60 "	42 MAX.	ND	ND	42 MAX.
INDICE MAX. DE CONTAMINACION	*	2500	4500	10,000
INDICE DE ATRICION	*	0.5	(12)	(9)
% ZEOLITA	*	14	ND	30 MAX.
REPOSICION DE CATALIZADOR Lb/B	0.18 MAX.	0.2 - 0.5	0.18	0.18

* FUERA DE ESPECIFICACION

ND NO DISPONIBLE

() DATO TIPICO SEGUN PROVEEDOR

III.1.3 RENDIMIENTOS PROPORCIONADOS POR PROVEEDOR

CONCEPTO	PEMEX ESPEC.	ENGELHARD CORPORATION MAGNA-370	GRACE-DAVISON GXO-40	MITSUBISHI SIGMA-400
INDICE DE OCTANO	90.0 MIN.	90.1	90.5	90.0
C ₃ -C ₃ % VOL.	*	7.31	10.2	10.49
C ₄ -C ₄ % VOL.	*	12.99	15.3	15.76
LPG TOTAL %VOL.	20 MIN.	20.3	25.8	26.66
GASOLINA % VOL.				
C ₅ 221 °C TFE	60 MIN.	61.2	63.1	60.43
ACL % VOL.	*	19.6	18.0	19.88
RESIDUO CAT.%VOL	*	4.4	6.0	5.12
COQUE % PESO	*	5.4	5.8	6.06
CONVER. TOTAL				
LIQUID % VOL	*	105.5	112.6	111.6
CONVER. A 430°F	(*) 73.2	76.0	76.0	75.0

(*) FUERA DE ESPECIFICACION

III.2 COMPONENTES PRINCIPALES DE UN CATALIZADOR DE DESINTEGRACION CATALITICA EN LECHO FLUIDIZADO.

1.- Componente activo: zeolita tipo faujasita Y.

El objetivo principal del componente activo es proporcionar los sitios ácidos en donde se realiza las reacciones de desintegración.

El componente activo esta constituido por un silico-aluminato cristalino denominado zeolita faujasita Y, representando el 10-30% en peso del catalizador. Este componente es un mineral cristalino identificado por Cronstedt en 1756, consistente en una red cristalina de forma tridimensional de aluminosilicatos ordenados en forma combinada homogénea, tanto de aluminatos (AlO_4) y silicatos (SiO_4), los cuales en forma tetrahédrica son unidos por unos vértices con los oxígenos correspondientes(12).

Estos compuestos cristalinos (zeolitas) son obtenidos mediante la desintegración de geles de silicoaluminatos amorfos mediante iones hidroxilo, produciendo especies de silicoaluminatos solubles, los cuales conforman el centro de nucleación del cristal y posteriormente por efecto de condiciones de síntesis (tiempo y temperatura) continuan su crecimiento formando en primera instancia la unidad de sodalita o bloque de construcción del cristal de la zeolita hasta complementar su estructura(12).

Los sitios ácidos de la zeolita juegan el papel más importante en la formación del ión carbonio, indispensable para iniciar el mecanismo de desintegración de hidrocarburos.

Criterios de selección de la zeolita (12):

- A) Tamaño de poro de la zeolita.- Este debe ser de un tamaño adecuado para admitir a los reactivos en los centros ácidos localizados en la caja de la zeolita.
- B) Acidez.- Esta puede clasificarse de tres maneras:
- B.1.- Gran número de sitios ácidos.
 - B.2.- Sitios ácidos altamente dispersos.
 - B.3.- Fuerza ácida total.
- C) Estabilidad térmica e hidrotérmica.- Suficiente para soportar las condiciones de reacción y regeneración.
- D) Resistencia a los venenos.- Como son: Ni, V, Na, N y S.
- E) Economía.- Bajo costo y buena disponibilidad.

2.- Matriz: Silicoaluminato amorfo (12).

La matriz es el segundo componente del catalizador representando un 70 a 90 % en peso, del catalizador. Y esta formado por silicoaluminatos amorfos, los cuales tienen una concentración menor de sitios ácidos comparativamente con la zeolita tipo faujasita Y.

Principales funciones de la matriz (12):

- A) Composición química: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- B) Soporte del componente activo.
- C) Imparte el tamaño adecuado de partícula para la fluidización.
- D) Minimiza la atrición y pérdida de zeolita.
- E) Medio de transferencia de calor.
- F) Adsorbe contaminantes (V, Ni, Cu, Fe).
- G) Cataliza la desintegración.
- H) Cataliza la oxidación del CO.

Características de la matriz (12):

- A) Los sitios activos de la matriz tienen menor capacidad de desintegración.

- B) El mayor contenido de alúmina incrementa la actividad.
- C) Mayor área superficial; mayor dispersión de la zeolita.
- D) Mayor área superficial; mayor resistencia a la desactivación por metales.

3.- Tierras raras (12).

Las tierras raras es un tercer componente para los catalizadores de alta estabilidad, las cuales se encuentran en una baja concentración (máxima 2.5 % peso) en el catalizador, y cuya función es proporcionar una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica.

Estas tierras raras se integran al catalizador mediante una etapa de intercambio iónico del radical RE^{+3} por las fuerzas polares negativas de la superficie de la zeolita, que puede encontrarse saturada por iones sodio.

Comercialmente es empleada una mezcla de tierras raras entre las que figuran principalmente el Lantano, así como Neodimio, Praseodinio y Cerio.

III.3 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES ZEOLITICOS DE DESINTEGRACION.

La mayoría de los catalizadores comerciales de FCC usan zeolita del tipo faujasita Y. Los factores son los siguientes:

- A) Cuando son intercambiados con NH_4 .
- B) Cuando son intercambiados con tierras raras (REO).
- C) Cuando son ultraestables.
- D) Cuando son superultraestables.

III.4 POROSIDAD DE LOS CATALIZADORES FCC (12).

Todos los catalizadores tienen porosidad, la cual se clasifica de la siguiente manera:

- A) Macro: 600 - 10,000 Å.
- B) Meso: 100 - 600 Å.
- C) Micro: 100 Å.
- D) Zeolita: 7 - 8 Å.

Pero varían en:

- 1.- El volumen de poro.
- 2.- La cantidad de cada tipo de porosidad.
- 3.- El arreglo de la porosidad.

III.5 CARACTERIZACION FISICO-QUIMICA DE CATALIZADORES FCC (12).

1.- Físicos.

A) Tamaño de partícula.

A.1.- Indicativo de las propiedades de fluidización del catalizador.

A.2.- Indicativo del funcionamiento del ciclón.

A.3.- Monitorea la atrición del catalizador en el sistema.

A.4.- Esta propiedad es determinada por rayos laser empleando un equipo microtrac, el cual mide partículas en un intervalo de 2.8 a 176 micrones.

B) Area superficial.

B.1.- Es una medida de la superficie de contacto del catalizador proporcionada por la estructura porosa de la zeolita y la matriz.

B.2.- El área superficial de un catalizador es impartida por:

B.2.1.- Técnica de preparación del catalizador.

B.2.2.- Concentración de zeolita.

B.2.3.- Materias primas del catalizador.

B.3.- Esta propiedad puede ser modificada por:

B.3.1.- Efectos térmicos e hidrotérmicos durante las etapas de reacción y regeneración.

B.3.2.- Contaminación con metales.

B.4.- Es determinada por intrusión de nitrógeno empleando un equipo digisorb y la metodología descrita en el ASTM-D-3663.

C) Volumen de poro y distribución de volumen de poro.

C.1.- Es una medida de la dimensión de los poros que conforman la partícula del catalizador.

C.2.- Indica la capacidad de adsorción y desorción de reactivos, así como el tamaño de moléculas de fácil acceso al área interna.

C.3.- Es determinado por medio de intrusión de mercurio en un porosímetro mediante la técnica descrita en el método ASTM-D-3334.

D) Atrición.

D.1.- Indica la susceptibilidad de ruptura de las partículas en el reactor provocada por los choques con las paredes del reactor y de las partículas entre sí.

D.2.- Indicativo de las posibles pérdidas del catalizador.

2.- Químicos.

A) Contenido de zeolita.

A.1.- Indica el tipo y concentración del componente activo integrado en el catalizador.

A.2.- Es una medida indirecta de la actividad del catalizador.

A.3.- Es determinada empleando dos técnicas:

A.3.1.- Determinación de área superficial con presiones elevadas.

A.3.2.- Determinada mediante difracción de rayos X previo análisis de zeolita patrón.

B) Metales.

B.1.- Indica el grado de contaminantes o aditivos presentes en el catalizador.

B.2.- Los metales considerados en este análisis son: sodio, níquel, cobre, fierro, vanadio, titanio, calcio y potasio.

C) Carbón.

C.1.- Análisis determinado a los catalizadores de equilibrio para conocer la eficiencia del regenerador, y estimar el posible comportamiento en la reacción.

C.2.- Es determinado mediante un analizador Leco 334, el cual se basa en la detección por sensores de infrarojo del carbón pasado mediante combustión a CO_2 .

III.6 CONTAMINANTES MAS COMUNES EN EL CATALIZADOR (12).

Los contaminantes que contiene la carga, proceden del crudo o de las operaciones de tratamiento. Los metales por ejemplo, son contaminantes naturales del crudo. Pero el hierro puede proceder de torres y tuberías, a causa de corrosión y erosión, y los compuestos de sodio suelen provenir de la inyección de vapor o de las fugas del agua de repuesto en generadores de vapor.

Los contaminantes de la carga influyen en la operación de desintegración catalítica tipo fluido porque contribuyen temporal o permanentemente, a la desactivación del catalizador, ya que les altera la selectividad, reduce la estabilidad o aparecen en los productos como contaminantes indeseables.

Los metales alcalinos como sodio, litio, potasio y en menor grado bario y calcio, promueven la desactivación de los catalizadores fluidizados. Estos metales, además contribuyen a la inestabilidad estructural del catalizador porque se unen a él y forman compuestos que se funden a menor temperatura.

El sodio es el metal alcalino más común, que daña al catalizador porque le neutraliza los puntos ácidos activos y reduce la estabilidad.

Afortunadamente, muy pocas veces va el sodio a dar a las cargas, por los aditivos del agua de calderas o de vapor que se usa en la unidad FCC, o por contaminación con agua, ocurrida durante los tratamientos previos.

Los metales pesados tales como el hierro, vanadio, níquel y el cobre se encuentran en mínimas cantidades (trazas) en el petróleo

crudo. El grueso de esos metales se quedan en los aceites residuales, tales como los productos del fondo de las destiladoras al vacío, pero una porción va a dar al gasóleo por vaporización de los compuestos que contienen los metales. Dichos metales son catalizadores también que catalizan la deshidrogenación de los hidrocarburos y la condensación de los aromáticos. Por eso ocasionan más producción de hidrógeno y de coque, y menos rendimientos de gasolina. Los metales de la carga de desintegración se depositan íntegramente en el catalizador. Muchos son los estudios que se han efectuado para determinar la actividad relativa de deshidrogenación de los metales y su actividad. Se consideran los más fuertes para la deshidrogenación de los metales al cobre y al níquel.

Los compuestos de Nitrógeno básico, Hierro, Níquel, Vanadio y Cobre en la alimentación actúan como veneno sobre los catalizadores de desintegración(13). El nitrógeno reacciona con los centros ácidos del catalizador disminuyendo su actividad. Los metales que se acumulan en el catalizador son : sodio, níquel, cobre, fierro, vanadio, calcio, potasio y titanio; los cuales dan lugar a una reducción en el rendimiento al aumentar la formación de coque y disminuir la cantidad de coque eliminado por combustión por unidad de aire(1). Los metales en el catalizador son determinados mediante la técnica de absorción atómica.

El efecto que provocan los metales en el funcionamiento del catalizador son (6):

- 1.- Desactivación.
 - 2.- Selectividad.
 - 2.1.- Menos gasolina.
 - 2.2.- Genera más gas y coque.
 - 3.- Promueve la combustión del CO en el regenerador.
-
- I.- Efecto del Níquel en el catalizador.
 - I.1.- Se deposita en la partículas del catalizador durante la reacción.
 - I.2.- Se convierte en níquel metálico en el reactor.
 - I.2.1.- Actúa como catalizador de hidrogenación.
 - I.2.2.- Produce coque.
 - I.3.- Se convierte en óxidos en el regenerador quedando distribuido sobre la matriz.
 - I.4.- Leve efecto sobre la actividad.
 - II.- Efecto del Vanadio en el catalizador.
 - II.1.- Se deposita en las partículas del catalizador en el reactor.
 - II.2.- Se convierte en vanadio metálico en el reactor produciendo hidrógeno y coque.
 - II.3.- Existe migración del vanadio de la matriz a la zeolita, la cual es destruida.
 - II.4.- Reduce la actividad.

III.- Efecto del Sodio en el catalizador.

III.1.- Se deposita en las partículas del catalizador en el reactor.

III.2.- Neutraliza los sitios ácidos.

III.3.- Destruye la zeolita.

III.4.- Reduce la actividad y el octano.

SOLO LECTURA

C A P I T U L O I V

ALTERNATIVAS TECNOLOGICAS

SOLO LECTURA

IV.1 PRIMERA ALTERNATIVA :

P R O C E S O C A T A I M P

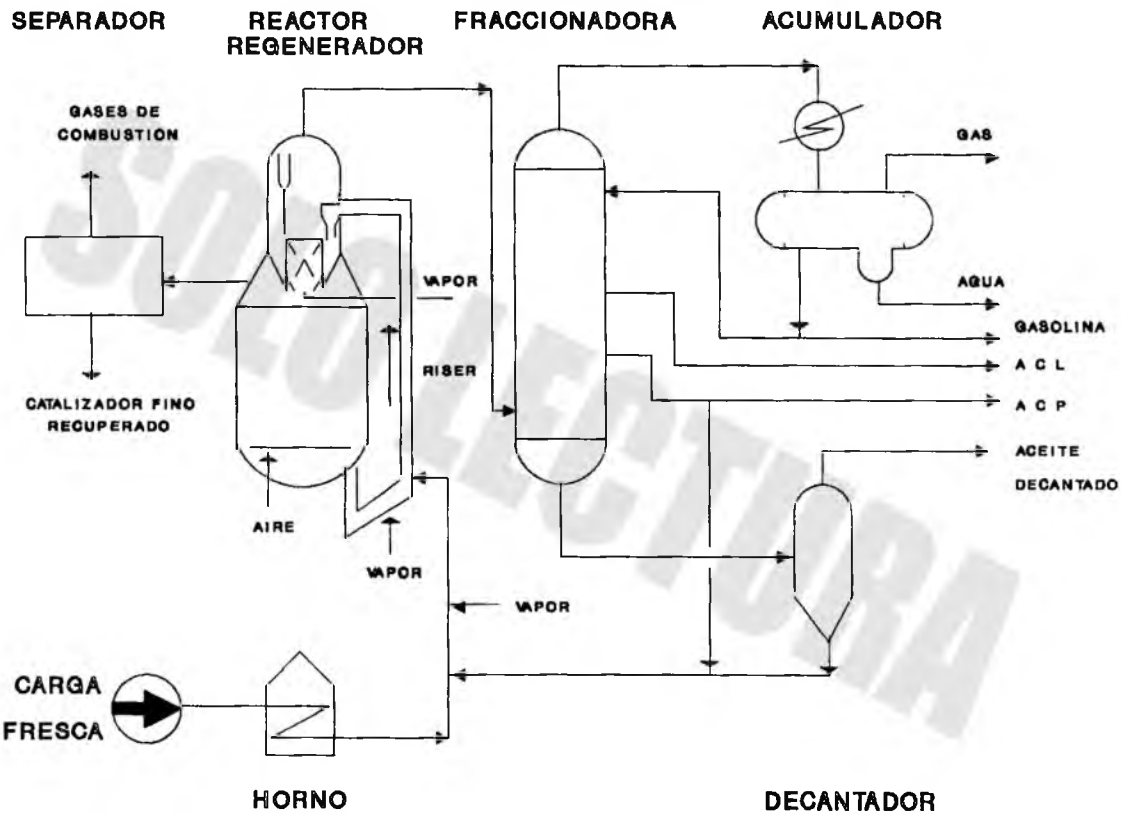
IV.1.1 DESCRIPCION DEL PROCESO :

Los procesos FCC pueden ser divididos en tres secciones principales: El precalentamiento de la alimentación, la reacción/regeneración y el fraccionamiento de hidrocarburos, según se muestra en la Fig. IV.1.

El gasóleo alimentado intercambia calor con vapores calientes del proceso, después pasa a un horno de precalentamiento en donde obtiene la temperatura requerida; antes de entrar al RISER (elevador de carga - reactor), la alimentación caliente es mezclada con vapores de hidrocarburos pesados recirculados de la torre fraccionadora y por medio de vapor de agua los hidrocarburos son atomizados en el riser y puestos en contacto con el catalizador caliente regenerado el cual proporciona el calor necesario para vaporizar los hidrocarburos permitiendo que la reacción tome lugar.

Los productos de la reacción y el catalizador se elevan en el riser y entran al sistema de separación con ciclones en donde el catalizador es separado de los hidrocarburos y es enviado a una limpieza con vapor de agua y posteriormente a una nueva regeneración. Los hidrocarburos libres de catalizador son enviados al sistema de fraccionamiento en donde son obtenidos como productos: gas, gasolina, aceite cíclico ligero, aceite cíclico pesado, aceite decantado y residuos(12).

FIG. IV.1 PROCESO FCC



IV.1.2 MODELOS MATEMATICOS Y ASPECTOS DE INGENIERIA

El principal cambio en el desarrollo de tecnología en procesos FCC, consiste en obtener modelos matemáticos y criterios de ingeniería, esto describe propiamente el funcionamiento del sistema reactor/regenerador. El principal factor que define la producción, la conversión, el balance de calor de los procesos y la circulación del catalizador, toma lugar en estos equipos.

La descripción de las funciones tomadas del informe de la tecnología CATAIMP son descritas a continuación:

IV.1.3 RISER.

La mezcla atomizada de vapor-hidrocarburos entra al riser donde los dos fenómenos más importantes involucrados son la reacción y el transporte neumático del catalizador.

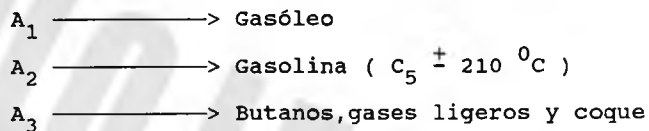
IV.1.4 CINETICA DE LA REACCION.

La desintegración catalítica de gasóleos produce una amplia variedad de compuestos químicos que van desde hidrógeno y metano hasta coque depositado en el catalizador. Más de 2000 reacciones químicas toman lugar en el proceso, lo cual indica un compromiso para crear un modelo entre complejo y preciso(12).

Los modelos considerando varias reacciones presentan dificultad en la estimación y solución de parametros.

Por lo contrario, sí los modelos consideran reacciones juntas requieren de menos información experimental, y el número de parámetros decrece. Tres diferentes tipos de modelos cinéticos reportados en la literatura fueron considerados: el modelo de Weekman-Nace (W-N) (16), el modelo de Jacob (17) y el modelo de Yen (18).

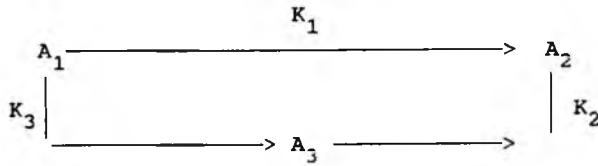
En primer término, se selecciona el modelo de W-N, basado en una representación simplificada envolviendo tres grupos característicos de reactivos y productos.



El esquema de la reacción propuesta y el modelo cinético se muestran en la Fig. IV.2. La descomposición del gasóleo es una reacción de segundo orden y la transformación de la gasolina es considerada una reacción de primer orden. Las constantes cinéticas k_1 , k_2 y k_3 están ajustadas en función de la composición de la carga de alimentación y su caracterización (por análisis P.O.N.A.).

La distribución del producto debe estar correlacionado en función de la conversión total y la composición de la alimentación. El modelo W-N estuvo acertadamente probado contra datos experimentales de la planta, siendo capaz de predecir el funcionamiento de la planta con un margen de exactitud bastante tolerable(12).

FIG. IV.2 MODELO CINETICO PARA LA SIMULACION
 DE EL REACTOR
 (Modelo Weekman - Nace)



$$\frac{dA_1}{dt_0} = - (K_1 + K_3) A_1^2 f$$

$$\frac{dA_2}{dt_0} = K_1 A_1^2 f - K_2 A_3^2 f$$

$$A_3 = 1 - A_1 - A_2$$

Donde:

A_1 = wt fracción sin reaccionar de gasoleo

A_2 = wt fracción de gasolina

A_3 = wt fracción de $C_1 - C_4$ y coque

t_0 = tiempo de residencia del gasoleo

f = factor de catalizador desgastado

IV.1.5 TRANSFERENCIA NEUMATICA DE CATALIZADOR

Hidrocarburos y catalizador son mezclados y transportados a través de el riser donde la reacción toma lugar, la mezcla sigue una transferencia neumática la cual define el tiempo de residencia y consecuentemente la conversión y la producción(12).

El análisis neumático a través del riser involucra el cálculo de la caída de presión y la velocidad pero esto se simplifica si se asume que la velocidad del catalizador y la mezcla de hidrocarburos son la misma que la velocidad final del máximo tamaño de partícula del catalizador.

IV.1.6 SEPARADOR DE CATALIZADOR DE HIDROCARBUROS

La separación de catalizador de los hidrocarburos desintegrados es efectuada por arreglo paralelo de ciclones localizados exactamente a la salida del riser y dispuesto de tal manera que disminuya la atricción del catalizador y la erosión del equipo. El diseño de los ciclones incluye las entradas de vapor para evitar los puntos calientes. Las principales variables a ser calculadas son las siguientes:

- A) Eficiencia.
- B) Caída de presión.

- C) Longitud del vortice natural.
- D) Velocidad de separación.
- E) % de atricción del catalizador.
- F) Rango del flujo de vapor en la pierna sumergida.

Los hidrocarburos son obtenidos por los domos de los ciclones y el catalizador gastado es obtenido por el fondo de los mismos.

IV.1.7 AGOTADOR

El catalizador gastado obtenido de los ciclones contiene hidrógeno gaseoso rico en hidrocarburos, el cuál puede ser eliminado mediante el quemado de estos componentes teniendo las siguientes desventajas:

- 1.- El calor de combustión es tan alto como el de coque, resultando un sobrecalentamiento del regenerador.
- 2.- Se incrementa el consumo de aire.
- 3.- Componentes valiosos son perdidos en la combustión.

Por estas razones, los vapores de hidrocarburos son removidos del catalizador antes de entrar al paso de regeneración y esto se lleva a cabo agotando el catalizador gastado con vapor de agua. Un opcional flujo de vapor es obtenido tomando la eficiencia de el agotador alcanzando un valor razonable; que es en el rango de 1-3 Kg. de vapor de agua/ tonelada de catalizador (19).

El diseño del agotador asegura un flujo de catalizador en descenso a el regenerador y también permite bastante tiempo de residencia para un mejor agotado de los hidrocarburos.

IV.1.8 TUBO VERTICAL (STAND PIPE)

El flujo de catalizador libre de hidrocarburos pasa al regenerador a través del tubo vertical de conexión entre la zona de agotamiento y la zona de regeneración, los objetivos del tubo vertical son: controlar el nivel de la cama de catalizador en la zona de agotamiento y evitar el flujo de aire hacia la zona de regeneración(12).

El nivel de la cama y el flujo de catalizador a el regenerador es controlado por medio de una válvula localizada en el tubo vertical. Basado en las experiencias de operación. El Instituto Mexicano del Petróleo a adoptado el uso de válvulas deslizantes para este servicio, los problemas de mantenimiento y mal funcionamiento son evitados.

El diseño de tubo vertical incluye además entradas de vapor de agua para mantener un apropiado rango de flujo de catalizador y evitar taponamientos. Las variables principales que definen las dimensiones del tubo vertical son el rango de flujo de catalizador y la diferencia de presión entre el regenerador y el reactor.

El vapor requerido es determinado siguiendo algunos criterios aplicados a diseño de ciclones. Una aproximación simplificada para calcular el vapor necesario es inundar la fracción vacía con vapor.

IV.1.9 REGENERACION DEL CATALIZADOR

Durante el proceso de desintegración, los hidrocarburos pesados y el coque son depositados en la superficie del catalizador lo cual tiende a decrecer su actividad. Para recuperar la actividad del catalizador, las impurezas son eliminadas por medio de un proceso de combustión. El coque se presenta de tres diferentes fuentes:

- 1.- Coque catalítico, este es producido por la desintegración de los hidrocarburos.
- 2.- Coque residual, este está contenido en la carga de alimentación antes de ser procesada.
- 3.- El coque en el catalizador circulando, el cual consiste de hidrocarburos pesados con un punto de ebullición similar a las fracciones cíclicas pesadas. La cantidad de estos componentes depende de la eficiencia del agotamiento.

Para una planta dada el coque total es aproximadamente constante.

El regenerador es una cama fluidizada con una fase densa en la cual toma lugar principalmente la combustión primaria de hidrocarburos dirigida para producir CO. El monóxido de carbono es formado de la reacción de coque con aire. El aire además de proporcionar el oxígeno para la combustión, fluidiza el catalizador sólido(12).

El aire es alimentado también en medio de la cama para controlar la producción de CO₂, el cual mantiene una alta exotermicidad y la temperatura debe de estar por abajo del valor permitido por la resistencia térmica del catalizador.

IV.1.10 MODELO CINETICO DE LA COMBUSTION.

El modelo cinético propuesto por Setsuji Tone (20) ha sido adaptada para representar el comportamiento de la reacción de combustión. Considerando todas las reacciones posibles para producir CO, CO₂ y H₂O. La Fig. IV.3 muestra un esquema de las reacciones químicas propuestas y las expresiones de los rangos de la reacción. Los rangos de las reacciones CO y CO₂ pueden ser expresadas en términos del contenido de coque (Nc) y de la presión parcial del oxígeno (P_{O₂}), como sigue:

$$r_1 = K_1 Nc P_{O_2}$$

$$r_2 = K_2 Nc P_{O_2}$$

El rango de H₂O de formación puede ser obtenido en función del contenido de hidrógeno (Nh) y la presión parcial del oxígeno como se muestra:

$$r_3 = K_3 \text{ Nh } P_{O_2}$$

Las constantes cinéticas K₁, K₂ y K₃ son obtenidas de datos experimentales.

Cuando la combustión es completada hasta CO₂, puede ser considerado que la concentración de CO es despreciable y el modelo cinético puede ser simplificado a:

$$r_r = K_r C_r P_{O_2}$$

donde:

C_r = Es la fracción de coque en el catalizador regenerado.

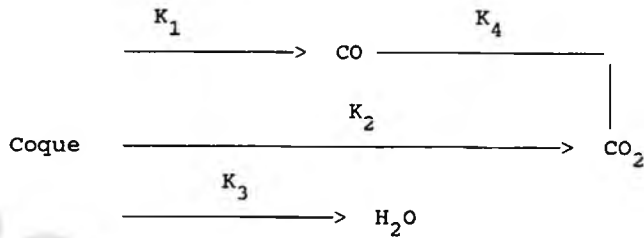
K_r = Es el rango de la reacción específica.

r_r = Es el rango del oxígeno que reacciona sobre la superficie del catalizador.

Pansing (12) sugiere que K_r es función principalmente del diámetro de la partícula y del rango de flujo de aire en el regenerador.

El análisis cinético final define el tiempo de residencia del catalizador en el regenerador el cuál nos proporciona el suficiente coque para la combustión y con esto la energía térmica requerida en el proceso de desintegración.

FIG. IV.3 MODELO CINETICO PARA LA SIMULACION
DE EL REGENERADOR



$$F \frac{dy_{CO}}{dw} = r_1 - r_4$$

$$F \frac{dy_{CO_2}}{dw} = r_2 + r_4$$

$$F \frac{dy_{H_2O}}{dw} = r_2$$

Donde: $\frac{dy_i}{dw}$ = Cambio de la concentración con respecto
a la masa del catalizador.

F = Flujo de aire

r_1, r_2, r_3, r_4 : Rango de reacción

IV.1.11 FLUIDIZACION DEL LECHO CATALITICO.

La regeneración depende fuertemente de una eficiente fluidización la cual proporciona una buena área de contacto entre el oxígeno y el coque. La fluidización es obtenida cuando un gas o vapor es aplicado a una partícula sólida y la fuerza aplicada es mayor que su peso. La mecánica de los fluidos de las partículas fluidizadas es compleja y no es bien conocida.

El regenerador presenta un régimen turbulento en su flujo y puede ser bien representado por el modelo de Kunni Levenspiel (12), el cual puede ser adaptado a esta tecnología, tomando del informe cinético y de los aspectos hidráulicos los términos: fracción vacío, relación velocidad/ velocidad superficial del gas, etc.

IV.1.12 DISTRIBUIDOR DE AIRE.

Una buena fluidización depende grandemente de un apropiado diseño del distribuidor de aire.

Es obtenida una buena distribución de aire con una adecuada aplicación de los conceptos de ingeniería. La localización de los orificios tiene que ser bien diseñada para permitir un flujo uniforme y una baja caída de presión. Por otra parte, la velocidad de aire tiene que ser grande para permitir una buena penetración y la formación de burbujas de aire.

La caída de presión total en el distribuidor es obtenida de la suma de las cuatro diferentes contribuciones que se muestran en seguida:

- 1) Caída de presión debido a la fracción en la tubería.
- 2) Caída de presión en el interior de la tubería.
- 3) Caída de presión en las ramificaciones.
- 4) Caída de presión por momentum.

El diseño del distribuidor involucra el cálculo de las caídas de presión por fricción y por momentum para cada parte y la distribución del flujo de aire.

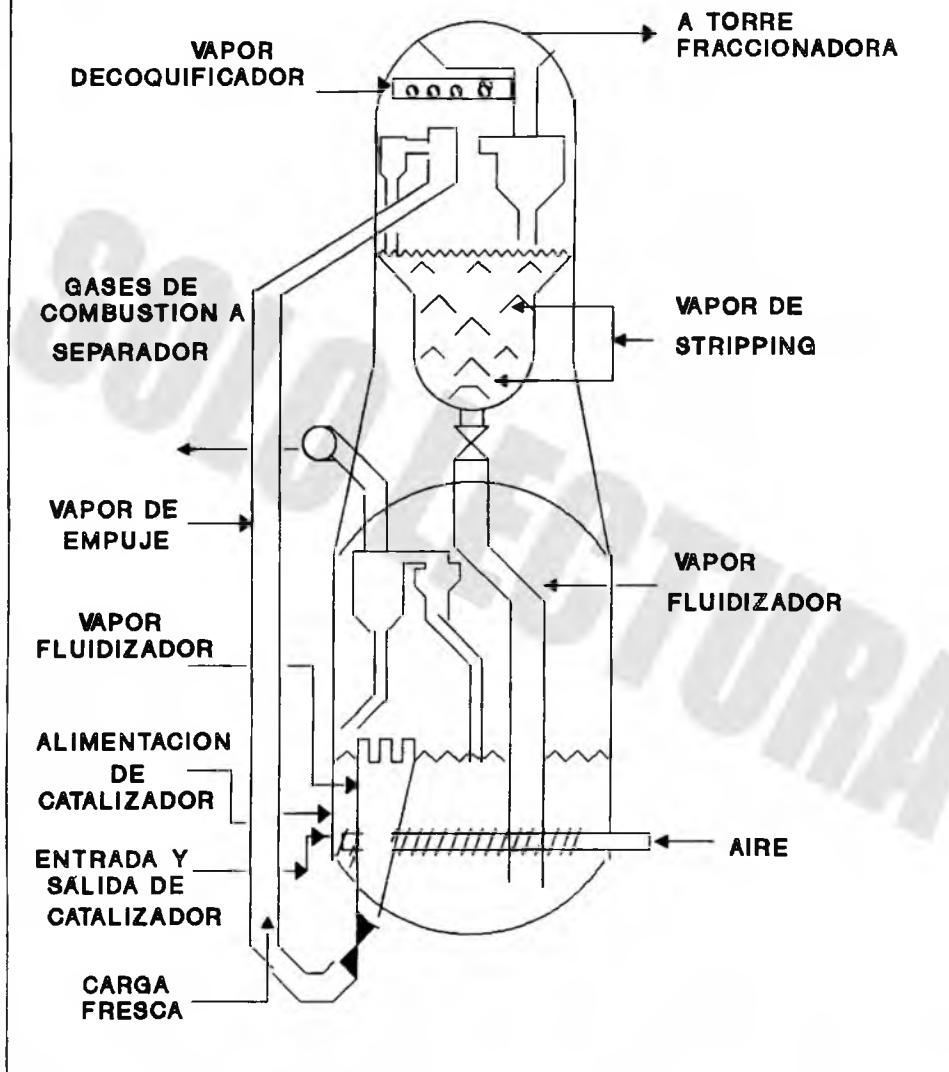
Un criterio aceptado considera una caída de presión total en el distribuidor de 10 - 15 % de la caída de presión en el lecho y un \pm 5 % de mal distribución del fluido (tolerancia)

IV.1.13 TECNOLOGIA CATAIMP.

Los modelos matemáticos y el criterio general expuesto en este documento fué tomado del informe elaborado por el IMP, el cual propone un sistema nuevo reactor/regenerador(12), el cual se muestra en la Fig. IV.4.

Las características del proceso CATAIMP fueron obtenidas de 35 años de experiencia en operación de plantas FCC por Petróleos Mexicanos (PEMEX) y a la experiencia del Instituto Mexicano del

FIG. IV.4 REACTOR/REGENERADOR
PROCESO CATAIMP



Petróleo en ingeniería básica e ingeniería de detalle de algunos de los procesos de refinación usados por la Industria Mexicana. Adicionalmente, los catalizadores zeolíticos están siendo desarrollados, formulados y continuamente procesados. El proceso cataimp tiene las siguientes ventajas generales:

- A) Cortos tiempos de residencia.
- B) Rápida separación catalizador-aceite inmediatamente después que la reacción de desintegración ha sido completa.
- C) Diseño térmico del regenerador, el cual evita sobrecalentamientos y puntos calientes del catalizador.
- D) Bajo contenido de carbón en el catalizador regenerado.
- E) Uso de válvulas deslizantes para controlar el flujo de catalizador.
- F) Sistema sobrepuesto del reactor/ regenerador.

La desintegración es efectuada en el riser en donde el aceite y el catalizador son contactados por medio de una transferencia neumática obteniendo cortos tiempos de residencia y una buena transferencia de calor.

La geometría del riser permite operar con tiempos de residencia cortos para obtener un mejor control de la reacción. De otra manera, la trayectoria del flujo no tiene cambios súbitos de dirección, lo cual disminuye la erosión del equipo y la atricción del catalizador.

El tiempo de reacción es controlado usando ciclones a la salida del riser, el cual separa al catalizador de los hidrocarburos, parando la reacción de desintegración.

Antes de que él catalizador entre al regenerador, es agotado con vapor para eliminar el aceite residual.

El regenerador tiene dos funciones principales:

- A) Reactivar el catalizador por medio de la combustión de el carbón.
- B) Suministrar la energía requerida por el calentamiento de la carga y el calor de la reacción de desintegración.

El regenerador CATAIMP fué diseñado para tener bajos niveles de exceso de aire y altos rangos de combustión para obtener un contenido bajo de carbón en el catalizador y una combustión total a CO_2 .

Tiene un distribuidor de aire especial diseñado con tres niveles de alimentación para evitar canales en la cama de catalizador.

La tabla IV.1 muestra los conceptos propuestos del proceso CATAIMP y la tabla IV.2 las condiciones típicas de operación, la conversión y la producción son mostrados en la tabla IV.3.

TABLA No. IV.1

Conceptos	Utilizados
1.- Arreglo tipo encimado.	
2.- La reacción se realiza en el riser.	
3.- La separación Gas-Sólido a la salida del riser por medio de ciclones para tener un buen control del tiempo de residencia.	
4.- Regeneracion de un paso.	
5.- Inyección de alimentación en diferentes puntos a través de el riser para obtener flexibilidad.	

TABLA No. IV.2

CONDICIONES DE OPERACION DEL SISTEMA
REACTOR / REGENERADOR

REACTOR

Temperatura ($^{\circ}$ F) 890 - 1000

Presión (Psig) 10 - 30

REGENERADOR

Temperatura ($^{\circ}$ F) 1250 - 1350

Presión (Psig) 15 - 35

Contenido de carbón en
el catalizador (% peso) 0.07

TABLA No. IV.3

PROCESO CATAIMP

Conversión Total (% Vol.)	67 - 70
Rendimientos	(% Vol.)
Gasolina (90 RON)	60
C ₄ ' ^S	14
C ₃ ' ^S	8
Aceite ciclico ligero	24
Aceite decantado	6
Coque	7
Gas DRY	3
H ₂ S	1

IV.2 SEGUNDA ALTERNATIVA :

P R O C E S O D E M E T I I I

Como se menciona anteriormente, la desintegración catalítica fluidizada es un medio altamente efectivo para procesar: crudos reducidos, y gasóleos ligeros y pesados. Esta efectividad se basa en mantener el rango de selectividad-actividad de los catalizadores de desintegración.

Fundamentandose en el concepto anterior, la compañía Atlantic Richfield's(22) desarrollo un catalizador para un proceso de desmetalización del cual se extendió su aplicación para el proceso de desintegración catalítica con lecho fluidizado, con lo cual, se abrió una nueva alternativa en materia de procesos capaces de operar con cargas de alimentación con alto contenido de impurezas (metales y compuestos de azufre)(23).

El proceso se conoce como DEMET III y es un tratamiento físico y químico de bajo costo, el cual elimina compuestos metálicos de los catalizadores de desintegración(21).

Esta alternativa se torna tentadora si se considera que últimamente la desintegración catalítica de residuos se ha visto limitado por el alto costo que representa controlar los metales y los compuestos de azufre que contaminan el catalizador, afectando su actividad y desviando la producción a la formación de coque y gas, reflejandose en el rendimiento del volumen total de líquido.

La forma apropiada para controlar el nivel de metales en el catalizador es adicionando catalizador fresco y desechando el catalizador contaminado. La adición de catalizador fresco, procesando cargas con alto contenido de metales y azufre, puede alcanzar niveles exorbitantes, afectando el costo por concepto de catalizador y, de esta forma, los procesos de desintegración catalítica en lecho fluidizado, se verán limitados a utilizar cargas de alimentación con bajo contenido de metales relativamente. lo dicho anteriormente no causa un efecto negativo y por el contrario ofrece una pauta para la solución del problema.

IV.2.1 ANTECEDENTES DEL PROCESO DEMET

En los años de 1960 la compañía Atlantic Richfield tuvo dos predecesores operando con dos diferentes procesos, provando comercialmente el catalizador de desmetalización. La compañía Atlantic Refining, operando con 40 ton.por día en la unidad MET X de la refinería de Filadelfia(22). El proceso empleaba una resina de intercambio ionico para eliminar metales del catalizador de FCC.

La compañía Sinclair Refining, operando con 10 ton.por día en una unidad DEMET en la refinería de Illinois(24,25). Esta operación fue efectiva empleando el catalizador de desmetalización y ganando muy poco contenido de metales en el catalizador utilizado.

Ambas unidades fueron operadas para control de metales operando con gasóleo y un catalizador del tipo amorfo. El gasóleo conteniendo de 1-3 ppm de metales el cual aporta en este tiempo un incentivo económico para la reducción del nivel de metales en el catalizador. Este incentivo fue fuertemente reducido con el advenimiento de los catalizadores de desintegración del tipo zeolítico. Los catalizadores zeolíticos tienen una alta actividad y mucho mejor selectividad, proporcionando un amplio rango de tolerancia al envenenamiento con metales(21).

Como resultado, ambos procesos fueron dados de baja. Ahora con el incremento de la presión para descubrir el camino económico para procesar crudo y residuos con alto contenido de azufre y metales, el interés en los procesos de desmetalización ha sido renovado.

Extensivos estudios en plantas piloto muestran que el proceso DEMET es aplicable a catalizadores zeolíticos procesando cargas de alimentación con muy altos contenidos de metales(21).

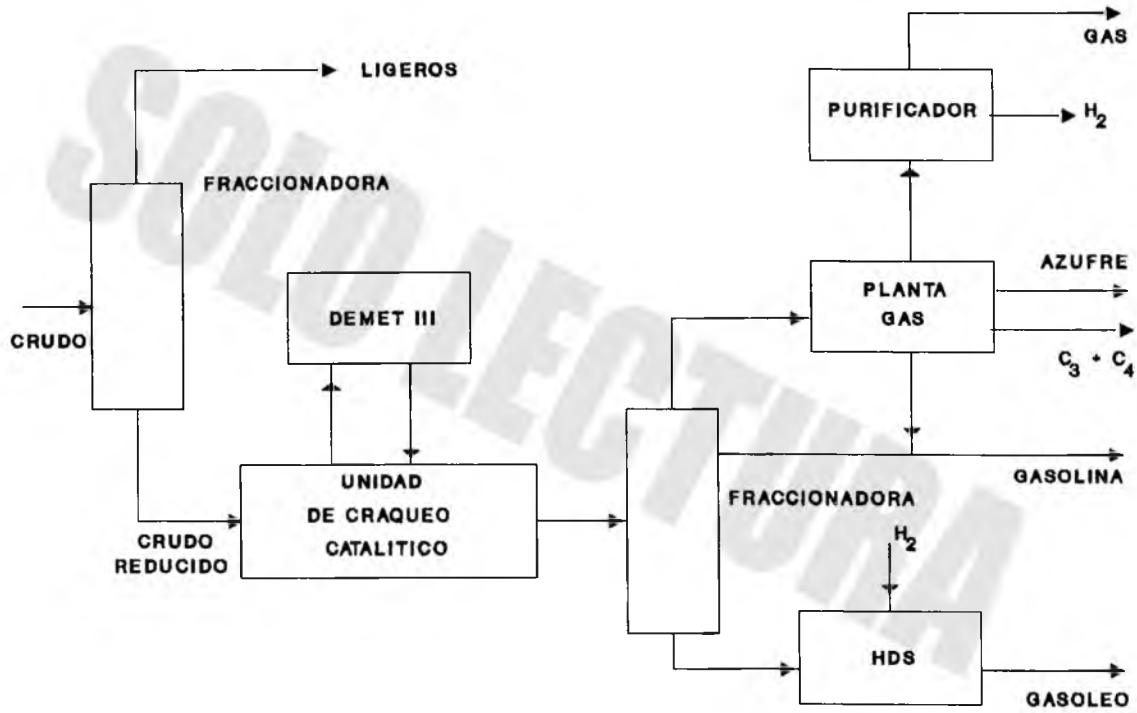
Inicialmente, este trabajo innovador fue concentrado en un proceso conocido como DEMET II. Este improvisado proceso es de mejores características que los procesos originales DEMET y DEMET X, y fue elaborado para ser aplicado para altos niveles de metales y catalizadores zeolíticos. El alto nivel de metales requiere la adición de tratamiento de desperdicios para recuperar los metales y prevenir que estos escapen en el agua de deshecho(22,25).

En el transcurso de este trabajo, fue hecha una cuidadosa revisión de los procesos químicos y las rutas alternativas. Este trabajo sirvió para desarrollar el proceso DEMET III el cual emplea los pasos del proceso DEMET II pero difiere en la desmetalización química básica. El proceso preferido tiene las siguientes ventajas con respecto al DEMET II(21,22):

- Procesos de baja severidad.
- Tratamiento simple de desechos.
- Recirculación total del agua.
- Bajo costo.

El sistema de tratamiento del proceso DEMET III se muestra en la figura IV.4(21).

FIG. IV.4 DIAGRAMA DE FLUJO FCC
UNIDAD DEMET III



El proceso consiste de las siguientes secciones:

SECCION	PROPOSITO
Pasos de pretatamiento	Activa los metales para eliminarlos.
Tratamiento químico	Reacción química para eliminar los metales.
Lavado	Separación física de los contaminantes del catalizador.
Tratamiento de deshechos	Recuperación de los metales de los efluentes de lavado, con recirculación del agua al sistema.

En los procesos DEMET II y DEMET III, los pasos de pretratamiento son similares. Hay , sin embargo, diferencias básicas en el tratamiento químico y en el lavado(21).

El tratamiento de deshechos del DEMET III, produce una mina suficientemente alta en contenido de metal para ser empleado en la recuperación de Vanadio(21).

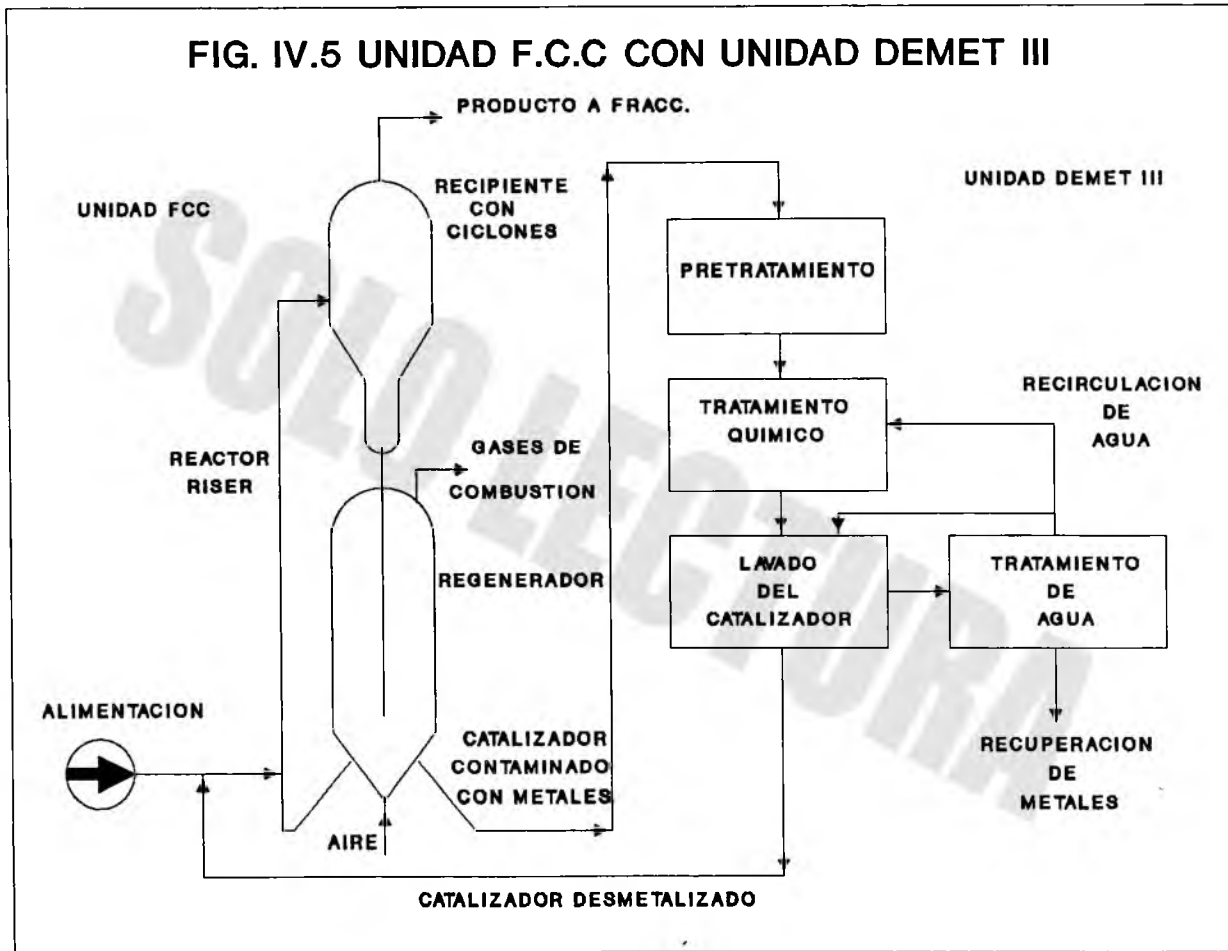
IV.2.2 DESCRIPCION DE CONCEPTOS DE FCC DEMET III PLUS.

La figura IV.5(21) muestra como FCC DEMET III Plus, puede ser aplicado a una desintegración de crudo reducido con alto contenido de metales dirigido a producir gasolina y productos con bajo contenido de azufre(23). El contenido de metal en el catalizador es controlado por el proceso DEMET III. Una corriente de catalizador es retirada continuamente del regenerador, y procesada en la unidad de desmetalización, y después es retornado a la unidad FCC. El catalizador fresco adicionado es el necesario para reponer las pérdidas por atricción del catalizador(21).

El coque producido en el reactor es quemado en el regenerador para proveer al proceso de calor. Normalmente en la desintegración del crudo reducido hay más calor que el requerido en el balance de calor de la unidad FCC. El exceso de calor es eliminado por la generación de vapor de alta presión en el serpentín de vapor localizado en el regenerador. Esta tecnología es establecida por Atlantic Richfield aplicada durante veinte años en unidades con capacidades de 65,000 bpd. Parte del vapor abastece los requerimientos de energía para las unidades de proceso en la refinería(22).

La desintegración en el riser puede ser empleada porque requiere de poco capital y posiblemente alguna ventaja de producción. Pero esta ventaja de producción por desintegración en el riser no es alcanzada cuando opera con un catalizador con alto contenido de metales.

FIG. IV.5 UNIDAD F.C.C CON UNIDAD DEMET III



El gas acumulado en el regenerador contiene bióxido de azufre, el cual requiere una gran área de almacenaje o una área para su tratamiento. La cantidad de bioxido de azufre acumulada esta en función del azufre presente en la carga de alimentación, del grado de conversión y del contenido de metales en el catalizador(23). La desintegración de un crudo reducido conteniendo 1.6% peso de azufre, típicamente produce una acumulación de gas conteniendo 2000ppm de bióxido de azufre(27).

Los procesos de desintegración catalítica manifiestan una importante conversión del azufre(23), en un rango del 40-70% dependiendo de la severidad de la desintegración. El azufre se transforma en ácido sulfhídrico en el reactor o en bióxido de azufre en el flujo de gas combustible sorprendentemente, el crudo sintético desintegrado operando a baja conversión es fundido para ser más fácilmente desulfurado de una carga virgen con el mismo nivel de azufre. Operando a alta conversión produce compuestos aromáticos, los cuales son más difíciles de desulfurar, pero es bajo el volumen producido. Algunas veces, la inversión en hidrosulfurización es modesta(23,26).

El gas producido, cuando se desintegra con catalizador contaminado con metal, comunmente tiene un alto contenido de hidrógeno lo que justifica unidades de hidrosulfurización(HDS) para su purificación(26).

RESUMIENDO:

La desintegración catalítica fluidizada combinada con un efectivo catalizador de desmetalización, proporciona un apropiado medio para transformar los fondos de una fraccionadora en productos útiles. El sistema puede ser orientado hacia la producción de gasolina, para combustóleo con bajo contenido de azufre ó para cargas de alimentación a plantas petroquímicas. El petróleo crudo con alto contenido de metales puede ser procesado fuera de recargos económicos indebidos, lo cual extiende grandemente el rango de aceites crudos que pueden ser empleados por refinerías(28).

El proceso DEMET III muestra que es un medio efectivo para controlar los metales en el catalizador zeolítico de desintegración en una unidad FCC. El costo de operación del proceso DEMET III es relativamente modesto y resulta más económico sí se recuperan los metales contenidos en el catalizador de desmetalización, resultando ser principalmente el Vanadio(25).

SOLO LECTURA

C O N C L U S I O N E S

Al término del presente trabajo y después de un estudio de las tecnologías de los procesos de desintegración catalítica en lecho fluidizado, se llegó a las siguientes conclusiones.

I.- Como parte de un desarrollo tecnológico avanzado y de crecimiento constante, este trabajo proporciona alternativas adecuadas a las necesidades actuales, de productividad y ecológicas.

II.- Las tecnologías propuestas se basan en las características de los modelos cinéticos y a la selectividad-actividad de los catalizadores de desintegración, sin restar crédito a las modificaciones del diseño mecánico del equipo de proceso.

III.- La tecnología en materia de desechos industriales tales como tratamiento de aguas residuales, procesamiento de residuos sólidos (basura, desechos químicos, chatarra, etc.), aunada a la tecnología de transformación química de hidrocarburos, dan alternativas que resuelven problemas y arrojan resultados satisfactorios, como son: En la primera alternativa se reducen las pérdidas de catalizador por el arreglo en paralelo de los ciclones que se encuentran localizados a la salida del riser, y en el regenerador se minimizan las emanaciones de contaminantes al medio ambiente. La segunda alternativa nos presenta la ventaja de eliminar los metales, evitando con esto, envenenamiento y desactivación del catalizador, obteniéndose un ingreso adicional por la recuperación de los metales de mayor valor comercial.

La combinación de ambas tecnologías en los ambitos ecológicos y productivos, está dirigida, a una productividad creciente, y por lo tanto, a una economía estable.

Como consecuencia de lo anterior se afirma que cambios tecnológicos en la unidades FCC se han dado en los catalizadores de desintegración , los cuales manifiestan un desarrollo constante desde su inicio hasta la actualidad. Concluyendo con la modificación y adaptación de estos catalizadores a la unidad de desintegración del tipo superpuesta.

También se dan modificaciones en el diseño mecánico del equipo de proceso, para obtener un control estable del proceso, y dar tiempo a las condiciones de operación de alcanzar su punto óptimo y sobre todo, para poder procesar una mayor carga de alimentación y por ende, un mayor volumen de producción.

IV.- Tomando en cuenta las características del tipo de petróleo crudo con el que se cuenta en México, hace que el proceso FCC sea importante dentro de una refinería, pues con él, es posible tener un máximo rendimiento de el crudo pesado, y con los diferentes catalizadores que existen hoy en día, es posible dirigir las reacciones hacia la obtención de los productos deseados. En este caso, a la máxima producción de gasolinas, debido a la gran demanda de la industria automotriz. Justificando así las investigaciones para dar paso a nuevas tecnologías.

V.- Los resultados más satisfactorios en el procesamiento de residuos pesados se dan en las unidades FCC combinadas con unidades auxiliares para el procesamiento de estos residuos, como son unidades de desmetalización, unidades de tratamiento de agua de desmetalización y torres fraccionadoras, las que al no contener en su carga de alimentación compuestos metálicos y de azufre, operan satisfactoriamente aumentando su eficiencia y reflejándose así en los costos de operación.

SOLO LECTURA

SOLO LECTURA

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Petroleum Refining Technology and Economics
James H. Gary, Glenn E. Handwerk
Reverte S.A. (1980)

- 2.- Petroleum Processing
R. J. Hengstebeck
Mc. Graw-Hill (1968)

- 3.- Advances in Petroleum Chemistry and Refining
J. J. Mcketta. ed.
Interscience Pub. (1962)

- 4.- Chemical Technology of Petroleum
W. A. Gruse and D.R. Stevens
Mc Graw-Hill (1960)

- 5.- Le Pétrole Refinage Et Génie Chimique
Pierre Wuithier
Publications De L'Institut Francais Du Pétrole

- 6.- Fundamentos de Catálisis Heterogenea
Gabriel Aguilar Ríos
I.M.P. (1988)

- 7.- Aspects of the Constitution of Mineral Oils
Van Nes (K) Et Van westen (H. A.)
Elsevier Publishing 1951

- 8.- Petroleum Chemistry Engineering
William and Abbott (1960)

- 9.- Petroleum Refinery Engineering
Nelson (W. L.)
Mc Graw-Hill (1972)

- 10.- New Jobs For FCC
C. L. Heller, W. L. Vermillon
Oil and Gas Journal (Nov.5 1973)

- 11.- Catalytic Processing in Petroleum Refining
Esber I. Shaheen
Pen Well Books (1983)

- 12.- Engineering Aspects of FCC Technology
E. Aguilar Rodríguez, A. González Ortíz, H. Huerta Balderas
R. del Rosal Díaz.
I.M.P. (Presentado a: American Institute of Chemical
Engineers 1989)

- 13.- Catalytic Processes and Proven Catalysts
C .L. Thomas
Academic Press (1970)

- 14.- Anon Fluid Catalytic Cracking With Molecular Sieve
Catalytic
Petro/Chem Eng. (Mayo 1969)

- 15.- Estudio Técnico Económico Para La selección de
Catalizadores En Unidades de Desintegración Catalítica
Tipo FCC
Fortunato Barrera Ribera (1987)
- 16.- Applications of the Kinetic Model for Catalytic Cracking
Voltz, S. E., Nace, D. M. and Weekman, W. V.
Ind. Eng. Chem. Process Des. and Develop (1971)
- 17.- A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking
Jacob, S. M. Gross, B.; Valta, S. E. y Weekman V. W. Jr.
AIChE Journal (Julio 1976)
- 18.- Reaction Kinetic Correlation Equation Predicts Fluid
Catalytic Cracking Coke Yields
Yen, C. Lewis and Ong, S. Andres
Oil and Gas Journal (Enero 1988)
- 19.- Balance de Calor la Clave para la Desintegración
Catalítica
Upsan, L. Et al
III Simposio Katalistiks de Desintegración Catalítica
Fluida (Amsterdam Mayo 1982)
- 20.- Kinetics of Oxidation of Coke on Silica-Alumina Catalysts
Tone, S.; Mivra, S. y Otake, T.
Bulletin of the Japan Petroleum Institute (Marzo 1956)

- 21.- Catalytic Cracking of High Metal Content Feedstocks
R. R. Edison, S. O. Siemssen, G. P. Masologites
National Petroleum Refiners Association (1986)
- 22.- Met-x Boosts Gasoline Output 12% per Unit of Coke at
Atlantic
R. J. Finneran, G. P. Middlebrooks, R. C. Hicks,
E. P. Bradley
Oil and Gas Journal (Agosto 1963)
- 23.- Production of Low Sulfur Synthetic Crude Oil
G. P. Masologites and L. H. Beckberger
Oil and Gas Journal (Nov. 1973)
- 24.- A New Technique for Improving Yields in FCC
R. A. Sanford, H. Erickson, E. H. Burk, Jr., E. C. Gossett,
S. L. Van Petten
API Meeting (Mayo 1962)
- 25.- Demet Improves FCC Yield
R. A. Sanford, H. Erickson, E. H. Burk, Jr., E. C. Gossett,
S. L. Van Petten
Oil and Gas Journal (Agosto 1962)
- 26.- ARCO Cracking to Produce Low Sulfur Synthetic Crude
G. P. Masologites and L. H. Beckberger, R. R: Edison
Presented at the Japan Petroleum Institute (Oct. 1973)

27.- Heavy Oil Cracking Boosts Distillates

J. R. Finneran, J. R. Murphy, E. L. Whittington
Oil and Gas Journal (Enero 1974)

28.- Laboratory Circulating Fluid Bed Unit for Evaluating Carbon
Effects on Cracking Catalyst Selectivity

S. J. Wachtel, L. A. Ballie, R. L. Foster, H. E. Jacobs
Div. of Petroleum Chemistry, American Chemical Society
(1971)

SOLO LECTURA